



HAL
open science

Évolution au cours du temps des propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires d'un puit géothermique basse énergie

Élodie Nauleau

► **To cite this version:**

Élodie Nauleau. Évolution au cours du temps des propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires d'un puit géothermique basse énergie. Autre. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : 2013PEST1132 . tel-00920098

HAL Id: tel-00920098

<https://theses.hal.science/tel-00920098>

Submitted on 17 Dec 2013

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.

UNIVERSITE PARIS-EST
ECOLE DOCTORALE SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS EST

Spécialité : Géotechnique

par

Elodie NAULEAU

Sujet de la thèse :

**Evolution au cours du temps des propriétés physiques et
mécaniques des matériaux cimentaires d'un puits
géothermique basse énergie.**

Thèse soutenue le 17 septembre 2013 devant le jury composé de :

Pascal BARRIER	Rapporteur
Christophe LANOS	Rapporteur
Vincent BARBIN	Président
Siavash GHABEZLOO	Examineur
Charles KREZIAK	Examineur
Jeanne-Sylvine GUEDON	Directrice de thèse

A mes parents, à ma sœur et à mon fiancé....

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements à ma directrice de thèse Mme Jeanne-Sylvine GUEDON pour sa confiance, sa disponibilité, ses précieux conseils et le suivi de ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. Siavash GHABEZLOO pour sa disponibilité, pour sa générosité scientifique et pour ses compétences qui m'ont été d'une grande aide. Je tiens également à remercier M. Charles KREZIAK, pour ses conseils avisés, son soutien et ses compétences techniques.

Je tiens à remercier les membres du jury M. Pascal BARBIER, M. Christophe LANOS de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs. Je remercie également M. Vincent BARBIN et Mme Véronique BAROGHEL-BOUNY d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Je tiens à remercier Mme Myriam DUC pour son aide, ses précieux conseils et pour ses nombreuses connaissances dans le domaine de la microstructure et de la diffraction au rayon X.

Je tiens également à remercier M. Francois MARTINEAU pour ses connaissances sur les techniques d'essais et pour son aide lors de la mise en place de la cellule de maturation.

Au sein de l'Ifsttar, je tiens à remercier M. Christophe CHEVALIER, M. Alain LE KOUBY et M. Sébastien BURLON, Mme Marion BOST pour leur aide et pour leurs conseils, Mlle Sonia FANELLI, M. Franck GUIRADO et Mme. Aurélie MALOULA pour m'avoir précieusement aidée durant la réalisation des essais en laboratoire et pour leurs conseils, d'avoir été à mon écoute et mis leur technicité et leur expérience au profit de mon travail. Je remercie également Mme Sahar HEMMATI, Mme Françoise DUDOUYT et M. Jean-Louis TACITA de s'être montrés présents et à l'écoute. Je souhaite remercier les responsables administratifs, Mme Agnès VAILHE, Mme Aurélie NOSLIER ainsi que Mme Mariam COULIBALY.

Un grand merci à Alexandre DEMAN du département MAT pour son aide, sa patience, sa technicité et ses connaissances de la porosimétrie au mercure.

Je tiens tout particulièrement à remercier Laurent PEIFFER du CETE de de l'Est pour son aide à la réalisation des essais, sa technicité et ses conseils pour la mesure de conductivité thermique.

Je remercie M. PINTO et M. HERBRICH du groupe CFG Services de m'avoir permis de participer à un chantier de géothermie basse énergie et d'échantillonner des coulis de ciment *in situ*, d'avoir pris le temps de répondre à toutes mes interrogations. Je les remercie pour leurs nombreuses connaissances dans le domaine de l'ingénierie de réservoir, pour les échanges et les discussions que nous avons pu avoir.

Mes remerciements vont également aux membres de l'opération géothermie pour nos échanges et discussions fructueux, tout particulièrement avec Mme Yasmina BOUSSAFIR, Mme Aurore BRACH, M. Pierre DELCOUR, Mme. Muriel GASC, M. Julien HABERT, Mme. Marguaret HERBAUX, M. Mathieu HERVE et enfin M. Anh-Minh TANG.

Je ne saurais passer sous silence l'appui constant de tous les autres doctorant(e)s qui n'ont cessé de m'encourager tout au long de ce travail et avec qui j'ai partagé de très bons moments : Antoine

Remerciements

GUIMOND-BARRETT, Jérôme CHRISTIN, Chi-Wei CHEN, Iman HAGHIGHI, Fabien SZYMKIEWICZ, Alice SAAD et Aurélie FAVIER.

Je ne pourrai finir ces remerciements sans penser à ma famille, mes merveilleux parents et ma sœur adorée dont le soutien et l'encouragement permanent ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Merci également à ma belle famille qui s'est toujours montrée présente, merci à mes beaux-parents, merci à mon adorable Mylène pour son soutien ainsi qu'à Marin.

Merci à Sixtine et Sébastien d'être venus me soutenir le jour J et à tous mes amis : Blandine Aurélie, Benjamin, Farah, Caroline, Maxime, Baptiste, Nicolas, Pierre, Ondine qui même à l'autre bout du monde on su être toujours présents.

Enfin, je tiens à remercier mon fiancé qui m'a accompagné pendant ces trois années de thèse, merci pour ta patience, ton soutien et ton amour.

Résumé

Tout au long d'un puits géothermique basse énergie (jusqu'à 2000 mètres de profondeur), du ciment est utilisé dans les espaces annulaires entre les tubages et les formations géologiques environnantes. Son rôle est de garantir l'étanchéité, la tenue mécanique des couches et la protection du tubage. La qualité et la tenue dans le temps de ces ciments sont importantes. Compte tenu du gradient géothermique, des circulations d'eau chargée en éléments chimiques au sein de l'aquifère et des fortes contraintes dues à la profondeur, l'hydratation du ciment est susceptible d'être influencée significativement. En effet, ces facteurs peuvent à long terme contribuer à une dégradation prématurée du puits.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets des conditions environnementales des puits géothermiques (la température, la pression et la présence de NaCl) sur les propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment ainsi que sur la microstructure.

Plusieurs coulis de ciment ont été échantillonnés sur un chantier géothermique en Ile de-France. Sur ce chantier, le coulis de ciment de classe G et le coulis de ciment allégé en bentonite ont été utilisés tout au long du puits.

Les pâtes de ciment durcies réalisées en laboratoire ont été étudiées en utilisant une méthodologie basée sur des mesures non destructives (vitesse du son, fréquence de résonance, perméabilité) et destructives (module de Young, résistance à la compression, conductivité thermique). Les propriétés thermiques et physico-mécaniques des pâtes de ciment durcies issues de ces mesures ont été couplées à des observations microstructurales par diffraction de rayon X, par microscopie électronique à balayage et par porosimétrie par intrusion de mercure.

Les résultats ont montré que les analyses microstructurales sont corrélables avec les propriétés physico-mécaniques et qu'elles sont de bons indicateurs de l'état de ces ciments dans les puits.

Ce travail de thèse propose une méthodologie de mesure fiable. En effet, les nombreux essais réalisés et leurs analyses ont permis de déterminer les relations qui permettent de prédire la résistance à la compression des pâtes de ciment d'un puits géothermique.

Enfin et quels que soient les paramètres environnementaux appliqués, des relations empiriques ont pu être proposées. Ces dernières, en reliant les résultats de méthodes non destructives avec ceux de méthodes destructives permettront de déterminer les propriétés des pâtes de ciment d'un puits géothermique sans passer par des essais destructifs.

Abstract

In low energy geothermal wells (up to 2000 meters deep), cement is used in the annular space, between the casing and surrounding geological formations. Its role is to ensure the zonal isolation, the mechanical strength of the layers and the protection of the casing. The quality and stability over time of these cements are important. Given the geothermal gradient, water circulations loaded in chemical elements in the aquifer and strong confining stresses due to the depth, cement hydration is likely to be significantly influenced. Indeed, these factors may in the long term contribute to premature degradation of the well.

The objective of this work is to examine the effects of environmental conditions of geothermal wells (temperature, pressure and concentration of NaCl) on the physical and mechanical properties of cement pastes and microstructural investigations.

Several grouts were sampled on a geothermal project in Ile de France. On this project, the class G cement grout and cement with bentonite grout were used throughout the well.

Hardened cement pastes prepared in the laboratory were studied using a methodology based on non-destructive (ultrasonic wave velocity, resonance frequency, permeability) and destructive measurements (Young's modulus, compressive strength, thermal conductivity). Thermal and physico-mechanical properties of hardened cement pastes from these measures were coupled with microstructural observations by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and mercury intrusion porosimetry.

The results showed that the microstructural analyses concur with the physico-mechanical properties and are good indicators of the state of the cement in the well.

This thesis proposes a reliable testing methodology. Indeed, many tests and analyses provide relationships that predict the compressive strength of cement pastes a geothermal well.

Finally, and irrespective of the environmental conditions applied, empirical relationships have been proposed. These link relations the results of non-destructive methods with those from destructive tests and can be used to determine the properties of cement pastes without carrying out destructive tests in geothermal wells.

Sommaire

CONTEXTE	10
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1 LA GEOTHERMIE BASSE ENERGIE	15
1.1 Introduction générale sur la production d'énergie	15
1.2 La géothermie	17
1.2.1 Définition	17
1.2.2 Les différents types de géothermie.....	17
1.3 Le bassin de Paris et ses aquifères d'eau chaude.....	18
1.3.1 Présentation générale du bassin de Paris.....	18
1.3.2 Histoire géologique	20
1.4 Hydrogéologie du bassin de Paris.....	22
1.4.1 Aquifères du bassin de Paris	22
1.4.2 Aquifère de l'Albien.....	24
1.4.3 Aquifère du Dogger.....	25
1.4.4 Conclusions intermédiaires sur les caractéristiques des deux aquifères principaux du bassin de Paris	26
1.5 Caractéristique d'un puits de forage géothermique	27
1.6 Forage Rotary.....	27
1.7 Technologie des casings et tubings.....	28
1.8 La cimentation	29
1.8.1 Le rôle de la cimentation dans les puits	29
1.8.2 Méthodes de cimentation	29
1.8.3 Typologie et mise en place des ciments	31
1.8.4 Contrôle de cimentation	32
1.9 Conclusions intermédiaires	33
2 LE CIMENT PORTLAND.....	34
2.1 Composition du ciment de Portland	35
2.1.1 Le clinker	35
2.1.2 Le gypse	36
2.2 Les additions minérales et adjuvants.....	36
2.3 Le ciment de classe G.....	36
2.4 Réaction d'hydratation	37
2.4.1 Le mécanisme de Le Chatelier.....	38
2.5 Les bilans réactionnels de l'hydratation d'un ciment Portland.....	38
2.5.1 L'hydratation des silicates	38
2.5.2 Les C-S-H	38
2.5.3 La portlandite	39
2.5.4 L'hydratation des aluminates de calcium hydratés	40
2.6 Interactions entre les différents constituants du ciment Portland	41
2.7 Le degré d'hydratation	43
2.8 Evolution de la porosité.....	43
2.8.1 Les bulles d'air.....	43
2.8.2 Les pores et réseaux capillaires	43
2.8.3 Pores des hydrates ou pores de gels	44
2.9 Etat de l'eau dans la matrice cimentaire.....	45
2.9.1 La perméabilité	46
2.10 Facteurs influençant l'hydratation du ciment.....	48
2.11 L'Influence de la température dans l'hydratation de la pâte de ciment.....	48
2.11.1 Effets de la température sur les hydrates et la microstructure	48
2.11.2 Effets de la température sur le comportement mécanique	51
2.12 Influence de la pression	51
2.12.1 Effets de la pression sur les hydrates et la porosité	51
2.12.2 Effets de la pression sur le comportement mécanique de la pâte de ciment.....	53
2.13 Pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires.....	53
2.13.1 Les chlorures	53
2.14 Bilan : Mécanismes d'attaque par les eaux salines	57
2.15 Facteurs influençant la fixation des Cl ⁻	57
3 CONCLUSIONS DU CHAPITRE	59

CHAPITRE II. PROGRAMME EXPERIMENTAL.....	60
1 DEMARCHE METHODOLOGIQUE.....	61
1.1 Chantier d'un puits géothermique.....	62
1.1.1 Présentation du site.....	62
1.1.2 Coupe Lithostratigraphique.....	62
1.1.3 Données physico-chimiques du réservoir du Dogger.....	64
1.1.4 Caractérisation du puits.....	64
1.1.5 Présentation des ciments prélevés sur site.....	65
1.1.6 Bilan.....	66
1.2 Ciments préparés en laboratoire.....	67
1.2.1 Formulation et désignation de ciment de classe G.....	67
1.2.2 Formulation et désignation du ciment allégé en bentonite.....	67
1.2.3 Fabrication des éprouvettes de pâte de ciment.....	68
1.2.4 Fabrication des moules calcaires simulant l'encaissant du puits géothermique.....	68
1.2.5 Coulage des échantillons.....	69
2 PRESENTATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	71
3 MISE AU POINT D'UNE CELLULE DE MATURATION DES EPROUVETTES DE COULIS DE CIMENT.....	73
3.1 Présentation générale.....	73
3.2 Principe de fonctionnement.....	74
4 MESURE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES.....	75
4.1 Fréquence de résonance, NF EN 14580 (2005).....	75
4.2 Vitesse du son, NF EN 14579 (2005).....	77
4.3 Résistance à la compression [NF P 94-420 (2000)] et module de Young [NF P 94-425 (2002)].....	78
5 ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES PATES DE CIMENT.....	79
5.1 Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM).....	79
5.2 La Diffraction des rayons X (DRX).....	81
5.3 Microscope électronique à Balayage (MEB).....	84
5.4 Mesure de la perméabilité.....	85
5.4.1 Généralités : Loi de Darcy.....	85
5.4.2 Méthodes par écoulement permanent (Steady state flow method).....	87
5.4.3 Méthode par écoulement transitoire (Pulse test ou impulsion par pression [Brace et al., 1968]).....	88
5.4.4 Présentation de l'appareillage.....	89
5.4.5 Formulation théorique.....	90
6 PROPRIETES THERMIQUES.....	93
6.1 Conductivité thermique.....	93
6.1.1 Descriptif de l'appareillage et principe de fonctionnement.....	96
6.1.2 Formulation théorique.....	97
6.1.3 Processus expérimental.....	99
6.1.4 Paramétrage de l'instrumentation des mesures et déroulement de l'expérience.....	100
6.1.5 Essais de caractérisation.....	102
7 CONCLUSIONS DU CHAPITRE.....	104
CHAPITRE III. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES PATES DE CIMENT DURCIES.....	105
1 ETUDE MICROSTRUCTURALE DES PATES DE CIMENT REALISEES AU LABORATOIRE.....	106
1.1 Minéralogie et caractérisation de la porosité de la pâte de ciment durcie de classe G.....	106
1.1.1 Etude de la minéralogie et des caractéristiques microstructurales du matériau de référence.....	106
1.1.2 Méthode d'analyse 'semi-quantitative' des phases minérales détectées dans les pâtes de ciment durcies.....	108
1.1.3 Effet de la température.....	109
1.1.4 Effet de la pression.....	113
1.1.5 Effet de la présence du NaCl dans le fluide environnant.....	119
1.1.6 Conclusions intermédiaires.....	126
2 MINERALOGIE ET CARACTERISATION DE LA POROSITE DE LA PATE DE CIMENT ALLEGEE EN BENTONITE.....	128
2.1 Etude des propriétés minéralogiques des montmorillonites.....	128
2.2 Etude de la minéralogie et des propriétés microstructurales du matériau de référence.....	130
2.2.1 Effet de la température.....	131
2.2.2 Effet de la pression.....	134
2.2.3 Effet de la présence de NaCl dans la solution environnante.....	137
2.2.4 Conclusions intermédiaires.....	142
3 COMPARAISON DES ANALYSES MICROSTRUCTURALES ISSUES DES PATES DE CIMENT DE CLASSE G ET ALLEGES EN BENTONITE.....	144
4 DIFFICULTES LIEES A L'OBSERVATION DE L'ARGILE DANS LA PATE DE CIMENT ALLEGEE EN BENTONITE.....	145

5	RESULTATS DES MESURES DE PERMEABILITE	152
5.1	Prise en compte des compressibilités du matériau	154
5.2	Comparaison des résultats expérimentaux avec la solution analytique	156
6	CONCLUSIONS DU CHAPITRE.....	158
CHAPITRE IV. PROPRIETES THERMIQUES, PHYSIQUES ET MECANIQUES DES PATES DE CIMENT DURCIES UTILISEES DANS UN PUITTS GEOTHERMIQUE.....		159
1	PROPRIETES THERMIQUES DES PATES DE CIMENT DURCIES DE CLASSE G ET ALLEGEES EN BENTONITE....	160
1.1	Propriétés thermiques de la pâte de ciment durcie	161
1.2	Evolution des propriétés thermiques en fonction de la température d’hydratation	161
1.2.1	Pâte de ciment de classe G	161
1.2.2	Pâte de ciment allégée en bentonite.....	163
1.3	Evolution des propriétés thermiques en fonction de la pression d’hydratation	164
1.3.1	Pâte de ciment de classe G	164
1.3.2	Pâte de Ciment allégée en bentonite.....	166
1.4	Evolution des propriétés thermiques en fonction de la présence de NaCl dans le fluide environnant.....	167
1.4.1	Pâte de ciment de classe G	167
1.4.2	Pâte de ciment allégée en bentonite.....	168
1.5	Conclusions intermédiaires	170
2	PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES PATES DE CIMENT UTILISEES DANS LES PUITTS GEOTHERMIQUES	172
2.1	Evolution des propriétés physico-mécaniques avec le temps d’hydratation.....	173
2.1.1	Ciments provenant du chantier	173
2.1.2	Vieillessement des ciments de classe G et de classe G allégé en bentonite provenant d’un chantier sous température pendant 1 an.....	175
2.2	Conclusions intermédiaires	178
2.3	Ciment provenant du laboratoire	179
2.4	Evolution des propriétés physico-mécaniques de la pâte de ciment durcie en fonction des paramètres environnementaux.....	181
2.4.1	Evolution en fonction de la température d’hydratation pour le ciment de classe G	181
2.4.2	Evolution en fonction de la pression d’hydratation.....	183
2.4.3	Evolution en fonction de la présence de NaCl dans le fluide environnant	185
2.5	Ciment de classe G allégé en bentonite.....	187
2.5.1	Evolution en fonction de la température d’hydratation.....	187
2.5.2	Evolution en fonction de la pression d’hydratation.....	190
2.5.3	Evolution en fonction de la présence de NaCl.....	192
2.6	Conclusions intermédiaires	194
2.7	Evolution de la résistance à la compression en fonction du temps d’hydratation	195
2.7.1	Prévision de la résistance mécanique pour des pâtes de ciment de classe G	195
2.7.2	Relations basées sur l’évolution de la résistance mécanique appliquées aux pâtes de ciment allégées ...	198
2.7.3	Applications des relations sur les éprouvettes provenant du chantier.....	200
2.8	Relations reliant le module de Young, la porosité au mercure, le module dynamique, la vitesse du son et la résistance à la compression des pâtes de ciment durcies issues d’un puits géothermique.....	201
2.8.1	Relations reliant le module d’élasticité et la vitesse du son à la résistance à la compression	202
2.8.2	Relations reliant la porosité totale au module dynamique, à la vitesse du son et à la résistance à la compression.....	205
3	CONCLUSIONS DU CHAPITRE	208
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....		209
REFERENCES.....		215
ANNEXES.....		234

Contexte

L'aquifère du Dogger est une ressource géothermique largement exploitée dans le bassin de Paris à des fins de forages de géothermie basse énergie (jusqu'à 2000 mètres de profondeur avec des températures pouvant aller jusqu'à 90°C). Il s'agit d'un aquifère riche en éléments dissous tels que l'H₂S ou le CO₂. Les conditions physico-chimiques de cet aquifère ont été à l'origine de nombreux problèmes d'exploitation dans le passé notamment liés à la corrosion du tubage. Le ciment est habituellement utilisé dans les espaces annulaires entre les tubages et les formations géologiques. Compte tenu des circulations d'eau chargée en éléments chimiques au sein de l'aquifère, du gradient géothermique ainsi que des fortes contraintes dues à la profondeur, l'hydratation du ciment est susceptible d'être influencée significativement et ses rôles principaux (garantir l'étanchéité, tenue mécanique des couches et protection du tubage) peuvent être réduits. Ceci, associé aux problèmes de corrosion du tubage, peut provoquer à long terme la dégradation prématurée du puits et les fluides issus du Dogger peuvent polluer les nappes environnantes notamment la nappe de l'Albien qui est une nappe protégée en cas de pénurie d'eau potable. De plus, une dégradation prématurée du puits peut entraîner des pertes de production importantes de ce dernier. Ainsi une étude poussée des propriétés physico-mécaniques et une analyse microstructurale du ciment soumis à des conditions environnementales représentatives des puits géothermiques est importante à réaliser.

Par ailleurs des diagraphies sont largement employées dans les puits afin de contrôler la cimentation en place. Ces mesures non destructives donnent des renseignements sur l'épaisseur de la gaine cimentaire et de ses propriétés physiques. En revanche, les propriétés mécaniques ou microstructurales (comme la porosité) des ciments en place nécessitant des mesures destructives sont difficiles à appréhender sans prélèvement *in situ*. Il n'existe pas encore à ce jour des relations permettant de relier les mesures non destructives aux mesures destructives. Le but de ce travail a été de mettre en relation les résultats de ces deux types de méthodes afin d'accéder à ces informations importantes sur l'état des ciments en place, comprendre les phénomènes et ainsi tenter de prévenir d'une dégradation éventuelle.

Introduction Générale

Depuis le commencement de l'ère industrielle, il existe une croissance exceptionnelle de la consommation d'énergies fossiles. La demande toujours en augmentation de ces énergies entraîne l'épuisement inévitable de certaines d'entre elles pouvant conduire à des répercussions sur l'économie mondiale d'ici 2040. De surcroît, les problématiques environnementales émanant de cette sur consommation entraînent la mise en place de nouvelles réglementations pour lutter contre le réchauffement climatique et plus largement contre leur effet néfaste.

Les énergies renouvelables sont considérées comme des énergies alternatives aux énergies fossiles. Parmi l'une d'elles, la géothermie est en plein essor depuis quelques années, notamment suite au Grenelle de l'Environnement (voté en 2007). Celui-ci fixe des objectifs ambitieux de développement des forages géothermiques de basse et très basse énergie qui sont à atteindre d'ici 2020. Entre 2006 et 2020, le nombre de foyers équipés de pompes à chaleur doit passer de 75 000 à 2 000 000. Cette croissance attendue du nombre d'installations géothermiques doit s'inscrire dans une logique de développement durable, visant à limiter l'impact des systèmes géothermiques sur l'environnement. L'état, par l'intermédiaire de ses instances régionales doit gérer un certain nombre de puits géothermiques. En liaison avec ces précautions environnementales, une nouvelle vision sur l'incidence potentielle de cette croissance de puits forés à vue le jour. Le code minier est ainsi en révision et il existe une position forte de l'état sur la problématique de la durabilité de la cimentation mise en place dans le puits. En effet, aucune étude rendue publique n'a pour l'instant répondu à la question suivante :

Quid de l'étanchéité des ciments mis en œuvre ?

C'est entre autres, pour répondre à cette question qu'une opération de recherche a été ouverte et financée par la DRI, comportant cinq axes :

- Un axe à vocation terminologique et généraliste ;
- Quatre axes « opérationnels » destinés à décliner différents objectifs (dimensionnement et impacts environnementaux, caractérisation des matériaux, relation systèmes géothermiques -infrastructures et enfin biologique).

Le présent travail de recherche s'inscrit dans l'axe concernant la caractérisation des matériaux cimentaires sous un aspect physico-mécanique, microstructural et thermique. En conséquence, plusieurs approches ont été retenues :

- Une approche appliquée reliant le chantier au laboratoire;
- Une approche innovante par la mise au point d'une cellule de maturation calée sur les paramètres environnementaux particuliers à un puits géothermique ;
- Une approche méthodologique visant à proposer un cadre de mesure fiable ;
- Une approche analytique par la mise en relation des résultats des mesures non destructives et destructives.

Enfin, peu de normes européennes sont actuellement opérationnelles, la démarche adoptée et les résultats issus de ce travail pourront servir à enclencher un processus normatif.

Ce présent travail s'intéresse donc aux matériaux cimentaires utilisés pour remplir l'espace annulaire entre le cuvelage et la formation géologique environnante aux puits géothermiques. Ces

ciments assurent un rôle de protection et de tenue mécanique du tubage ainsi qu'un rôle d'étanchéité. Compte tenu du gradient géothermique, des circulations d'eau chargée en éléments chimiques au sein même de l'aquifère et des fortes contraintes dues à la profondeur, l'hydratation du ciment est susceptible d'être influencée significativement. Ces sollicitations extérieures (variant qui plus est avec la profondeur) peuvent à long terme, contribuer à une dégradation prématurée du puits et engendrer un transfert de pollution vers les nappes d'eau et couches environnantes. L'analyse des performances de la gaine de ciment au cours de la vie d'un puits géothermique sous différents chargements mécaniques, hydriques et thermiques appliqués, nécessite une connaissance du comportement de ce matériau dans les conditions de puits. Ainsi, l'objectif général est d'étudier **les effets des conditions environnementales des puits géothermiques sur les propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment en passant par une étude microstructurale poussée.**

Pour répondre à cet objectif, ce présent document est organisé en quatre chapitres principaux.

Le premier chapitre est divisé en deux parties. La première partie est dédiée à une présentation des connaissances de la géothermie en France en général et notamment en Ile de France. Cette étude permet de connaître les spécificités des puits géothermiques dit de basse énergie, de faire un état de l'art des ouvrages géothermiques et de connaître les différents types de ciments utilisés dans les puits géothermiques ainsi que leur rôle et leur utilisation.

Cette étude est complétée par une bibliographie détaillée des aquifères du Dogger et de l'Albien, du Bassin de Paris.

Ceci donne lieu à une liste de paramètres environnementaux pouvant être impliqués dans la détérioration des ciments utilisés dans ces puits. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée au ciment Portland de façon générale et a pour objectif de présenter un état de connaissance du processus d'hydratation et l'effet des paramètres environnementaux (température, pression, présence de NaCl) sur la microstructure et le comportement mécanique de la pâte de ciment.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation du programme expérimental et des différentes méthodes de mesures utilisées. Il permet donc de présenter en détail les pâtes ciments préparées en laboratoire, celles issues du chantier, ainsi que les méthodes de mesures réalisées. Un descriptif de la cellule de maturation est également réalisé dans ce chapitre. Parmi la description des méthodes employées, et en raison des échanges thermiques au sein même du réservoir, avec les formations géologiques voisines et avec le ciment utilisé dans la réalisation du puits, une présentation de la mesure de conductivité thermique (principale propriété des échanges thermiques) est réalisée dans ce chapitre. Enfin, une description de la perméabilité est également étudiée pour mesurer l'étanchéité du ciment soumis à des contraintes extérieures.

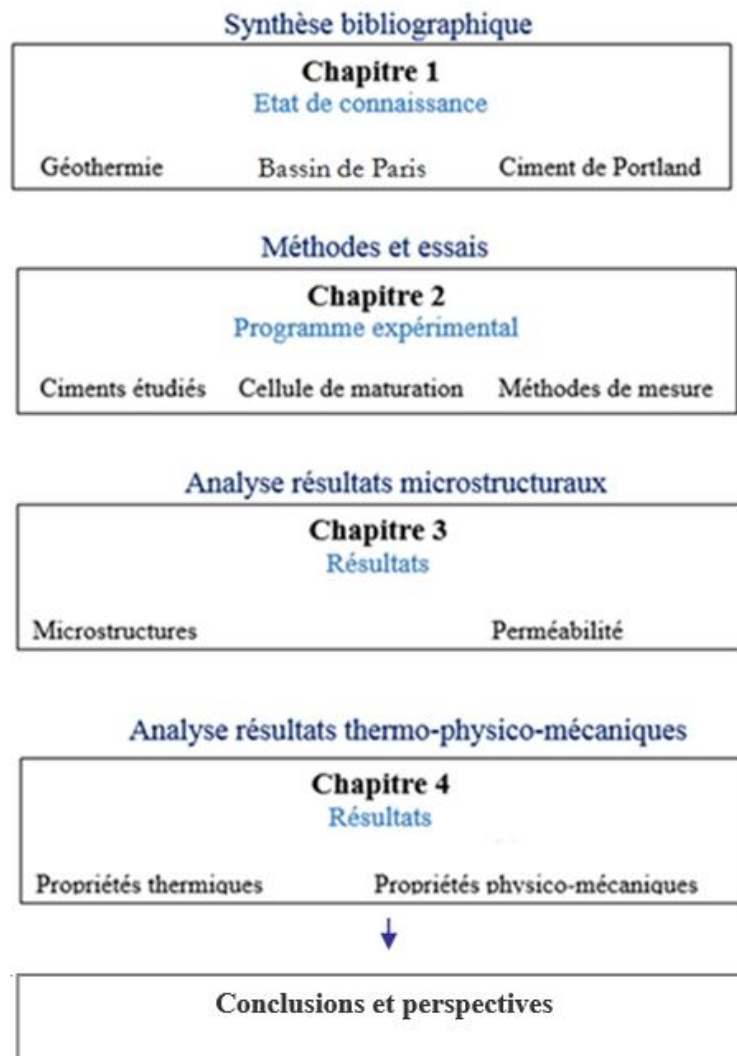
Le troisième chapitre est consacré aux résultats microstructuraux. Ce chapitre est dédié aux résultats et l'interprétation des mesures de diffraction aux rayons X, afin d'étudier les phases minérales en présence en fonction des différents paramètres environnementaux appliqués. Des mesures de porosimétrie par intrusion au mercure ainsi que des observations au microscope électronique à balayage (MEB) compètent ces résultats et permettent de comprendre l'effet des trois paramètres étudiés sur la porosité fine des pâtes de ciment durcies à 28 jours d'hydratation.

Enfin ce chapitre s'intéresse à la mesure de la perméabilité par une méthode transitoire, et présente une analyse numérique à l'aide de la méthode des différences finies.

Enfin, **le quatrième chapitre** est consacré aux résultats physiques, mécaniques et thermiques. Ce chapitre est également divisé en deux parties.

Une première partie est dédiée aux propriétés thermiques des pâtes de ciment préparées en laboratoire à 28 jours d'hydratation. Cette partie permettra de comprendre l'évolution ou non des propriétés thermiques en fonction des paramètres environnementaux appliqués au cours de l'hydratation des pâtes de ciment étudiées.

Une deuxième partie s'intéresse aux évolutions des propriétés physiques et mécaniques des différentes pâtes de ciment étudiées (chantier + laboratoire) en fonction des paramètres environnementaux appliqués. Cette partie est dédiée également à des relations corrélant les résultats issus de méthodes destructives et non destructives.



Chapitre I. Synthèse bibliographique

Ce chapitre vise à donner une définition générale de la géothermie utilisée en France et notamment dans le bassin de Paris où parmi les différents étages successifs le façonnant (cycles sédimentaires de plus de 240 millions d'années), le Dogger et l'Albien suscitent un intérêt particulier pour leur aquifère d'eau chaude. La description des différentes étapes d'un forage géothermique sera également détaillée ainsi que les différentes étapes de cimentation.

Aujourd'hui, dans le monde, 28 gigawatts (GW) thermiques et électriques proviennent de la géothermie dont 300 mégawatts (MW) pour la France [Chauveau, 2010]. La production mondiale de chaleur est estimée à 6 millions de tonnes d'équivalent pétrole (tep) et 70 pays utilisent cette énergie : les USA, la Chine et l'Islande en captent la moitié.

1 La géothermie basse énergie

1.1 Introduction générale sur la production d'énergie

La consommation d'énergie a augmenté d'environ 40% ces vingt dernières années (d'après l'IEA, [International Energy Agency](#)) et la demande reste toujours croissante alors que les ressources majoritairement exploitées comme les énergies fossiles sont épuisables et polluantes. D'après les données du BRGM et de l'ADEME l'épuisement inéluctable des ressources est attendu avant 2040 [[Castello et al., 2004](#)]. Les problématiques environnementales qui découlent de l'exploitation des énergies fossiles comme le gaz, le charbon ou le pétrole entraînent de nouvelles réglementations pour lutter contre le réchauffement climatique. Ainsi, d'ici 2050 les pays développés comme la France seront contraints de diviser par quatre leurs émissions de gaz à effet de serre, ce qui implique une diminution de l'usage des combustibles fossiles et par conséquent, la promotion d'autres formes d'énergie en particulier les énergies renouvelables. Le nucléaire, bien qu'il présente un impact quasi nul sur le réchauffement climatique, pour une grande quantité d'énergie produite, reste encore un vaste sujet de débat concernant la gestion des déchets radioactifs. Selon un rapport réalisé par l'EREC ([European Renewable Energy Council](#)), les énergies renouvelables pourraient fournir la moitié des besoins énergétiques de la planète en 2050 et il serait économiquement possible de réduire de près de 50% les émissions mondiales de CO₂ dans les 43 prochaines années. De plus, la réglementation thermique dans les constructions neuves utilisant des applications de basse énergie (chauffage des bâtiments) illustre bien l'apport des énergies renouvelables en particulier celui de la géothermie. Cette énergie est donc une solution pour la sauvegarde de l'environnement et l'indépendance énergétique de la France dans un contexte global de flambée des prix du pétrole et du réchauffement climatique.

En France, la région Ile de France présente la plus grande densité de puits géothermiques avec actuellement plusieurs centaines de puits forés. Pendant une quinzaine d'années (de 1970 à 1986) la France a connu une période de croissance de production grâce à de nombreuses études réalisées et avait une avance certaine sur l'Europe. La diminution du prix du pétrole après le choc pétrolier de 1979, ainsi que les problèmes techniques de corrosion et des installations ont ralenti cet élan. Aujourd'hui, les tensions internationales rendent les prix des énergies fossiles élevés et fluctuants et les préoccupations environnementales s'imposent d'avantage dans les grandes décisions politiques. La France s'est assignée à utiliser 23% d'énergies renouvelables d'ici à 2020 ce qui la contraint à multiplier par 6 sa production géothermique au cours de la prochaine décennie pour atteindre 2000 MW [[Chauveau, 2010](#)]. Bien que la France métropolitaine possède un potentiel géothermique basse énergie non négligeable, une infime partie est aujourd'hui exploitée. Les ressources les plus importantes sont localisées dans les deux grands bassins sédimentaires français : le bassin de Paris et le bassin aquitain (Figure I-1). Tous deux puisent l'eau chaude souterraine grâce à un gradient géothermique moyen de la France d'environ 4° C tous les 100 mètres. Le bassin aquitain présente des entités géologiques complexes pouvant atteindre 10000 mètres de profondeur (3000 mètres pour le bassin de Paris) qui rendent l'exploitation plus difficile.

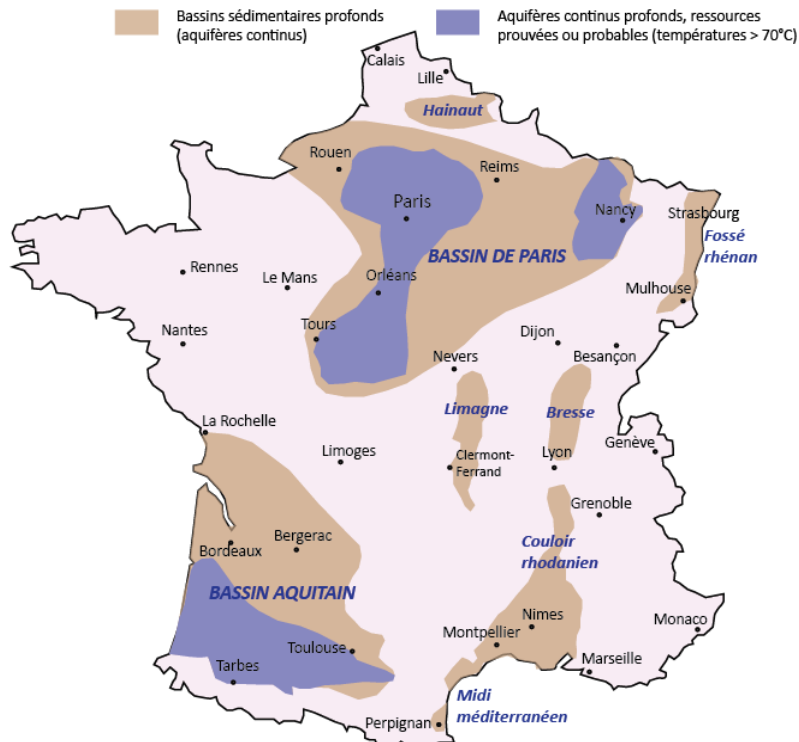


Figure I-1 : Cadre géologique des ressources géothermiques profondes en France (modifiée d'après [Castello et al., 2004](#))

Chaque nouveau projet fait l'objet d'études d'impact temporaire environnemental et le code minier est appliqué. La DRIEE (Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Energie) d'Ile-de-France et les DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) sont en charge des demandes de permis de forage ainsi que des autorisations d'ouverture de travaux de forage et du suivi des installations géothermiques existantes [[Chauveau, 2010](#)]. La géothermie occupe actuellement en France la troisième place des énergies renouvelables produites, derrière la biomasse et l'hydraulique, ce qui représente d'après l'IEA ([International Energy Agency](#)), 6% de la consommation d'énergie totale (Figure I-2). La nature géologique des terrains est un facteur primordial à l'installation d'équipements liés à l'utilisation de cette énergie. Depuis l'apparition de nouvelles technologies et de nouvelles méthodes d'exploitation (comme les pompes à chaleur), et de la filière sèche (solaire) la géothermie a énormément évolué et les problèmes antérieurs de la faible rentabilité ont disparu.

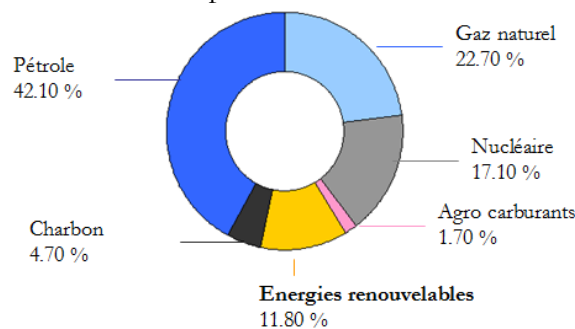


Figure I-2 : Bilan énergétique de la France en 2010 (source IEA)

Plusieurs appellations coexistent pour définir les différents types de géothermies en fonction de leurs caractéristiques géologiques, de leurs applications concrètes mais également selon le domaine d'expertise des entreprises qui les développent. C'est pour éviter ces confusions que la première partie de ce chapitre s'intéressera à la définition de la géothermie et aux trois différents types de géothermie utilisés pour différents usages. Le bassin de Paris et les aquifères qui le composent seront détaillés dans la suite du chapitre. Le choix s'est porté sur l'étude du bassin de Paris plutôt que celle du bassin aquitain car la majorité des puits (profonds) en France se trouve dans le bassin de Paris et que la gestion de la durabilité de ces puits pose question pour les services de l'état. Ce travail s'inscrit donc dans cette préoccupation d'évaluer l'état des ciments de ces puits et répondre à cette interrogation sur leur durabilité en proposant un cadre méthodologique de mesures qui sera détaillé dans le chapitre II.

1.2 La géothermie

1.2.1 Définition

Les énergies renouvelables sont issues de phénomènes naturels réguliers ou constants provoqués par le soleil, la lune et la terre. La géothermie est un mode de production d'énergie renouvelable, c'est-à-dire qu'elle est considérée comme inépuisable à l'échelle du temps humain. Une ressource géothermique peut être définie comme un réservoir profond à partir duquel la chaleur peut être exploitée de façon rentable (coût moins élevé en comparaison avec d'autres sources d'énergies conventionnelles telles que les combustibles fossiles) et utilisée pour générer une puissance électrique ou pour des applications industrielles, agricoles ou domestiques [Rummel et Kappelmeyer, 1993]. La chaleur issue de la géothermie peut être contenue dans la roche solide mais aussi dans les fluides qui remplissent les fractures et les espaces poreux de la roche réservoir. Les estimations des ressources géothermiques sont faites sur la base de données géologiques et géophysiques tels que :

- les mesures des profondeurs, des épaisseurs et de l'âge des aquifères géothermiques ;
- les propriétés géologiques des formations géologiques encaissantes réservoirs ;
- la salinité et la géochimie des fluides susceptibles d'être présents dans les aquifères ;
- la température, la porosité et la perméabilité des formations réservoirs.

Le principe consiste à extraire l'énergie thermique contenue dans le sol pour l'utiliser sous forme de chauffage ou pour la transformer en électricité. En comparaison aux autres énergies renouvelables (comme l'éolien, le solaire, la biomasse) les systèmes qui exploitent la géothermie présentent l'avantage de ne pas dépendre des conditions atmosphériques (soleil, pluie, vent) et d'avoir une durée de vie de plusieurs dizaines d'années [Harsh et Sukanta, 2007].

1.2.2 Les différents types de géothermie

Selon les ressources géologiques (nappes superficielles ou profondes, utilisation du sol) ainsi que le niveau de température, différents types de géothermie peuvent être distingués, auxquels correspondent différents usages (Figure I-3) [Castello et al., 2004].

- **La géothermie très basse énergie** : Cette géothermie exploite certains aquifères superficiels de 0 à 600 mètres de profondeur ou sols (systèmes fermés jusqu'à 200 mètres) dont la température est inférieure à 30°C. Elle est destinée au chauffage et au rafraîchissement des locaux par l'intermédiaire d'une pompe à chaleur.

- **La géothermie basse énergie** : Cette géothermie exploite certains aquifères profonds situés entre 1600 et 2000 mètres de profondeur et dont la température est comprise entre 30 et 150°C. Cette exploitation se fait soit par échange direct de chaleur, soit par l'intermédiaire d'une pompe à chaleur pour alimenter les réseaux de chaleur à des fins de chauffage urbain, industriel, thermalisme ou encore pour la balnéothérapie.
- **La géothermie moyenne et haute énergie** : Cette géothermie exploite la chaleur issue de roches fracturées en profondeur en moyenne à 250°C au-dessous de 2000 mètres de profondeur à des fins de production d'électricité.

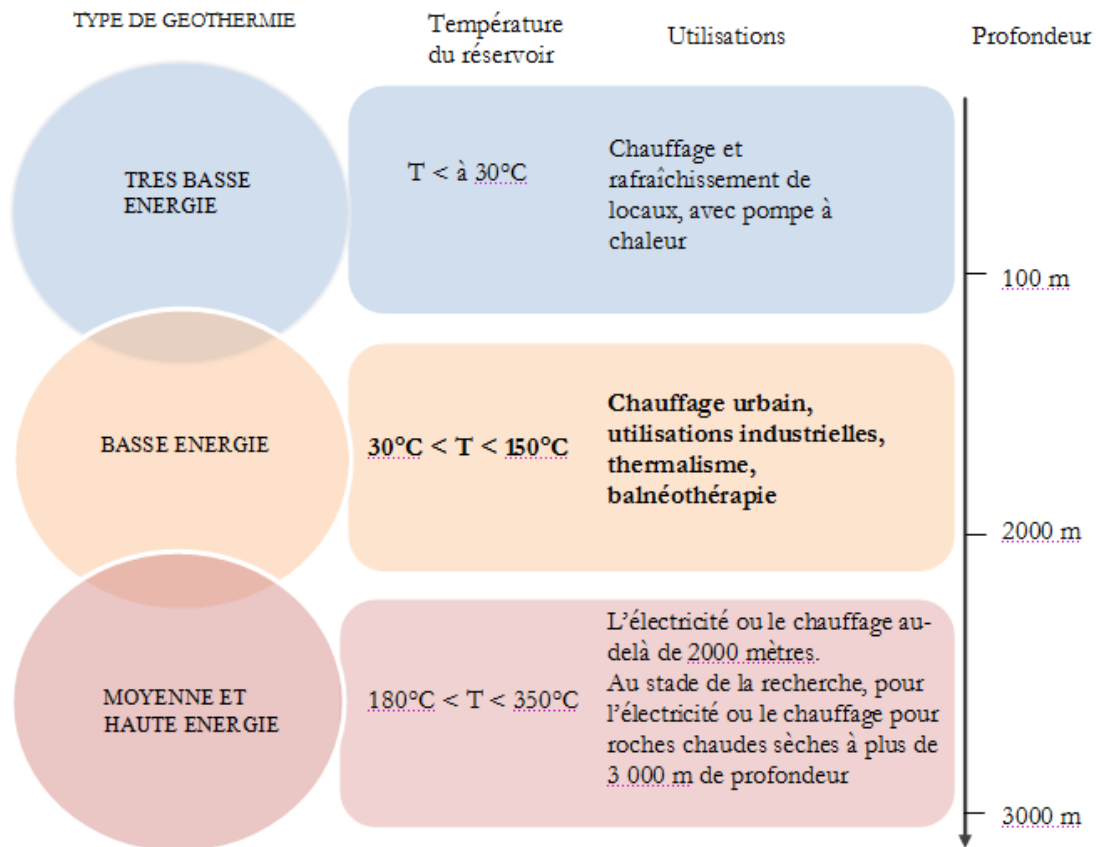


Figure I-3 : Schéma bilan des différentes conditions de température en fonction des différents types d'énergie, conditions d'utilisation

Il existe 34 centrales géothermiques en fonctionnement en France, 85 % d'entre elles alimentent les réseaux de chaleur d'Ile de France [Castello *et al.*, 2004]. Cette concentration importante dans une aire géographique et géologique réduite justifie notre intérêt pour le bassin de Paris dans ce travail. Une étude géologique de ce bassin sédimentaire et de ses différents aquifères est indispensable.

1.3 Le bassin de Paris et ses aquifères d'eau chaude

1.3.1 Présentation générale du bassin de Paris

Le bassin de Paris a une géométrie semi-circulaire d'une longueur d'environ 600 km, d'un rayon d'environ 390 km et d'une surface de 120 000 km² qui couvre la moitié nord de la France. Il s'agit d'un bassin sédimentaire extensif qui s'étend au bassin de Londres, à la mer du Nord, à la

Manche et sa marge atlantique (Figure I-4). C'est le produit d'une subsidence¹ qui a accumulé plus de 3000 mètres de sédiments et qui a évolué progressivement vers un bassin compressif [Lemoine, 1911 ; Soyer et Cailleux, 1960 ; Pomerol et Feugueur, 1974 ; Pomerol, 1978 ; Mégnien et Debrand-Passard, 1980 ; Guillocheau et al. 2000 ; Merle, 2008]. Les limites géographiques de cette unité structurale sont : ses limites ouest et sud-ouest sont le Massif Armoricain et le bassin aquitain par le seuil du Poitou, sa limite sud correspond aux contreforts du Massif Central, à l'est, sur l'Argonne, et au sud-est sur le graben de la Bresse par le seuil de Bourgogne et enfin au nord et au nord-est il s'appuie sur les collines de l'Artois et sur le Bassin Belge [Courel, 1973 ; De Wever et al., 2002 ; Jost, 2005].

Le bassin de Paris est constitué d'une accumulation de plusieurs couches géologiques affleurant en bandes parallèles et concentriques baissant régulièrement d'altitude vers le centre (auréoles périphériques du Trias, du Jurassique et du Crétacé) (Figure I-5) [Soyer, 1953]. Les altitudes sont généralement basses et comprises en moyenne entre 50 et 200 mètres (NGF). La structure générale du Bassin de Paris est déformée par des plissements anticlinaux (comme ceux de Mareuil, Vigny ou encore Roumois) et synclinaux (Ourcq, Thérain, Seine...) qui sont pour la plupart hérités de l'histoire hercynienne [Soyer et Cailleux, 1960 ; Pomerol, 1978 ; Guillocheau et al., 2000 ; Jost, 2005].

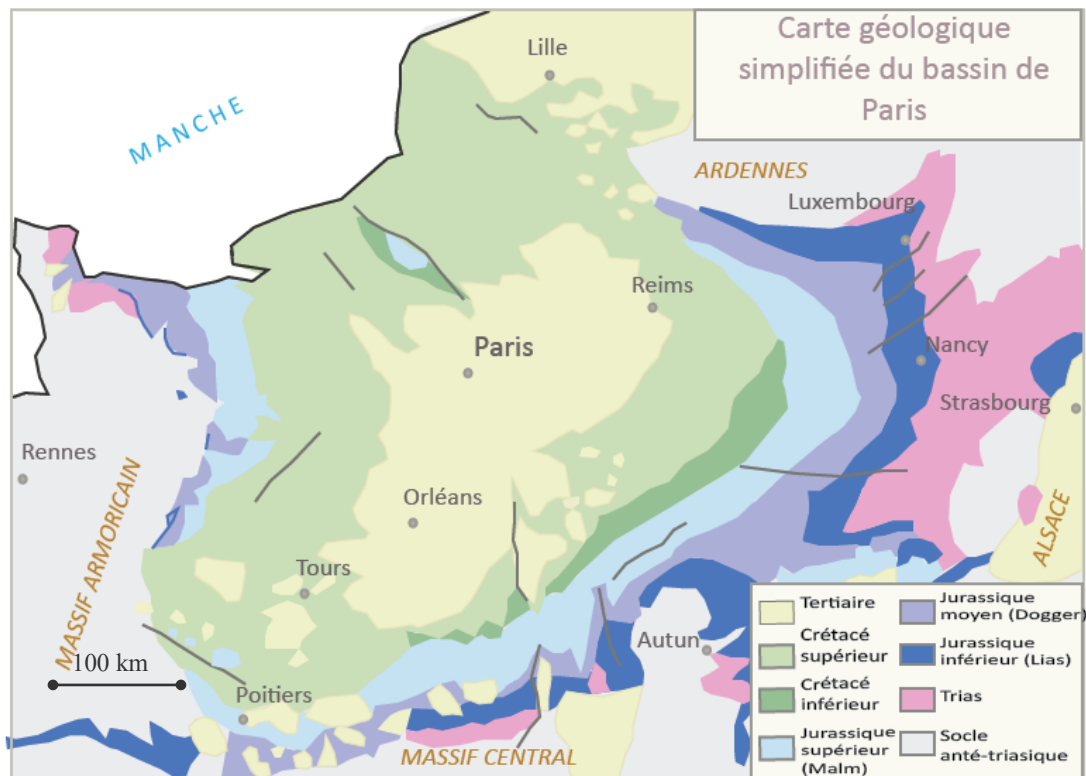


Figure I-4 : carte géologique simplifiée du bassin de Paris modifiée d'après Mégnien et Debrand-Passard (1980)

¹ Définition : Enfoncement progressif, régulier ou saccadé, pendant une assez longue période, au fond d'un bassin sédimentaire. Ce phénomène permet l'accumulation sur de fortes épaisseurs de sédiments [Foucault et Raoult, 2001]

1.3.2 Histoire géologique

Dans le cas de ce travail, l'intérêt principal de l'étude des terrains sédimentaires est de comprendre la formation des aquifères dans un environnement géologique donné, susceptible d'être utilisé pour une exploitation géothermique. Le bassin de Paris a subi plusieurs cycles sédimentaires d'au moins 240 Ma qui ont donné naissance aux formations des aquifères de l'Albien et surtout du Dogger très utilisés à des fins géothermiques. La Figure I-6 représente le log stratigraphique (représentation schématique de la succession des couches géologiques d'un terrain) du bassin de Paris où les nappes aquifères de l'Albien et du Dogger se sont formées.

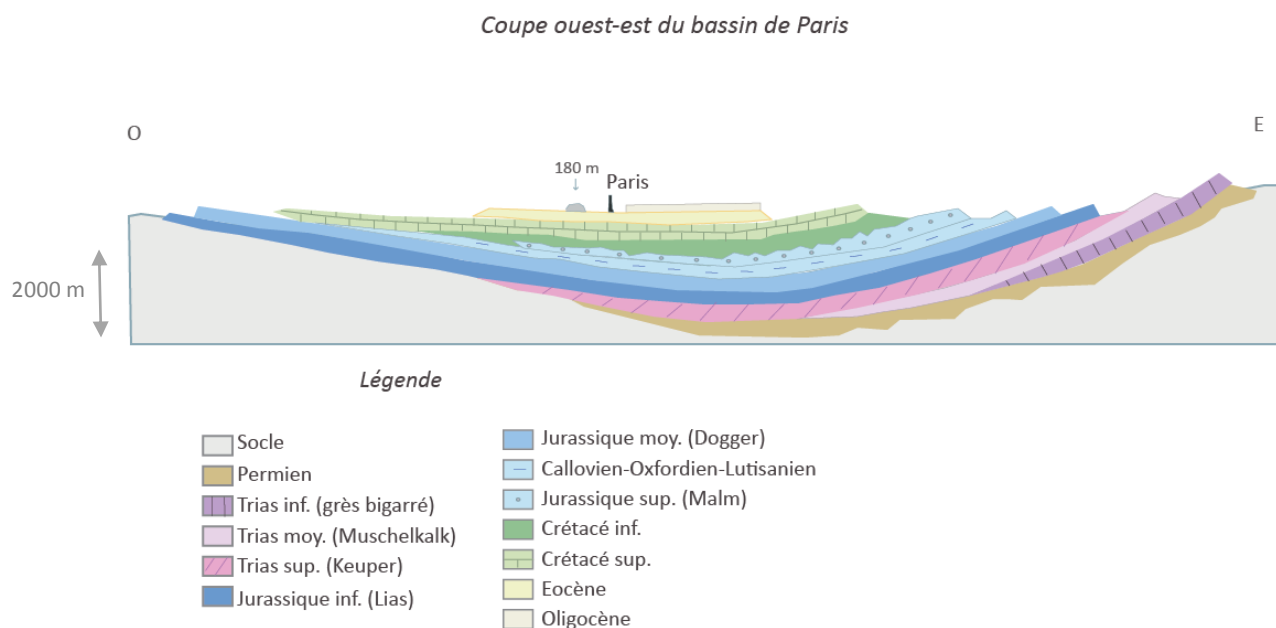


Figure I-5 : Coupe ouest est du bassin de Paris (modifiée d'après Cavalier et al., 1979)

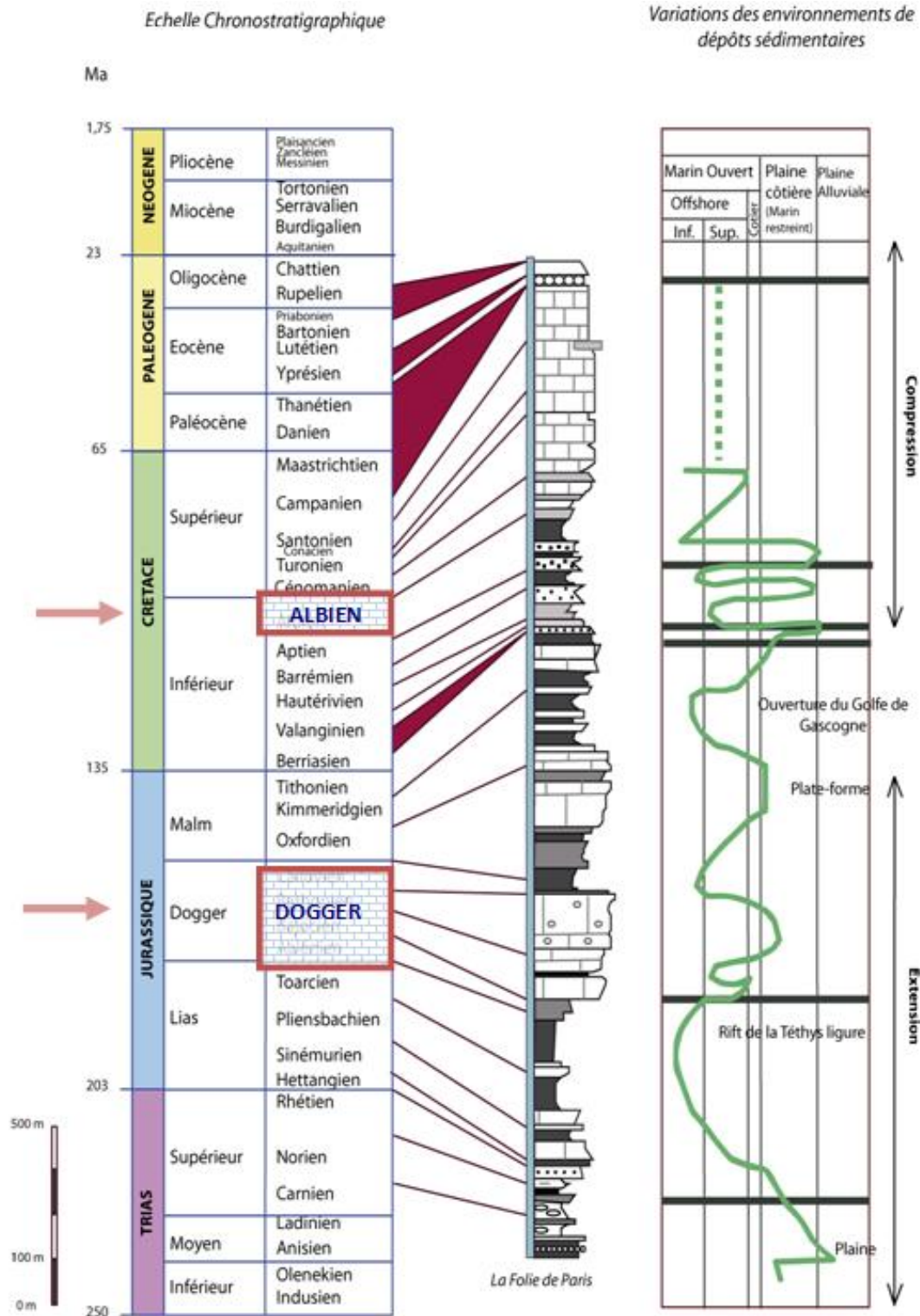


Figure I-6 : Log stratigraphique du bassin de Paris, au sondage La Folie de Paris (Brie). Les changements de milieu sédimentaire, corrélés aux variations eustatiques, correspondent également aux limites de cycles d'étages et de sous-systèmes (modifié D'après De Werner, 1978 ; Veizer et al, 1999)

Le Bassin de Paris, tout au long de sa formation a subi de nombreuses phases de transgressions et régressions marines ou lagunaires. Ces phases s'accompagnent de formations de dépôts sédimentaires de nature variée. Ainsi, au début de l'ère secondaire, au cours du Permo-Trias, du Jurassique et du Crétacé (Figure I-5, Figure I-6) un rejeu d'accidents hérités de l'orogénèse

hercynienne est observable. La sédimentation marine, engendrant des dépôts parfois **calcaire** (Dogger, Crétacé supérieur) parfois **sableux ou argileux** (Lias, Jurassique supérieur, Crétacé inférieur) s'est produite sur une plateforme soumise ensuite à des mouvements tectoniques [Fourmentraux et *al.*, 1959 ; Debelmas, 1974 ; Pomerol, 1978 ; Guillocheau, 1991 ; Jacquin, et *al.*, 1992]. Les dépôts du Dogger sont de nature calcaire, les dépôts de l'Albien sont de nature sableuse.

Plus tard, au Paléogène et Néogène, une longue série d'alternances de faciès, tantôt marins, tantôt continentaux, se disputent l'occupation de la province tertiaire où ils abandonnent des sédiments nombreux et variés. Au cours de Miocène et du Pliocène, le paroxysme Alpin engendre des cours d'eau issus du Massif Central. L'évolution structurale jointe aux apports continentaux expliquent le grand nombre de passages latéraux de faciès ² [Soyer, 1953 ; Cailleux, 1960 ; Soyer et Cailleux, 1960 ; Blondeau, 1965 ; Pomerol et *al.*, 1974 ; Cavalier, 1975 ; Debelmas, 1978].

Les différents cycles stratigraphiques montrent l'évolution des rapports entre domaine marin et domaine continental d'une part, l'évolution du relief terrestre d'autre part [De Wever et *al.*, 2002]. La genèse du bassin de Paris est résumée dans l'Annexe I.

1.4 Hydrogéologie du bassin de Paris

1.4.1 Aquifères du bassin de Paris

La structure en cuvette du bassin de Paris ainsi que les alternances des couches perméables (calcaires, sableuses) et imperméables (argileuses) en font un bassin riche en eaux souterraines où des nappes aquifères peuvent se former. **Un aquifère** est une formation hydrogéologique perméable permettant l'écoulement significatif d'une nappe d'eau souterraine ainsi que le captage de quantités d'eau suffisante. La couche géologique qui est en perpétuelle interaction avec l'eau souterraine est appelée la **couche réservoir**. Il s'agit d'une roche dont la porosité permet le stockage de l'eau et sa circulation (e.g un sable ou un calcaire limité par des couches imperméables argileuses). D'après le log stratigraphique (Figure I-6) les passages latéraux de faciès sont la conséquence de couches géologiques variées possédant des propriétés géochimiques qui leurs sont propres. La formation d'un aquifère et les propriétés chimiques le constituant, sont grandement influencés par la nature des couches, qu'elles soient imperméables (le toit ou le mur constituant l'aquifère) ou perméables dans lesquelles la presque totalité de la pluie efficace s'infiltré [Mégrien, 1970 ; Pomerol, 1974 ; Roux, 2006].

Au cours de l'infiltration, l'eau réagit avec les minéraux de la roche réservoir pendant son temps de séjour dans l'aquifère. Sa composition chimique et isotopique est alors modifiée sous les effets conjugués de la température et de la pression de l'aquifère ainsi que du rapport volumique eau/roche [Abou Akar, 1994 ; Castro, 1995].

Le bassin de Paris est constitué de plusieurs couches réservoirs cités du plus récent au plus ancien (énumération choisie dans le sens du forage et non dans le sens du dépôt) (Figure I-7) :

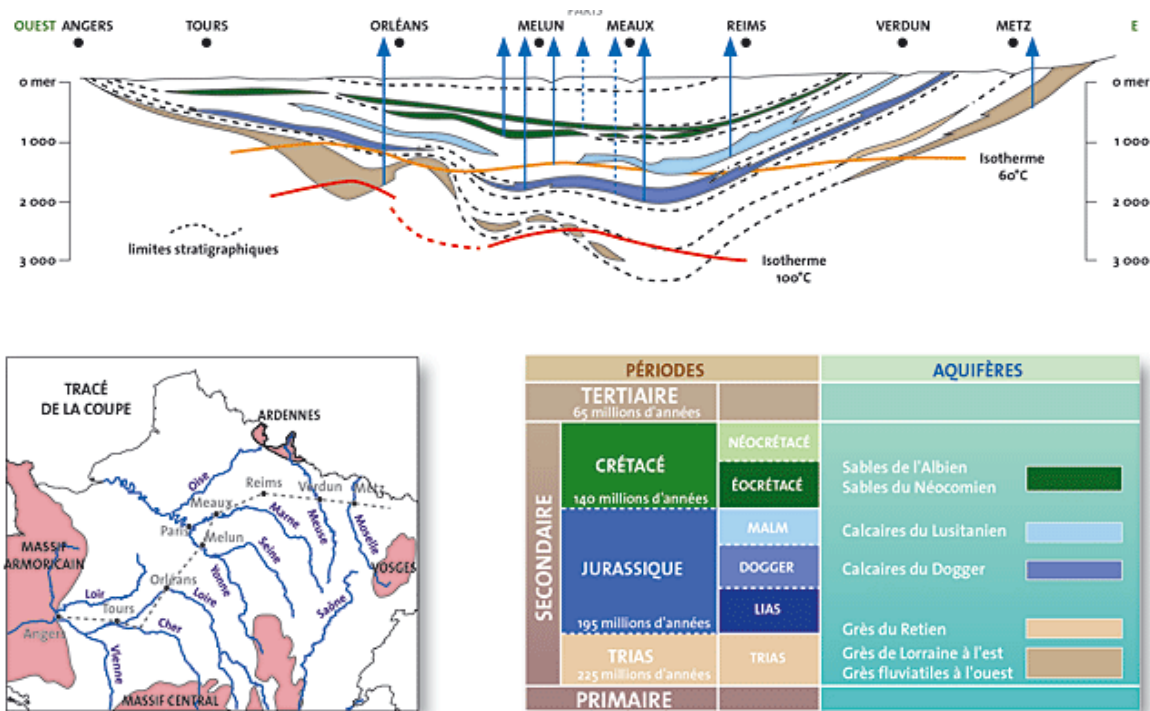
- La couche réservoir de la craie du Crétacé supérieur ;

² Transition d'une formation géologique à une autre pour deux formations sédimentaires de même âge.

- La couche réservoir des sables de l'Albien (Crétacé inférieur) ;
- La couche réservoir des calcaires du Lusitanien (Jurassique supérieur : Malm) possédant un aquifère peu exploité ;
- La couche réservoir des calcaires **du Dogger** (Jurassique moyen): aquifère le plus utilisé du bassin de Paris pour l'exploitation géothermique ;
- La couche réservoir des grès du Rhétien (Trias) ;

Parmi ces aquifères, ceux susceptibles de fournir un fluide géothermique à une température minimale de 30°C sont les sables de l'Albien, les calcaires du Lusitanien, les calcaires du Dogger et les grès du Trias [Rambaud et Kerjean, 1993]. Les calcaires du Lusitanien et les grès du Trias, bien que potentiellement intéressants en terme de température (60°C et >85°C) compte tenu de leur profondeur (1500 mètres et > 2000 mètres) restent peu connus à ce jour. L'aquifère de l'Albien (et Néocomien) est un aquifère protégé en cas de pénurie d'eau potable et son exploitation géothermique reste très limitée. L'aquifère du Dogger est une ressource largement exploitée en Île-de-France pour les besoins de la géothermie basse énergie mais aussi pétrolière. Cette ressource est donc mieux connue [Enay, 1980 ; Lopez et al., 2010] que les trois autres aquifères, qui représentent plutôt des ressources potentielles.

Notre étude se porte sur la géothermie basse énergie c'est-à-dire concernant des profondeurs allant jusqu'à 2000 mètres pour des températures comprises entre 20°C et 90°C. C'est pour cette raison qu'une étude bibliographique plus détaillée des aquifères de l'Albien et surtout celui du Dogger est nécessaire, dans le but de comprendre des propriétés environnementales pouvant interagir avec les matériaux utilisés dans les puits géothermiques comme le ciment.



Source : Brgm

Figure I-7 : Coupe des aquifères géologiques du bassin de Paris (Castello et al., 2004). Les flèches verticales bleues correspondent aux puits géothermiques les plus représentatifs pour chaque couche réservoir en Ile de France.

1.4.2 Aquifère de l'Albien

L'aquifère de l'Albien est présent sur une grande partie du bassin de Paris (plus de 80000 km²), mais c'est en même temps celui dont la dynamique est la plus difficile à appréhender [Lauverjat, 2006]. Le forage de Grenelle en 1841 a révélé une eau quasiment pure et a soulevé un vif intérêt. La quarantaine d'ouvrages (forages et puits) réalisés jusqu'en 1933 ont provoqué une baisse considérable des niveaux artésiens (passant de +126 m à +20 m) amenant la création d'un cône de dépression centré sur le nord de Paris débordant largement sur toute la région parisienne et conduisant à une mise sous surveillance par les décrets de 1935 et 1937, limitant le droit de forer au-dessous de 80 mètres [Raoult et al., 1998]. Pendant ces 30 dernières années, le service des Mines a limité les prélèvements à environ 18 millions de m³ par an ce qui rend cet aquifère difficile à étudier. La région parisienne comprend très peu d'opérations géothermiques implantées dans l'Albien à cause de sa protection. De plus, ces prélèvements s'effectuent sans réinjection d'eau pour préserver sa pureté.

1.4.2.1 Contexte géographique

L'aquifère de l'Albien se trouve jusqu'à 750 mètres de profondeur et s'étend sur une grande partie du bassin de Paris. Il apparaît en auréole autour de l'anticlinal de Bray et affleure à l'est sur la Meuse, la Haute-Marne et l'Aube, à l'ouest sur une ligne Lisieux-Blois [Roux, 2006].

1.4.2.2 Contexte Hydrogéologique

L'aquifère de l'Albien est constitué de trois réservoirs sableux d'extension géographique variable et anastomosés: les sables de Frécambault, les sables des Drillons et les sables Verts séparés par des couches imperméables (les argiles intercalaires de Tégulines et de l'Armance) [Raoult et al. 1997 et 1998, Vernoux, 1997, Bouet, 2000]. Le toit de l'aquifère est formé par la craie Cénomaniennne qui est séparée de l'Albien par les marnes de Brienne et les argiles du Gault constituant la couche imperméable tandis que les argiles plastiques et les marnes sableuses de l'Aptien forment le mur (Figure I-8) [Lauverjat, 1967 ; Mégrien, 1979 ; Roux, 2006]. L'épaisseur de l'Albien varie de 5 à 130 m atteignant 100 à 130 m aux affleurements du sud-est, d'environ 110 m sous Paris et diminue rapidement vers l'ouest. L'Albien se biseaute et devient argileux sous les niveaux crayeux en allant vers la Normandie, et son épaisseur est quasi-nulle selon un axe NW-SE allant de la Manche au Pays de Bray.

Crétacé supérieur	Cenomanien	Craie/Sable/Gaizes		
	Crétacé Inférieur	Albien	Marnes de Brienne	Sables de l'Albien, Sables de la Puisaye
			Argiles de Gault	
			Sables de Frécambault	
			Argiles Tégulines	
			Sables de Drillons	
			Sables de l'Armance	
Aptien	Complexes argilo-sableux	Sables vert s.s		

Figure I-8 : description litho-stratigraphique de l'Albien (d'après Vernoux, 1997)

1.4.2.3 Caractéristiques de l'aquifère de l'Albien

Sur l'ensemble du bassin, la profondeur de l'aquifère de l'Albien varie de 450 à 750 mètres. La température varie également selon les emplacements et la profondeur entre 18 °C et 30 °C, avec

une moyenne située aux alentours de 24 °C. La porosité totale du réservoir est comprise entre 18 et 30 % (mesurée sur des échantillons ou estimée à partir de microdiagraphie). D'après [Laujervat \(2006\)](#), la porosité efficace est probablement inférieure à 10% (les mesures in situ étant généralement très rares). La granulométrie des sables varie de 0,1 à 0,4 mm et sa perméabilité de 10^{-11} à 10^{-10} m². Le débit moyen est de 200 m³/h [[Hervé et Ignatiadis, 2007](#)]. Les eaux de l'Albien sont généralement faiblement minéralisées ; il s'agit d'une eau douce (dureté inférieure à 7°f à 10°C) issue d'un aquifère isolé des échanges avec la surface, et de ce fait, anaérobie et ferrugineuse ne contenant pas de matière organique. C'est une eau peu calcaire, faiblement minéralisée (0,3g/l < salinité totale < 0,6g/l). Elle présente localement des teneurs en fluor (F⁻), manganèse et potassium élevées et contient des éléments dissous tels que le Cl⁻, le F⁻ et le Na⁺. Cependant, d'après [Hervé et Ignatiadis \(2007\)](#), d'une façon générale, la concentration moyenne et même maximale en espèces dosées ne dépasse que très rarement celles tolérées dans l'eau potable ce qui en fait un aquifère stratégique en cas de pénurie d'eau potable. Ainsi l'Albien est un aquifère d'eau pure, intéressant pour son fort potentiel géothermique mais un aquifère protégé afin de prévenir des cas de pollution importante, notamment d'origine nucléaire.

1.4.3 Aquifère du Dogger.

Le calcaire du Dogger représente l'aquifère le plus important du bassin de Paris pour l'exploitation géothermique. Le premier puits puisant dans les eaux du Dogger a été foré en 1969 pour alimenter la centrale géothermique de Melun-l'Almont. Par la suite, 55 exploitations géothermiques ont été réalisées [[Abou Akar, 1994](#)] dont 110 forages ont été conçus en Ile de France. Certains puits ont connus des difficultés d'exploitation (corrosion, percement du tubage) car les eaux de l'aquifère présentent une salinité élevée et contiennent des gaz dissous, parmi lesquels l'hydroxyde sulfuré et le gaz carbonique. Ces conditions chimiques combinées à une température élevée (entre 47°C et 85°C) font que les eaux du Dogger sont impropres à la consommation et au rejet à la surface [[Ignatiadis et al., 1991](#)].

1.4.3.1 Contexte géographique

L'aquifère du Dogger, se trouve à une profondeur allant jusqu'à 2000 mètres sur une grande partie du bassin de Paris. Il s'étend de la Lorraine, jusqu'au Poitou. Sa limite nord est l'Ardenne, à l'ouest, il se trouve sur la limite NE-SE du Massif Armoricaïn, sa limite sud-est est le Massif Central. Il y a au minimum cinq niveaux aquifères qui communiquent entre eux.

1.4.3.2 Contexte Hydrogéologique

Le Dogger correspond à des dépôts du Jurassique moyen à dominante calcaire. Les marnes du Malm (Callovien inférieur) constituent le toit de l'aquifère, quant aux marnes du sommet du Lias (Toarcien), elles constituent le plancher de l'aquifère du Dogger [[Rojas et al., 1989](#)]. La géométrie et les caractéristiques de perméabilité de l'aquifère sont complexes. Schématiquement, la succession stratigraphique des calcaires du Bathonien (dans le Dogger) est la suivante, du haut vers le bas : l'ensemble du Comblanchien, l'ensemble oolithique, constitué de calcarénites à forte porosité, l'ensemble des alternances marno-calcaires dans lesquelles quelques niveaux producteurs peuvent être identifiés (Figure I-9). L'épaisseur de l'ensemble de la série est voisine de 400 mètres mais l'épaisseur des niveaux perméables ne dépasse pas 100 mètres entre la vallée de la Seine et la vallée de la Marne [[Rambaud et Kerjean, 1993](#)].

D'après les mesures de débit, de porosité et perméabilité effectuées sur la couche réservoir par Rojas *et al.*, (1989) il s'est avéré que les niveaux productifs de l'aquifère se situent principalement dans les calcarénites (ensemble oolithique dite « la grande oolithe blanche » qui, à elles seules fournissent plus de 50% du débit total obtenu dans les puits [contre 25% pour l'ensemble Comblanchien]).

Jurassique	Malm	Marnes
	Dogger	Ensemble Comblanchien
		Ensemble Oolithique
		Ensemble d'alternance marno-calcaire
Lias	Marnes	

Figure I-9 : description litho-stratigraphique du Dogger

1.4.3.3 Caractéristiques de l'aquifère du Dogger

Les débits d'exploitation du Dogger peuvent atteindre 300 m³/h, et la température du fluide varie entre 45°C et 85°C en fonction de la profondeur du réservoir (entre 1600 et 2000 mètres). D'après plusieurs auteurs, [Rojas *et al.*, 1989 ; Ignatiadis *et al.*, 1991 ; Abou Akar, 1994 ; Longin *et al.*, 1994] les eaux du Dogger ont une salinité équivalente à celle de l'eau de mer essentiellement constituée de chlorure de sodium (NaCl), mais aussi d'espèces majeures des métaux alcalins et alcalino-terreux (K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), des sulfates (SO₄²⁻) et des bicarbonates (HCO₃⁻). La minéralisation totale est de 6,5 à 35 g/l dont une grande partie est issue des ions chlorure (Cl⁻). Les eaux du Dogger contiennent des gaz dissous neutres (azote et méthane majoritairement) et acides (H₂S, CO₂). Ces deux derniers, et en particulier H₂S, sont agressifs vis-à-vis des tubages métalliques entraînant ainsi des phénomènes de corrosion-dépôts pouvant aller, selon le cas, jusqu'au percement ou colmatage de ces tubages. Par ailleurs ces eaux ont une concentration en sulfates comprise entre 300 et 1200 mg/l et 50 mg/l de sulfures [Ignatiadis *et al.*, 1991]. C'est une eau peu riche en nitrates (NO₃⁻) en phosphates (PO₄³⁻) et en agent de surface. A noter que les rapports des teneurs moyennes dans les eaux du Dogger sur les teneurs de l'eau potable sont maximaux pour Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, H₂S et les hydrocarbures dissous.

1.4.4 Conclusions intermédiaires sur les caractéristiques des deux aquifères principaux du bassin de Paris

Caractéristiques	Albien	Dogger
Profondeur	450 à 750 mètres	1600 à 2000 mètres
Température	18°C à 36°C	55°C à 85°C
Epaisseur moyenne	100 mètres	400 mètres
Epaisseur utile	30-50 mètres	100 mètres
Porosité couche réservoir	30%	16 à 25%
Perméabilité de l'aquifère	10 ⁻¹¹ à 10 ⁻¹⁰ m ²	10 ⁻¹² à 10 ⁻¹¹ m ²
Pression du réservoir	55 à 85 bars	173,5 bars
Pression aux différentes profondeurs	Environ 10 MPa	Environ 20 MPa
Débit d'eau	200 m ³ /h	100-300 m ³ /h
Salinité	< 1 g/l	5-37g/l
Caractéristiques chimiques Du fluide	Eau douce, non polluée, contenant par endroit des teneurs de fluor élevées.	H ₂ S, CO ₂ , ions Cl ⁻ , contenant par endroit une concentration en sulfate et sulfure élevée

1.5 Caractéristique d'un puits de forage géothermique

Un puits géothermique est un ouvrage permettant d'exploiter les ressources profondes en eau chaude. Afin d'exploiter la ressource géothermique du Dogger (eaux pouvant aller jusqu'à 85°C, fortement salées et corrosives), il est nécessaire de remonter ces fluides en surface, pour récupérer leur énergie dans des échangeurs, et de les réinjecter plus loin dans le réservoir afin de ne pas le refroidir au point de prélèvement : c'est le principe d'un doublet géothermique (un puits de production et un puits de réinjection). Lorsque les cas le nécessitent, des puits déviés sont parfois installés (Figure I-10). Les puits de production et d'injection sont alors placés sur une seule plateforme de forage. Le forage pour l'énergie géothermique est assez similaire au forage rotatif utilisé pour le pétrole et le gaz. Les principales différences sont dues aux températures élevées associées aux puits géothermiques, qui affectent le système de circulation et les procédures de cimentation. Le forage dit « rotary » est généralement utilisé pour la mise en place de ces puits (Figure I-11).

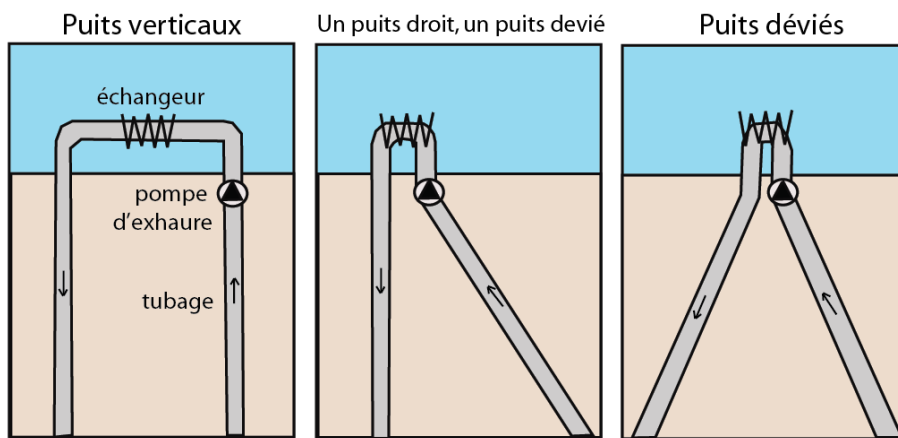


Figure I-10 : Représentation de doublets géothermiques (modifiée d'après [Castello et al., 2004](#))

1.6 Forage Rotary

Un puits est construit selon un programme comprenant plusieurs étapes successives de forage. La technique du **forage Rotary** consiste à détruire la roche sous l'effet du poids du tricône et de sa rotation. Le poids est assuré par un ensemble de tiges lourdes et creuses, assemblées en un train de tiges qui acheminent sous pression les boues de forage. Celles-ci refroidissent l'outil et assurent le déblaiement du trou (elles emportent les débris hors du trou de forage grâce au courant ascensionnel de ce fluide vers la surface). La boue est généralement constituée d'eau et de bentonite. Autour des parois du forage, des tubages en acier dont le diamètre décroît avec la profondeur sont descendus sous leur propre poids et du ciment est injecté pour remplir l'espace annulaire entre le tubage et la formation géologique environnante. Par la suite la tête de puits est montée (il s'agit d'un joint vissé en tête de la colonne à cimenter). L'opération finale consiste à descendre l'équipement de production (cette étape est appelée la complétion) [[Nguyen, 1993](#)].

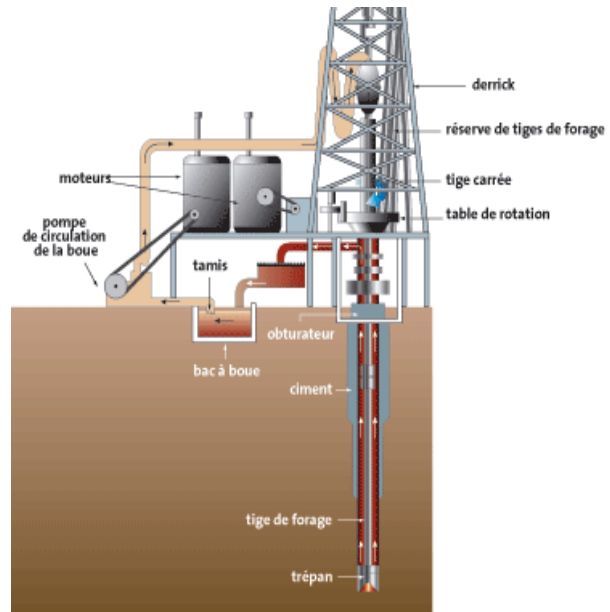


Figure I-11 : Photographie représentative d'un puits géothermique [Nauleau, 2013] ; Schémas représentatif d'un puits géothermique b) [Castello et al., 2004]

L'établissement du programme de forage et de tubage constitue une opération primordiale. En effet, il s'agit de choisir les caractéristiques de construction du puits, afin que ce dernier puisse atteindre son objectif dans les meilleures conditions économiques, tout en respectant un certain nombre de normes.

1.7 Technologie des casings et tubings

Une série de colonne de tubage est nécessaire pour créer un puits et pour la production de fluide de forage efficace où des étapes de cimentation doivent être effectuées. Les tubages ont plusieurs fonctions dont celle d'isoler le forage d'une éventuelle pollution extérieure (boue de forage, déblais, fluide *etc...*) dans lesquels du ciment est coulé pour permettre l'isolation et la consolidation des parois du puits de forage.

La conception du programme de la mise en place des colonnes de tubage doit tenir compte de la profondeur, des dimensions du trou de forage, de la boue injectée ainsi que les colonnes formées sous pression, la nature des formations géologiques et enfin les objectifs de forage [Lubinski, 1951 ; Matsuo, 1973 ; Bowman et Sherer, 1988].

Les tubages (casing ou tubing) sont normalisés par l'*American Petroleum Institute* (API). Ils sont caractérisés, entre autres, par les différentes géométries du corps du tube et du manchon de raccordement ainsi que par les différentes nuances d'acier.

Par ailleurs, on distingue :

- les casings (tubage de gros diamètre) qui sont généralement utilisés en début de forage
- les tubings (tubage de plus petit diamètre) qui sont utilisés en fin de forage.

Afin d'éviter des problèmes d'écroulement ou de rétrécissement des puits, certaines couches géologiques peu consolidées ou peu compactées nécessitent la mise en place de plusieurs tubages emboîtés. De plus, les changements successifs de la nature des formations dans le bassin de Paris et de la pression hydrostatique des roches peuvent imposer la mise en place de tubage intermédiaire. Les différents tubages permettent donc d'isoler les couches qui le nécessitent par

l'intermédiaire d'une gaine de ciment. Généralement les tubings ne sont pas cimentés (contrairement au casing), car il s'agit de colonnes provisoires et amovibles. Ils sont cimentés pour des volumes de coulis complémentaires si la formation le nécessite (comme le cas du Dogger).

1.8 La cimentation

Dans la suite de cette étude nous utiliserons les termes suivant :

- Ciment : poudre de ciment à l'état « brut » (non mélangée avec de l'eau) ;
- Coulis de ciment : état liquide (mélange eau + poudre de ciment + adjuvants) ;
- Pâte de ciment : Etat solide (coulis de ciment ayant fait sa prise).

1.8.1 Le rôle de la cimentation dans les puits

La cimentation est une étape essentielle de la construction des puits géothermiques et elle sert à :

- Protéger (e.g contre la corrosion) et soutenir le tubage (e.g éviter tout déplacement durant la phase de réalisation de forage);
- assurer la tenue mécanique du tubage ;
- rétablir les échantés : en empêchant les échanges de fluide à travers l'espace annulaire et avec l'extérieur du tubage ;
- stopper le mouvement du fluide dans les formations régulières ou fracturé ;
- boucher une partie abandonnée du puits.

Du fait de ces nombreux rôles, la qualité des ciments utilisés dans le forage va influencer directement la pérennité des ouvrages et la sécurité de l'environnement des puits. Dans le bassin de Paris, des ciments de densités différentes sont utilisés en réponse à la pression hydrostatique des couches géologiques rencontrées ; schématiquement la densité du ciment à utiliser doit augmenter avec la profondeur (par exemple de 1.2 vers la surface et 1.9 à 2000 mètres de profondeur). La pression de fracturation des formations est ainsi évaluée avant chaque étape de cimentation au moyen d'un test de pression spécifique (appelé le LOT-leakoff test). Par ailleurs, certaines couches peuvent subir une double cimentation (pour la protection de la nappe environnante). C'est notamment le cas de l'aquifère protégé de l'Albien. Dans ce cas, deux ciments de densités différentes sont employés. Lorsque le forage se situe aux profondeurs du Dogger, une double cimentation est nécessaire pour éviter une éventuelle pollution des nappes et des couches supérieures. Généralement, une pâte de ciment de classe G et une pâte de ciment de classe G mélangée à de la bentonite (dit « pâte de ciment allégée ») sont utilisées successivement.

1.8.2 Méthodes de cimentation

Après la réalisation d'un trou primaire à l'aide d'un outil rotatif (forage Rotary). Un ensemble de tige transporte sous pression les boues de forage (mélange d'eau et de bentonite) emportant les débris vers la surface grâce au courant ascensionnel (Figure I-12.2) . Des tubages en acier dont le diamètre décroît avec la profondeur sont ensuite descendus dans le trou de forage. Intervient ensuite la phase de cimentation : la cimentation primaire est la plus généralement utilisée. La mise en place du ciment consiste à remplacer la boue de forage par un ciment gâché avec de l'eau avec un rapport eau/ciment défini. Le ciment est généralement malaxé en surface de façon continue sous pression où la densité est contrôlée en permanence. Il est ensuite repris par des

pompes à pistons haute pression. Le coulis est injecté du bas vers le haut puis de nouveau à travers l'espace annulaire (Figure I-12.3). La densité du coulis employé est calculée en fonction des pressions hydrostatique et lithostatique des formations géologiques environnantes. Afin d'éviter l'endommagement du matériel de pompage, il est nécessaire que le coulis reste à l'état liquide pendant plusieurs heures. A noter que le forage se fait en plusieurs étapes (cimentation étagée), habituellement trois pour un forage dans le bassin de Paris au Dogger. Une fois durcie, la pâte de ciment sert à empêcher les fluides de percoler d'une formation géologique à une autre (Figure I-12.4). Par la suite, la pâte de ciment durcie est forcée pour réaliser un nouveau trou de forage (Figure I-12.5) en utilisant des tubages de diamètre plus petits afin d'atteindre une nouvelle profondeur souhaitée. Lorsqu'un aquifère est traversé ou lorsque la nature de terrain le permet, un bouchon de forage est utilisé. Un accoup de pression perce le bouchon inférieur pour laisser circuler le coulis à travers le sabot pour remonter dans l'annulaire. Le coulis chasse directement la boue en place et nettoie à la fois les parois du trou de forage et l'extérieur du tubage au cours de son écoulement. La boue de forage est ensuite chassée définitivement par la libération du bouchon supérieur qui se déplace grâce à la circulation de cette dernière (Figure I-12.6) et (Figure I-12.7). Pour créer un nouveau trou de forage, il est nécessaire de forer la pâte de ciment durcie ainsi que les bouchons de forages ainsi de suite... (Figure I-12.8) Différentes diagraphies de contrôle sont ensuite réalisées pour suivre l'évolution du puits dans le temps

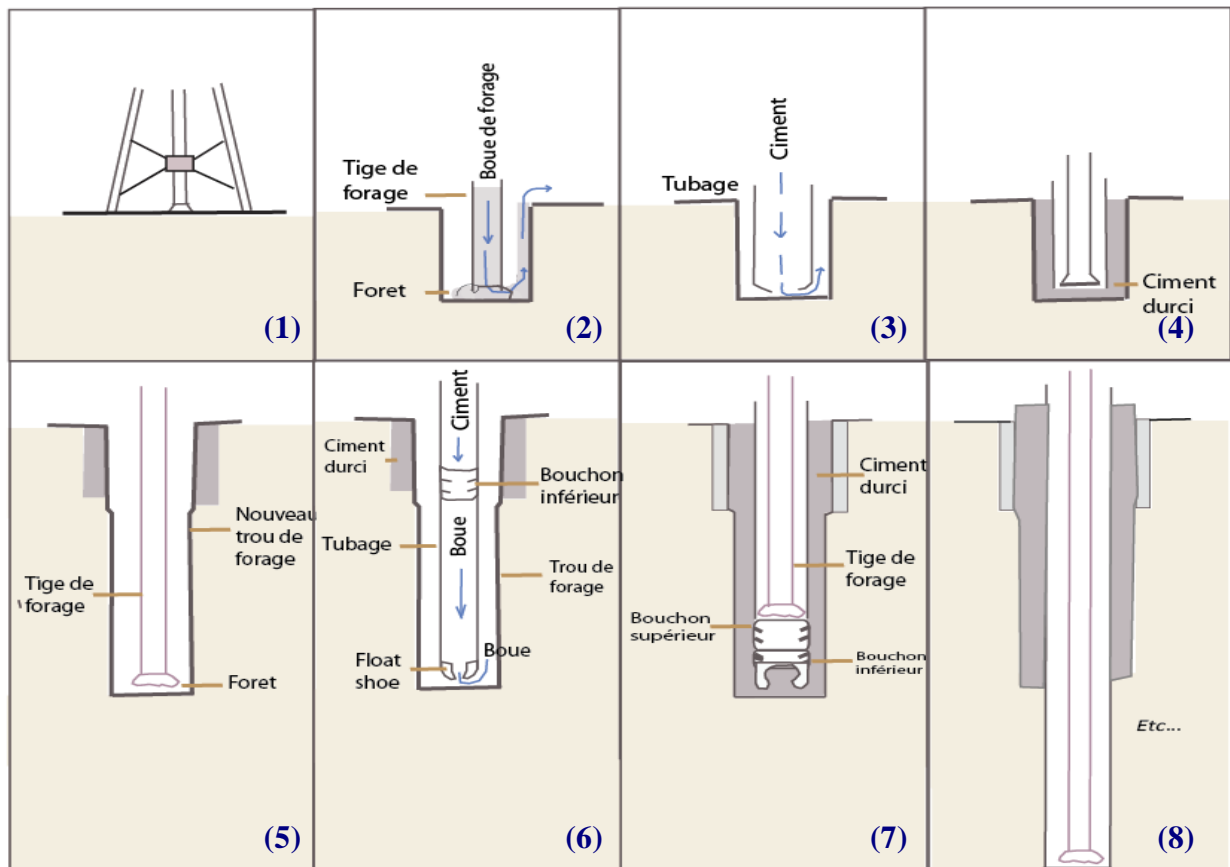


Figure I-12 : Synthèse simplifiée de la réalisation d'un puits de forage géothermique (modifié d'après Nguyen, 1993).

Il existe d'autres techniques de cimentation utilisées lors d'un forage qui sont en résumées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Les principaux types de cimentation dans un puits géothermiques [Nguyen, 1993 ; Hervé, 2010]

Type de cimentation	Définition
Bouchon de ciment	Cette cimentation consiste à mettre en place une quantité de coulis de ciment par l'intermédiaire d'un train de sonde dans la colonne. Le bouchon de ciment permet de séparer le coulis des fluides de forage pendant l'injection dans le tubage. L'objectif est soit la fermeture définitive du puits par un bouchon de ciment, soit de le placer au niveau de l'aquifère. Il est également utilisé soit pour créer une assise afin de reprendre un puits en déviation dirigée, soit pour créer une assise de train de test, ou encore pour l'abandon d'un réservoir avant de mettre en production un niveau supérieur
Cimentation primaire	Cette technologie est la plus utilisée. Le coulis de ciment s'écoule à travers le sabot pour remonter dans l'annulaire. Un acoup de pression perse le bouchon inférieur pour laisser circuler le ciment dans l'annulaire. Le ciment chasse directement la boue en place et nettoie à la fois les parois du trou de forage et l'extérieur du tubage au cours de son écoulement. La boue de forage est ensuite chassée définitivement par la libération d'un bouchon supérieur qui se déplace grâce à la circulation de la boue
Cimentation étagées	La cimentation étagée consiste à effectuer les opérations de cimentation en plusieurs étapes successives (généralement 2 ou 3). Chaque étape permet de cimenter une partie de la colonne. Cette procédure permet de diminuer les risques de fracturation hydraulique en réduisant la pression induite par la colonne de ciment dans les annulaires. Cette cimentation est largement utilisée pour les puits géothermiques du bassin de Paris en raison des nombreuses couches géologiques. Elle est également utilisée dans les cas où il est difficile de cimenter toute la hauteur du trou en une seule étape ou qu'une formation ne peut pas être convenablement cimentée pendant le forage.
Cimentation de colonne perdue	Cette cimentation remonte sur une hauteur limitée à l'intérieur du tubage précédent. L'objectif est de sceller mécaniquement la colonne précédente et de garantir l'étanchéité entre les deux colonnes.
Squeeze (esquichage) de ciment	Ce type de cimentation consiste à appliquer un fluide sous pression dans les formations perméables ou dans un annulaire à l'intérieur d'un forage. Le coulis de ciment se déshydrate progressivement faisant prise en bouchant les défauts d'étanchéité. L'objectif de l'opération est de remédier à un défaut d'étanchéité ou de créer une nouvelle étanchéité.

1.8.3 Typologie et mise en place des ciments

Le choix du coulis de ciment dépend de la température, de la pression et de la contamination en éléments chimiques éventuelle. Suivant certains facteurs environnementaux et/ou internes du puits géothermique (profondeur ou fluides traversés), différents ciments seront utilisés et l'ajout d'adjuvants pourra être envisagé (retardateur, accélérateur, viscosité). Des normes établies par l'American Petroleum Institute (API) définissent les critères de production des ciments Portland utilisables dans l'industrie du forage (la liste des ciments de l'API est décrit dans l'Annexe II).

La mise en place des bouchons est une opération difficile car elle dépend du choix de la zone à couvrir, des additifs et la manœuvre du train de sonde qui s'avère souvent délicate. Par ailleurs le

choix de la position des bouchons est important car ils sont placés dans des zones bien calibrées ou devant la zone perméable à colmater. Pour la réalisation des puits déviés, le bouchon est préférablement placé dans les formations relativement tendres afin de faciliter le travail de forage. La fabrication du coulis doit être homogène et son volume doit être calculé rigoureusement. En fonction des conditions en profondeur et de la résistance mécanique du bouchon, le temps de prise peut être calculé.

1.8.4 Contrôle de cimentation

Outre le suivi des opérations de mise en place du tubage, des suivis des opérations de cimentation sont réalisés par des diagraphies de contrôles. Le Tableau I-2 présente les principales diagraphies de contrôle utilisées.

Tableau I-2 : Les différents types de diagraphies utilisées dans un puits [Hervé, 2010]

Type de diagraphie	Utilité dans le puits
CCL (<i>Casing Collar Locator</i>)	Outil électrique qui détecte les anomalies magnétiques provoquées par des variations de masse dans les tubages
CCI (<i>Casing Inspection Caliper</i>)	Elles permettent d'enregistrer les différents diamètres intérieurs.
Log de température	Elles sont effectuées quelques heures après la cimentation (environ 8 heures) et permettent de contrôler la présence ou l'absence de ciment grâce à l'augmentation de la température provoquée par la réaction exothermique de la pâte de ciment pendant son hydratation.
CBL/VDL (Cement Bond log/ Variable density Log)	Outil mesurant les vitesses du son afin de suivre la qualité de fixation du coulis de ciment sur la paroi du tubage.
USIT (Ultrasonic Imaging Tool)	Outil assez similaire au CBL mais rotatif (360°). Les vitesses du son mesurées indiquent la qualité des liaisons cimentaires et la fréquence de résonance du tubage fournit l'épaisseur de l'acier.
USIT-IBC (Ultrasonic Imaging Tool – Imaging Behind Casing)	Il s'agit d'une amélioration de l'USIT qui dispose d'une plus grande sensibilité afin de mieux distinguer le ciment à faible densité.
UBI (Ultrasonic Boherole Imager) ou ABI (Acoustic Boherole Imaging)	Il s'agit d'une autre amélioration des outils ultrasoniques de type USIT, plus particulièrement orienté vers l'imagerie des parois en trou nu.

1.9 Conclusions intermédiaires

Les différents éléments apportés dans l'étude géologique et hydrogéologique du bassin de Paris montrent que les propriétés environnementales doivent être prises en compte dans l'hydratation du ciment. L'étude du bassin de Paris a été privilégiée par rapport à celle du bassin aquitain à cause de l'ancienneté et la concentration des ouvrages à vocation géothermique. Cette étude bibliographique a permis de mettre l'accent sur l'étude des aquifères du bassin de Paris et de déterminer les différentes propriétés environnementales à prendre en compte dans l'établissement du programme expérimental comme :

- la température variant de 20°C (tête de puits) à 90 °C (Dogger) ;
- la pression variant de la pression atmosphérique à 20 MPa (Dogger) ;
- les fluides environnants chargés en NaCl (jusqu'à 36 g/l) (Dogger).

Cette étude bibliographique a également montré que dans le cadre de la réalisation d'un puits géothermique, l'opération de cimentation est une des opérations les plus importantes. Il a été démontré que de sa mise en place à la fin de sa vie, la pâte de ciment durcie subit de nombreuses contraintes extérieures (la température, la pression et la saturation chimique des formations géologiques alentours).

La technique du doublet est appliquée dans la majorité des opérations de forage dans l'aquifère du Dogger dont l'exploitation nécessite un puits de production et un puits d'injection, ce qui engendre des contraintes thermiques supplémentaires. L'hydratation du ciment est soumise à des températures différentes voir des cycles de températures de plus ou moins longue durée. Les différentes étapes liées à la cimentation du puits (phases successives de forage, test d'étanchéité du puits, *etc...*) peuvent générer des variations de pression et de température pouvant engendrer des microfissures susceptibles de favoriser la migration des fluides provenant des formations rocheuses traversées.

Une étude détaillée du ciment Portland, de son hydratation sous pression et/ou température ou encore dans un environnement chargé en NaCl est indispensable à la compréhension des phénomènes physico-mécaniques et microstructuraux intervenant sur la pâte de ciment durcie avant la mise en service du puits géothermique (période de 6 à 8 mois).

2 Le ciment Portland

La connaissance du comportement du ciment est essentielle pour l'analyse des performances de la gaine cimentaire qui est coulée entre le cuvelage d'acier et la roche dans un puits géothermique. Compte tenu du gradient géothermique, cette gaine de ciment est hydratée sous différentes températures, différentes pressions et est en contact avec des fluides chargés en éléments chimiques tout au long du puits. Par conséquent, les propriétés de la pâte de ciment durcie varient avec la profondeur. Pour comprendre les différences engendrées, une étude du comportement de la pâte de ciment durcie et notamment une connaissance des propriétés microstructurales, physiques et mécaniques de cette pâte soumise à différentes températures, pressions et agents chimiques extérieurs est nécessaire.

Dans ce chapitre bibliographique, nous nous intéresserons à la composition générale d'un ciment Portland ainsi que le processus de son hydratation. Dans la suite de ce chapitre, l'influence de la température, de la pression ainsi que la présence de NaCl dans le fluide environnant la pâte de ciment durcie, seront abordés afin de répondre aux questions suivantes :

- 1) Quelle est l'influence des paramètres environnementaux sur son hydratation ?
- 2) Quels rôles jouent les paramètres environnementaux sur les propriétés microstructurales et physico-mécaniques de la pâte de ciment ?

Il est important de préciser que ce chapitre traitera du comportement des ciments Portland en général.

2.1 Composition du ciment de Portland

Le ciment est un liant hydraulique, (matériau inorganique) qui mélangé avec l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit progressivement pour devenir un matériau solide résultant de réactions chimiques complexes. Le ciment ordinaire anhydre est constitué de clinker, de gypse, éventuellement d'additions minérales inertes ou actives (e.g fumée de silice, cendre volante) et de produit minéraux ou organiques (adjuvants). Les abréviations correspondent aux notations normalisées de la chimie des ciments sont présentées dans le Tableau I-3 et le Tableau I-4 [Baron et Sauterey, 1982].

Tableau I-3: Notations chimiques et cimentières des principaux constituants du ciment Portland [Baron et Sauterey, 1982]

Nom	Oxyde	Notation cimentière	Teneurs massiques
Chaux	CaO	C	62-67 %
Silice	SiO ₂	S	19-25 %
Alumine	Al ₂ O ₃	A	2 – 9 %
Hématite	Fe ₂ O ₃	F	1 – 5 %
Eau	H ₂ O	H	
Oxyde de soufre	SO ₃	\bar{S}	1 – 3 %
Périclase	MgO	M	0 – 3 %
Oxyde de potassium	K ₂ O	K	

Tableau I-4: notations chimiques et cimentières des phases du ciment Portland [Baron et Sauterey, 1982]

Nom	Oxyde	Notation cimentière
Silicate tricalcique (alite)	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S
Silicate bicalcique (belite)	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S
Aluminate tricalcique (célite)	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A
Aluminoferrite tetracalcique (browmillerite)	Ca ₂ (Al,F) ₂ O ₅	C ₄ AF, C ₂ (A,F)
Sulfate de calcium (anhydrite)	CaSO ₄	$\bar{C}\bar{S}$

2.1.1 Le clinker

Le clinker est le constituant principal du ciment Portland. Le clinker est le résultat de la cuisson à 1450°C d'un mélange de 80% de calcaire et de 20% d'argiles (le cru). A haute température, le calcaire perd du dioxyde de carbone et la chaux, la silice et l'alumine se recombinaient pour former [Bogue, 1952] :

- **des silicates de calcium** : principalement l'**alite**, silicate tricalcique noté **C₃S** (Tableau I-4) qui représente 50 à 70% de la masse du ciment. L'alite se présente sous la forme de cristaux polygonaux assez grands de l'ordre de 50µm. et la **belite**, silicate bicalcique noté **C₂S** représentant environ 10 à 20% du ciment et possède un aspect de grains légèrement arrondis et rayés.
- **des aluminates** : la **célite** (aluminate tricalcique impure) noté **C₃A** et la **ferrite** (phase alumino-ferritique) noté **C₄AF** représentent chacune moins de 15% du ciment. Ces phases sont liquides à la température de formation du clinker et elles cristallisent pendant

le refroidissement autour des cristaux de C_3S et C_2S . Elles peuvent se trouver sous forme amorphe et impure dans le clinker avec environ 13 % d'éléments en substitution [Baroghel-Bouny, 1994].

2.1.2 Le gypse

Lors du broyage du clinker, du sulfate de calcium est ajouté sous forme de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) d'hémihydrate, ou d'anhydrite ($CaSO_4$) (environ 5%) utilisé comme « régulateur de prise » rendant cette dernière moins rapide [Vernet, 1992].

Les différents composés du clinker ainsi que le sulfate de calcium représentent plus de 90% des composants du ciment et ne sont pas des composés purs, mais des solutions solides, contenant des impuretés. La pâte durcie finale est le résultat de réactions d'hydratation, entre le clinker et l'eau où les principaux composés du clinker réagissent pour former de nouveaux composés insolubles qui durcissent avec le temps ; les hydrates [Dron et al. 1977-78 ; Furlan et Houst, 1980 ; Folliot, 1982 ; Taylor, 1990 ; Mindess et al., 2003 ; Hyvert, 2009].

2.2 Les additions minérales et adjuvants

Des ajouts éventuels sont parfois utilisés comme les laitiers, les cendres volantes, pouzzolanes ou les fumées de silice. Ils servent à modifier les propriétés physico-chimiques des ciments [NF-197-1-2000]. Ils n'excèdent jamais 5% en masse dans la composition de la pâte de ciment et il s'agit de matières minérales naturelles ou artificielles qui agissent, de par leur granulométrie, sur les propriétés physiques du ciment (maniabilité, pouvoir de rétention d'eau, diminution de la chaleur d'hydratation ou encore augmentation de la durabilité) [Hyvert, 2009].

Parfois, il est nécessaire de rajouter des adjuvants (c'est souvent le cas pour les ciments utilisés dans les puits géothermiques). Il s'agit de produits minéraux ou organiques qui sont utilisés comme plastifiant, fluidifiant, entraîneur d'air ou encore accélérateur ou retardateur de prise.

Comme il est décrit dans la partie 1 du chapitre I, la cimentation des puits géothermiques s'opère sensiblement de la même façon que celle des puits pétroliers et est réalisée avec des ciments standardisés par l'API (American Petroleum Institute) et définis par la norme ISO 10426-1(2009). Il est courant d'utiliser plusieurs ciments de densités différentes en réponse à la pression hydrostatique et lithostatique des roches présentes en profondeur (*cf* Chapitre I - Paragraphe 1.8.1). Ainsi, des ciments peu denses, contenant des ajouts, des ciments allégés en bentonite et principalement le ciment de classe G issus de l'API sont fréquemment employés pour les étapes de cimentation. La description détaillée de ces classes de ciments issus de la norme américaine et de l'API et de la norme ISO 10426-1(2009) sont présentés dans l'annexe II.

2.3 Le ciment de classe G

Afin d'être cohérent dans la validation du cadre méthodologique et les mesures réalisées dans cette thèse, le ciment majoritairement utilisé est un ciment portland spécial dit de **classe G** destiné à la cimentation des puits de forage géothermiques ou pétroliers (classification de l'API). Il est constitué essentiellement de silicate de calcium (alite et bélite) hydraulique et d'additifs (sulfate de calcium hydraté). D'après la norme 10A/ISO 10426-1 : 2000 de l'API, ce produit peut se trouver comme HSR (Haute Résistance aux Sulfates) ou comme MSR (Résistance Modérée aux Sulfates). La différence étant la teneur en C_3A . Dans le cadre de notre étude nous utilisons un

ciment de classe G Haute Résistance aux Sulfates (teneur en C_3A inférieur à 3%). A titre indicatif, la teneur en C_3A des ciments de portland est calculée d'après l'analyse chimique suivant la formule $2.65 \times AL_2O_3 - 1.69 \times Fe_2O_3$. Le Tableau I-5 présente la composition typique d'un ciment de classe G en comparaison avec un ciment Portland ordinaire [Ghabezloo 2008].

Tableau I-5 : Comparaison des teneurs maximums demandées pour un ciment ordinaire et pour un classe G [Ghabezloo, 2008]

Composants	Ciment ordinaire (%max)	Ciment de Classe G (%max)
MgO	1,31	6
SO ₃	0,93	3
Perte au feu	1,08	3
Composés insolubles	0,06	0,75
Teneur totale alcalin		
Na ₂ O	0,21	0,75
C₃A	8	3
C ₃ S	57	48-65

Le ciment de classe G est destiné à remplir l'espace annulaire (entre le tubage et la roche). Il est habituellement utilisé dans les puits de forage basse énergie (jusqu'à 2400 mètres de profondeur dans l'aquifère du Dogger du bassin de Paris). Cependant, il est généralement mélangé avec des adjuvants comme des retardateurs de prise, ou des accélérateurs de prise permettant ainsi de couvrir une gamme plus importante de profondeurs dans les puits. D'après Takla (2010) le ciment de classe G est utilisé pour sa maniabilité, son étanchéité et sa faible chaleur d'hydratation, sa prise est rapide ce qui empêche la perforation éventuelle du tubage dans les zones de haute pression. Par ailleurs, lors de la phase de cimentation, l'utilisation du ciment de classe G permet un pompage plus facile grâce à sa faible viscosité.

Nous avons vu que les aquifères traversés par ces puits ont des températures, des pressions mais aussi des propriétés chimiques différentes susceptibles d'influencer l'hydratation du ciment et, par conséquent, son comportement mécanique à long terme. Avant d'étudier ces différentes variables extérieures susceptibles d'interagir avec la pâte de ciment nous proposons d'établir le bilan réactionnel des réactions d'hydratation pour un ciment Portland n'ayant subi aucune agression extérieure.

2.4 Réaction d'hydratation

La pâte de ciment hydratée est le résultat de réactions chimiques entre le ciment Portland et l'eau de gâchage. D'un point de vue général, les phases du ciment anhydre passent en solution dans la phase aqueuse pour donner des ions (calcium, Ca^{2+} ; hydroxyle, OH^- ; ions silicates, $SiO_4H_2^{2-}$, SiO_4H^3- , $SiO_7H_4^{2-}$; ions aluminates, $Al(OH)^4-$, AlO^{2-} ; et ions sulfates, SO_4^{2-}) qui se combinent **en composés hydratés**. Cette réaction d'hydratation forme une pâte qui durcit progressivement et devient un matériau solide à partir de quelques heures puis continue d'évoluer pendant plusieurs mois [Baroghel-Bouny, 1994].

2.4.1 Le mécanisme de Le Chatelier

L'hydratation du ciment se traduit par une diminution du volume absolu qui peut atteindre 10% du volume initial lorsque l'hydratation est complète. Ce mécanisme fondamental du fonctionnement d'hydratation des liants hydrauliques a été découvert à la fin du 19^{ème} siècle par Henri Le Chatelier [Chatelier 1887] appelé également théorie cristalloïdale. Il s'agit d'un mécanisme de dissolution/précipitation dû à trois phénomènes qui agissent quasi-simultanément :

- **La dissolution des constituants du ciment** : L'eau de gâchage va réagir avec le clinker et entraîne progressivement le passage des produits anhydres en solution qui se dissolvent.
- **La formation d'une solution sursaturée par rapport à différents hydrates** : Après un certain temps, la concentration des ions dissous va dépasser la valeur d'équilibre et sursaturer la solution. L'eau de gâchage devient alors riche en silicium, calcium, aluminium, sulfate et alcalins.
- **La précipitation de ces hydrates dans les espaces intergranulaires** : La sursaturation de la solution engendre une précipitation des hydrates qui entraîne une diminution de la concentration des espèces en solution et donc permet un nouveau passage en solution.

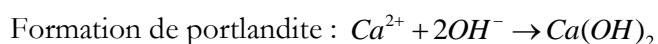
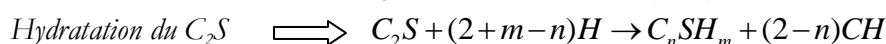
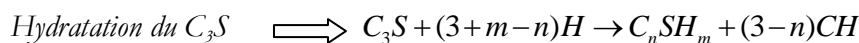
Les hydrates consomment les molécules d'eau et vont petit à petit remplacer le volume occupé précédemment par l'eau et les grains de ciment initiaux : la proportion de liquide va diminuer graduellement au profit du solide conduisant à une réduction progressive de la porosité. Le phénomène se poursuit ainsi jusqu'à l'hydratation quasi-complète (une hydratation complète est souvent impossible cf Chapitre I paragraphe 2.7) [Vernet, 1992 ; Baroghel-Bouny, 1994].

2.5 Les bilans réactionnels de l'hydratation d'un ciment Portland

Les composés du clinker peuvent réagir de façon plus ou moins indépendante et certains grains de ciment peuvent rester anhydres. C'est la précipitation des produits hydratés qui forme avec le temps une structure rigide mécaniquement stable. Par ailleurs, certains hydrates possèdent des structures atomiques elles aussi évolutives dans le temps et qui ne sont pas totalement éclaircies. Toutes ces difficultés rendent le bilan réactionnel et stœchiométrique difficile à établir.

2.5.1 L'hydratation des silicates

La première phase d'hydratation est la recristallisation du gypse et l'hydratation des C_3S (alite) et C_2S (bélite) qui se passe en quelques minutes après le contact eau-ciment. Les C_3S et les C_2S produisent des silicates de calcium hydratés **C-S-H** ainsi que de l'hydroxyde de calcium appelé **portlandite** $Ca(OH)_2$ [Michaux et al. 1990] données par les équations suivantes :



2.5.2 Les C-S-H

Il s'agit d'un composé mal cristallisé représentant environ 50 à 60 % du volume total des hydrates ce qui en fait le composé majoritaire de la pâte de ciment hydratée. Les C-S-H ont une structure complexe lamellaire constituée de feuillets comme les argiles (Figure I-13b). Cette structure

colloïdale s'explique par une surface spécifique très grande et une porosité très fine résultant de l'association entre la phase solide et la phase aqueuse des C-S-H ce qui rend sa structure à l'intermédiaire des composés amorphes et des cristaux, d'où l'appellation utilisée de « gel » de C-S-H [Siera, 1982 ; Mindess *et al.*, 2003]. La famille des C-S-H est formée d'une très grande variété de silicates de calcium hydratés qui sont différenciés par leur rapport Ca/Si. De plus il existe différents types de C-S-H classés selon leur morphologie (forme alvéolaire, forme sphérique, amorphe *etc...*) [Diamond, 1986]. A noter que la stœchiométrie des C-S-H dépend de la concentration des ions calcium et silicate dans la solution d'hydratation [Klur, 1996]. Les phases les mieux cristallisées constituant le C-S-H assurent la cohésion mécanique et sont responsables des variations de volume et de la résistance de la pâte de ciment durcie. Sa stœchiométrie évolue au cours du temps et varie en fonction de la température, du rapport eau/ciment (E/C), des conditions de cure, de la composition du ciment et de la quantité d'impuretés (Cr, Ti, Sr) présentes dans les réseaux cristallins d'alite et de bélite. De plus, le C-S-H contient une certaine quantité d'eau chimiquement liée en plus de celle comprise dans les pores de gel (*cf* Chapitre I - Paragraphe 2-9) [Feldman et Sereda, 1968 ; Taylor, 1990 ; Faucon *et al.*, 1997 ; Thomas *et al.*, 1999, Jennings, 2000] (Figure I-13). Lors du processus d'hydratation, deux types d'arrangement spatial sont communément proposés pour les C-S-H [Jennings, 2000 ; Tennis et Jennings, 2000 ; Ulm *et al.*, 2004] : les C-S-H dit « externes » (ou gel de C-S-H), formés en premier, qui remplissent les pores entre les grains de ciment (C-S-H Faible Densité) et les C-S-H dit « internes », plus denses (C-S-H Haute Densité), qui se forment plus tard au contact des grains anhydres (Figure I-13a).

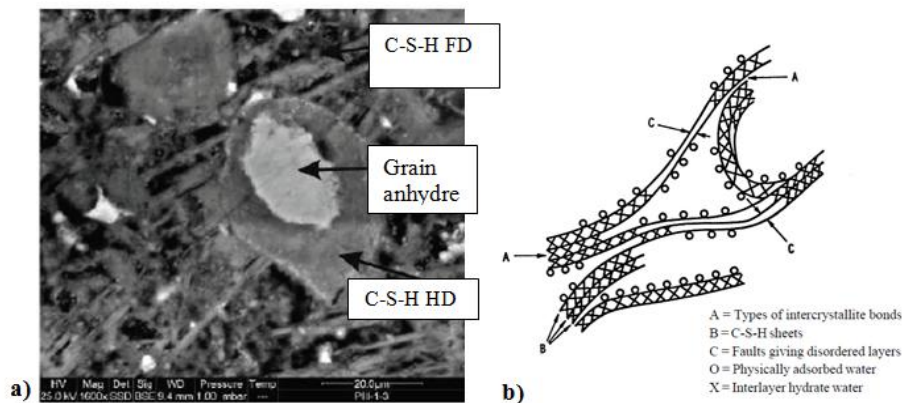


Figure I-13 : a) Microstructure de la pâte de ciment durcie pour une section polie : les C-S-H HD (haute densité) entoure le grain anhydre et s'épaississent avec le temps. Les C-S-H de faible densité (FD) contiennent plus d'impuretés et forme le « gel » C-S-H [Ghabezloo 2008] b) Structure de C-S-H, modèle de Feldman et Serena (1968)

2.5.3 La portlandite

La portlandite cristallise sous forme de cristaux hexagonaux prismatiques relativement grands, orientés sous forme de couches dans l'aurole de transition (Figure I-14b). Elle occupe de 20 à 25% du volume total de la pâte de ciment hydratée et se forme par précipitation dans l'espace poreux de la pâte de ciment. En raison de la taille de ses cristaux, elle présente une faible surface spécifique et peut, selon les conditions d'hydratation, présenter une structure amorphe. Sa morphologie est cependant variable en fonction de la composition du ciment. Au cours de l'hydratation, les cristaux de portlandite croissent et se joignent aux C-S-H entourant les grains pour former des ponts d'hydrates (Figure I-14c). Elle représente la phase la plus soluble de

ciment hydraté qui lui permet de stabiliser le pH basique et de jouer un rôle dans sa durabilité [Regourd et Hornain 1975 ; Baroghel-Bouny, 1994 ; Damidot et Glasser, 1995 ; Dakhmouche Chabil, 2009]. Par conséquent, elle devient donc instable (lixiviation) lorsque le pH devient inférieur à environ 12.5. Elle participe peu au développement de la résistance du ciment.

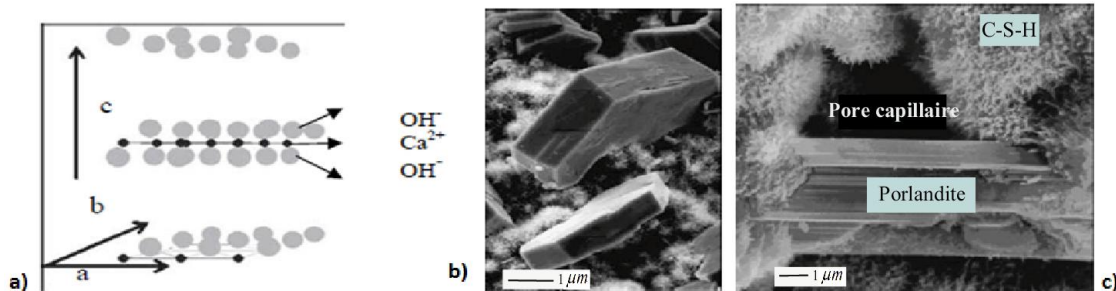
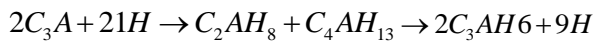


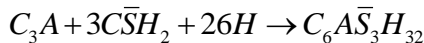
Figure I-14 : a) structure cristalline de la Portlandite [Dakhmouche Chabil, 2009] b) Image MEB des cristaux de Portlandite [Damidot et Glasser, 1995] c) morphologie du gel C-S-H et de la Portlandite croissant à la surface des grains [Regourd et Hornain 1975 cité par Guillon, 2004]

2.5.4 L'hydratation des aluminates de calcium hydratés

Les réactions d'hydratation des aluminates de calcium hydratés se font après les réactions des silicates et sont grandement influencées par le milieu d'hydratation. Elles sont très rapides en l'absence de sulfates et forment directement des aluminates hydratés schématisés par les réactions suivantes [Faucon et al., 1997] :



C'est pour cette raison que du sulfate sous forme de gypse est ajouté au clinker afin de contrôler les réactions. Le C_3A réagit avec les ions SO_4^{2-} issus de la dissolution du gypse et donne naissance à un sulfoaluminate de calcium hydraté communément appelé ettringite (CaS_3H_{32} ou Aft) donné par la relation :



Cette réaction se déroule en quelques heures selon la teneur en gypse initiale [Ramachandran et Chun-Mei, 1986]. La structure de l'ettringite est essentiellement cristalline et caractérisée par des aiguilles prismatiques de dimensions variables (10 μm par 1 μm) qui se développent autour des grains anhydres (Figure I-15). Il s'agit d'un hydrate stable lorsque la quantité d'ions sulfates disponibles est suffisante. Lorsqu'il existe un excès de C_3A par rapport au gypse, ce qui est majoritairement le cas du ciment Portland, l'ettringite réagit avec le C_3A non hydraté à la fin de la réaction et se transforme en un autre sulfoaluminate de calcium hydraté contenant moins de sulfates désigné sous le terme de monosulfoaluminate (C_4ASqH_{12} ou Afm) [Faucon et al., 1997 ; Brunetaud, 2005].

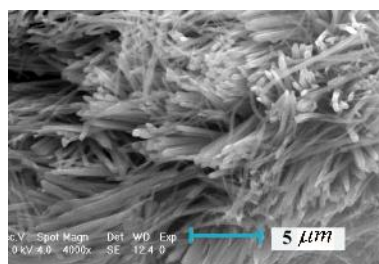


Figure I-15 : Micrographie S-E d'une fracture de béton montrant les aiguilles prismatique d'ettringite [Brunetaud, 2005]

Récapitulatif :

Pendant l'hydratation, les principaux hydrates formés sont :

- **les silicates de calcium hydratés (C-S-H)** ; issus de l'hydratation des phases alite et bélite (C_3S et du C_2S) ;
- **la portlandite** produit d'hydratation des silicates ;
- **L'ettringite AF_t** (trisulfoaluminate) et **monosulfoaluminates AF_m** sont des produits d'hydratation des aluminates de calcium.

2.6 Interactions entre les différents constituants du ciment Portland

Plusieurs auteurs [Vernet et Cadoret, 1991 ; Vernet 1992, Barcelo, 2001] décrivent l'évolution de l'hydratation dans le temps. Ces différents stades de l'hydratation d'une pâte de ciment ont pu être mesurés et qualifiés par des mesures de calorimètre et de conductivité (Figure I-16) [Gartner et Gaidis, 1989 cités par Zreiki, 2009].

Stade I : Période de gâchage

Pendant cette période, l'hydratation est immédiate et dure environ une quinzaine de minutes. Ce stade correspond à la période de dissolution des silicates dans l'eau de gâchage avec la libération d'ions calcium, aluminates, sulfates, silicates et alcalins. Ceci se traduit par un dégagement de chaleur et une augmentation de la conductivité électrique du milieu (Figure I-16).

Dès les premières minutes, les C-S-H se forment autour des grains anhydres. Ceci empêche les réactions entre les silicates et l'eau [Vernet et Cadoret, 1991].

Stade II : Pseudo inertie thermique ou période dormante

La formation des premiers hydrates s'accompagne d'un ralentissement global du processus d'hydratation : il y a peu de réactions chimiques et peu de dégagement de chaleur. L'augmentation de la conductivité est provoquée par la dissolution lente des C_3S qui délivre du calcium. Pendant cette période le pH augmente et la concentration en silice diminue. Malgré un milieu sursaturé en chaux, la précipitation de la portlandite ne se produit pas. La formation de C-S-H continue et les C_3A réagissent avec les ions sulfates pour former de l'ettringite.

Stade III : période d'accélération

La consommation du calcium dans l'eau de gâchage pour former la chaux accélère la précipitation de la portlandite. Cela est observable par une baisse brutale de la conductivité électrique (Figure I-16). Pendant cette période il existe une forte activité chimique marquée par un pic de dégagement de chaleur. Les hydrates formés sont alors l'ettringite, la portlandite et les C-S-H. C'est au cours de ce stade que le matériau devient mécaniquement résistant passant d'un état liquide à un état solide.

Stade IV : Période de décélération

Pendant cette période les réactions d'hydratation ralentissent dues au recouvrement à la surface des grains anhydre par une couche d'hydrate de plus en plus épaisse. Par conséquent, les vitesses de réactions sont seulement régies par la diffusion des ions à travers les hydrates. La solution d'hydratation s'appauvrit en espèces ioniques pour permettre la formation des hydrates provoquant une diminution de la conductivité électrique. Bien que la tendance générale du dégagement de chaleur soit à la diminution, un pic de chaleur est cependant visible et est provoqué par la formation de monosulfoaluminate par réaction exothermique et rapide de l'ettringite avec l'excès d'aluminates.

Stade V : Période de consolidation

Cette période est un retour au régime quasi-stable qui fait suite à l'épuisement des monosulfoaluminates et à la formation d'aluminate hydraté. Ce caractère diffusif de la réaction d'hydratation provoque une un ralentissement de la réaction qui peut s'étaler sur plusieurs mois voire plusieurs années et qui se caractérise par une diminution de conductivité électrique et de chaleur. Les hydrates continuent de se former dans les pores capillaires. Il s'agit d'une période clé pour l'évolution et le développement de la résistance mécanique. Cette période commence après quelques heures d'hydratation et continue dans le temps.

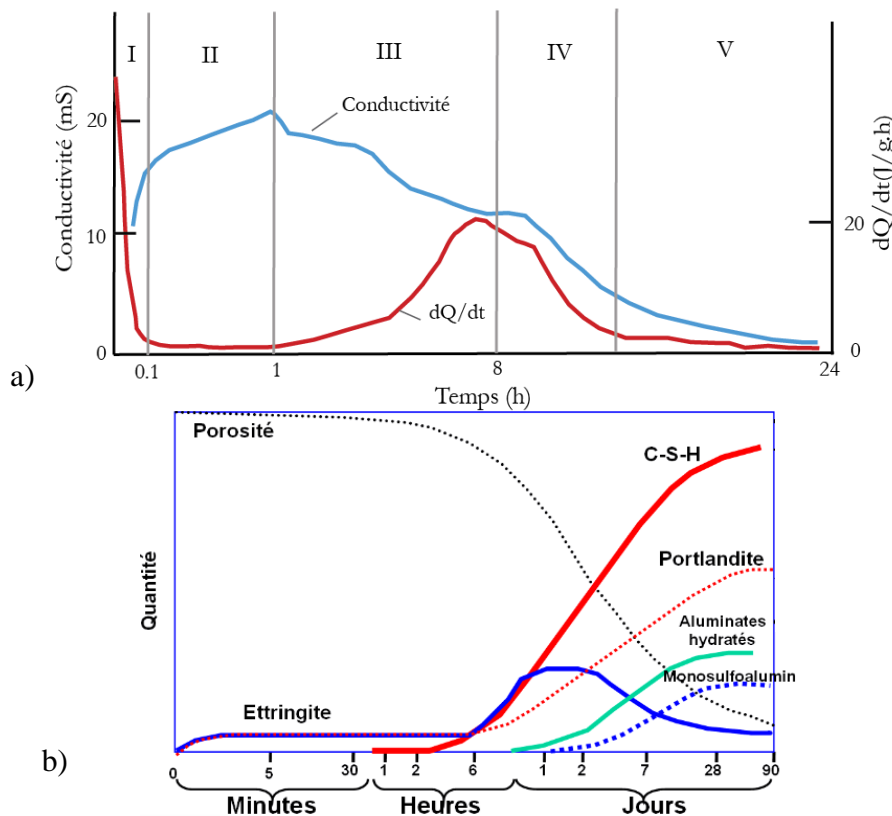


Figure I-16 Evolution du dégagement de chaleur et de la conductivité électrique lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S [modifié d'après Vernet et Cadoret, 1991] (a), quantité d'hydrates formés et évolution de la porosité en fonction du temps d'hydratation [Locher et al., 1976] (b)

2.7 Le degré d'hydratation

Le degré d'hydratation précise de manière générale l'avancement des réactions d'hydratation. Il est noté α et il est défini comme le rapport de la quantité de ciment ayant réagi à l'instant t sur la quantité de ciment anhydre initiale [Garcia Boivin, 1999] :

$$\alpha(t) = \frac{\text{quantité de ciment ayant réagi à l'instant } t}{\text{quantité de ciment anhydre initiale}} = 1 - \frac{\text{quantité d'anhydre à l'instant } t}{\text{quantité de ciment anhydre initiale}}$$

La description de l'hydratation du ciment reste très complexe et le degré d'hydratation dépend entre autre des réactions d'hydratation des différents constituants ayant des cinétiques différentes et des couplages existant entre les réactions d'hydratation de ces différents constituants. Le degré d'hydratation du ciment évolue de 0 à 1. La valeur de 1 est difficilement atteinte car l'hydratation complète des grains anhydres est impossible du fait d'une réduction de l'accessibilité des grains de ciment au fur et à mesure de l'hydratation [Nguyen, 2006]. A noter que plusieurs techniques directes (e.g l'analyse thermogravimétrique, ATG ; l'analyse thermique différentielle, ATD) et indirectes (e.g. Diffraction aux rayons X, DRX ; résonance magnétique nucléaire, RMN) existent pour quantifier le degré de saturation.

2.8 Evolution de la porosité

Les différents composés de la pâte de ciment hydratée et notamment l'arrangement des hydrates forment la « matrice poreuse » du ciment Portland. Les espaces que forment les vides et les parties solides sont des paramètres à prendre en considération car ils influencent le développement de la résistance. De manière générale, il existe trois catégories de pores dans la pâte de ciment hydratée : les bulles d'air, les pores capillaires et les pores des hydrates (ou pores de gels).

2.8.1 Les bulles d'air

Les bulles d'air (ou pores vides) ont des diamètres variant de 10 μm à 1 mm. Il s'agit d'inclusions d'air occlus créées pendant le malaxage ou d'air entraîné par les adjuvants (entraîneurs d'air). Ils peuvent être détectables à l'œil nu pour les plus gros ou par observation au microscope optique [Baroghel-Bouny, 1994].

2.8.2 Les pores et réseaux capillaires

Les pores capillaires sont le vestige granulaire de la pâte de ciment non durcie. Leur diamètre est varie de 10 à 50 nm et dépend du degré d'hydratation de la pâte de ciment. Au cours de l'hydratation, le réseau capillaire est continu mais ses dimensions diminuent progressivement avec le remplissage des espaces libres par les hydrates [Diamond, 1971].

Le degré d'hydratation nécessaire pour interrompre la continuité du réseau capillaire dépend du rapport E/C initial. Le volume total des pores capillaires augmente avec le rapport E/C. En effet, pour un rapport E/C supérieur à 0.70, les hydrates ne peuvent plus entièrement remplir l'espace disponible initialement occupé par l'eau et par conséquent, le réseau capillaire reste continu quelque soit l'âge de la pâte de ciment. Le tableau suivant, issu de l'ouvrage de Neville (2000)

indique le temps nécessaire à l'interruption du réseau capillaire par la formation des hydrates (Tableau I-6).

Tableau I-6: Effet du remplissage progressif de la porosité capillaire d'une pâte de ciment (Neville, 2000 cité par Mounanga, 2003)

E/C	Temps nécessaire à l'interruption du réseau capillaire
0.40	3 jours
0.45	7 jours
0.50	14 jours
0.60	6 mois
0.70	1 an
Plus de 0.70	Continu

D'après la Figure I-17 lorsque le rapport E/C excède 0,7, le réseau capillaire sera toujours connecté, quel que soit l'âge et le degré d'hydratation de la pâte de ciment [Powers et al., 1959].

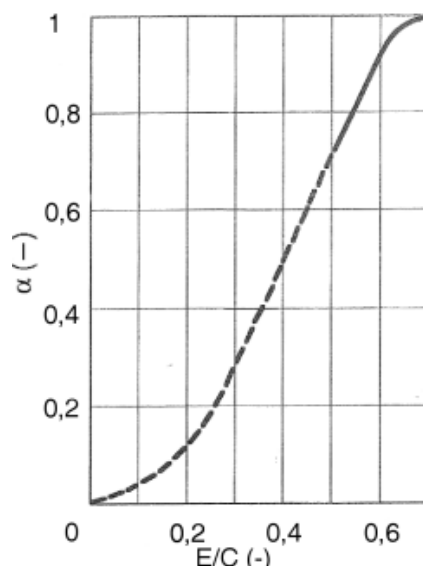


Figure I-17 : Relation entre le rapport E/C et le degré d'hydratation pour lequel le réseau capillaire devient discontinu [Powers et al., 1959]

2.8.3 Pores des hydrates ou pores de gels

Leur diamètre est faible, (inférieur à 2,5 nm) et le gel de C-S-H est la source principale de cette porosité [Mindess et al., 2002]. Le remplissage de la porosité par les hydrates est progressif. En effet, le volume total de la phase solide reste relativement constant. En revanche, le volume est multiplié par deux entre le volume anhydre initial et le volume de la phase « solide » lorsque les hydrates se sont formés [Powers et Brownard, 1954]. Les pores formés par le gel C-S-H sont une caractéristique interne des hydrates et, contrairement aux pores capillaires, dépendent peu du rapport E/C. Il existe deux catégories de pores formés au sein même du gel C-S-H : les pores intra-cristallites correspondant aux espaces inter-foliaires du gel C-S-H et les pores inter-cristallites se trouvant entre les particules formant le gel C-S-H [Baroghel-Bouny, 1994].

L'existence de ces différents pores dans la pâte de ciment hydratée explique en partie la dispersion des mesures de la résistance mécanique [Powers et Brownard, 1954]. Plus la taille des pores est petite et plus la résistance mécanique sera élevée. Plusieurs études ont mis en évidence

ces différentes catégories de pores. [Verbeck et Helmuth \(1968\)](#) ont montré, par des essais de porosimétrie au mercure, que la distribution de la porosité de la pâte de ciment présente deux pics bien distincts dont la position varie légèrement suivant les caractéristiques du mélange. Plus récemment [Cook et Hover \(1999\)](#) ont effectué des mesures de porosité au mercure sur une centaine d'échantillons de pâtes de ciment durcies avec des temps d'hydratations différents. Dans la majorité des résultats, le diamètre des pores diminue avec l'augmentation de la durée d'hydratation. Ceci s'explique par le fait que les pores capillaires sont remplis au fur et à mesure par les hydrates ce qui diminue la dimension des pores [[Cook et Hover, 1999](#)].

2.9 Etat de l'eau dans la matrice cimentaire

La classification au jeune âge (quelques heures) de l'état de l'eau dans la matrice cimentaire a été proposée par [Powers et Brownyard \(1947\)](#) qui en dénombrent trois types:

- **l'eau chimiquement liée ou eau de constitution** (constituée majoritairement des liaisons OH) ;
- **l'eau de capillarité ou eau libre**, contenue dans les espaces inter-granulaires formant la porosité capillaire ;
- Enfin, **l'eau physiquement liée ou eau adsorbée** en couche moléculaire sur la surface solide des pores, sous l'action des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène.

La porosité totale de la pâte de ciment est mesurable en séchant l'échantillon à 105°C (jusqu'à masse constante). Au cours du séchage de ciment, une partie de l'eau liée aux feuillettes de C-S-H reste dans la structure tandis qu'une partie de l'eau située dans la porosité inter-foliaire s'évapore [[Jennings et al., 2007](#)]. En effet, d'après [Powers et Brownyard \(1954\)](#) il existe une répartition différente de l'eau au sein de l'unité structurale du gel C-S-H :

- l'eau évaporable (située dans les pores capillaires) ;
- l'eau adsorbée (située sur les particules solides qui est la moins liée) ;
- l'eau non évaporable (l'eau de constitution des hydrates, présente dans les groupements hydroxyles comme le Si-OH ou le Ca-OH). C'est l'eau qui a réagi avec le ciment anhydre pour donner des C-S-H. [[Mounanga, 2003](#)].

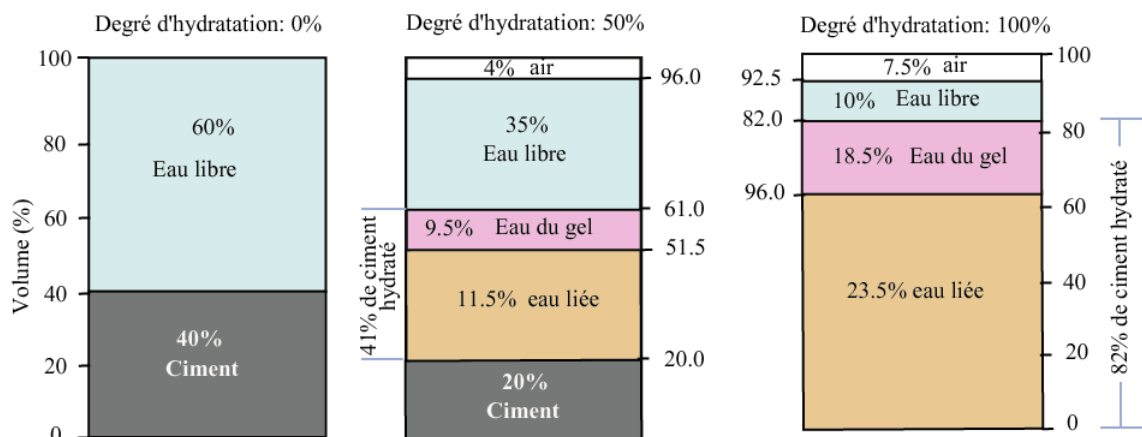


Figure I-18 : Représentation schématique modifiée des trois étapes d'hydratation d'un ciment Portland de rapport e/c=0.47. Ce rapport, permet une hydratation complète. Environ 18% des pores capillaires restent dans l'échantillon, dont 10 % sont remplis par l'eau [modifié de [Czernin, 1962](#)].

« L'eau du gel » est l'eau évaporable dans les pores du gel, tandis que l'eau dans les pores capillaires est dite « eau libre » (Figure I-18). L'eau liée est combinée chimiquement avec l'eau issue du gel C-S-H [Hansen, 1963]. L'eau capillaire réagit avec le ciment non hydraté, ce qui n'est pas le cas pour l'eau du gel. Un troisième système de pores est constitué par des vides d'air résultant l'air entraîné. Ces vides sont sensiblement plus grands que les pores capillaires (supérieurs à 10 μm) [Popovics, 1992 ; Mindess et *al.*, 2002].

2.9.1 La perméabilité

Une étude microstructurale poussée engendre une étude de la perméabilité qui renseignera sur la porosité accessible au sein d'une pâte de ciment durcie. La perméabilité est une grandeur intrinsèque qui dépend de la structure interne du matériau cimentaire et notamment de la porosité ainsi que la connectivité des réseaux de pores. La perméabilité définit la capacité d'un réseau poreux à être traversé par un fluide sous un gradient de pression donnée. Différentes méthodes permettent de la mesurer et sont présentées dans le chapitre II. La perméabilité est en grande partie influencée par la composition de la pâte de ciment durcie notamment par le rapport **Eau /Ciment** qui est directement lié à la porosité capillaire (Figure I-19). La porosité totale, la taille du réseau poreux mais aussi le degré d'hydratation augmentent avec l'augmentation du rapport E/C [Christensen et *al.*, 1996 ; Hearn 1997 ; Breysse et Gérard, 1997 ; Neville, 2000 ; Choinska, 2006 ; Harmani, 2009 ; Bourissai, 2010].

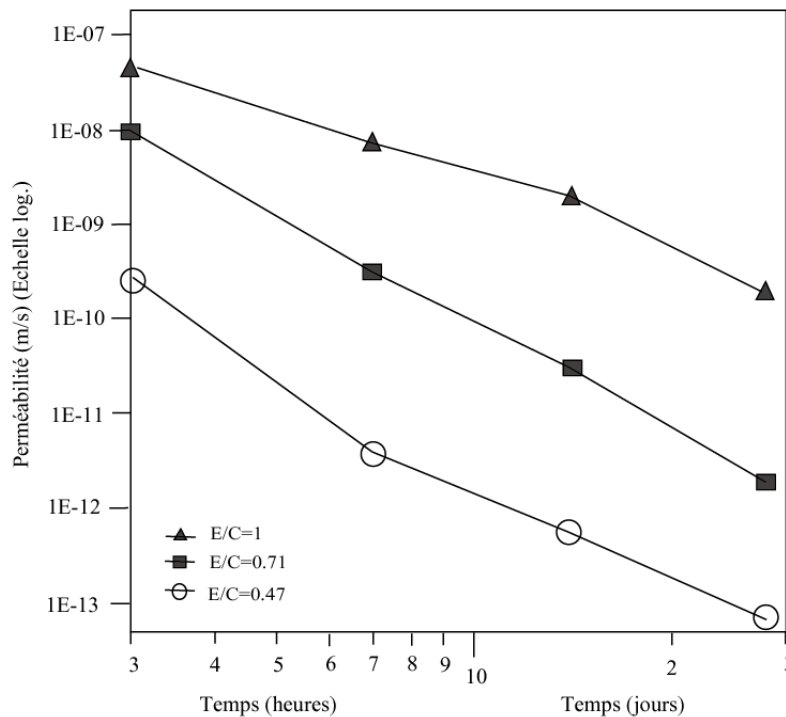
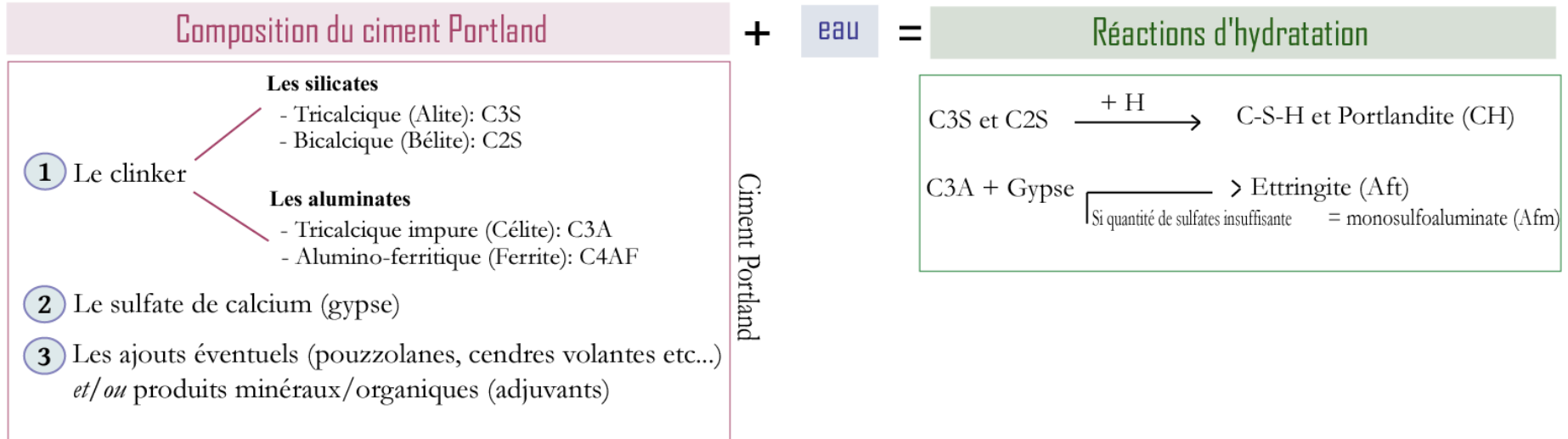


Figure I-19 : Valeurs de la perméabilité en fonction du temps d'hydratation pour différents rapports E/C [Nyame and .I. M. Illston 1980-81 cité par Christensen et *al.*, 1996]

Ainsi les valeurs de perméabilité dépendent de plusieurs paramètres du matériau à étudier qui peuvent être intrinsèques ou environnementaux.



Interactions entre les constituants du ciment Portland

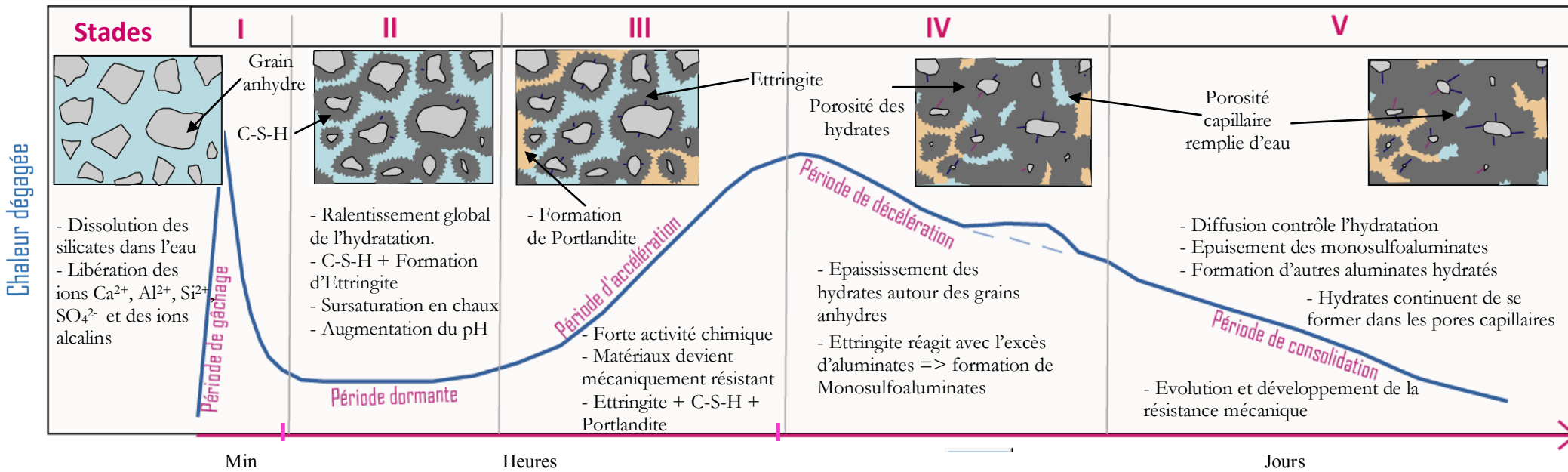


Figure I-20 : Schémas bilan des interactions entre les constituants du ciment Portland (modifié d'après Nelson, 1990).

2.10 Facteurs influençant l'hydratation du ciment

Plusieurs facteurs influencent l'hydratation du ciment comme la composition chimique et la granulométrie de la pâte de ciment durcie qui accélèrent ou retardent son hydratation. Chaque composant réagit de façon différente et possède une cinétique distincte [Schwartz *et al.*, 1997]. L'humidité relative du milieu environnant affecte également l'hydratation en jouant sur la stœchiométrie des C-S-H formés, en augmentant notamment le rapport Ca/Si [Jensen *et al.*, 1999] ainsi que la proportion d'eau de gâchage jouant sur le rapport E/C [Nonat, 1994] qui a un effet retardateur d'hydratation [Yang et Jennings 1995]. A une échéance donnée plus le rapport E/C est élevé et plus l'avancement de l'hydratation est important. Il dépend directement du volume d'eau disponible dans la pâte (soit issu de l'eau capillaire soit issu de l'eau à la surface des C-S-H ; cf. 2.8) [Powers, 1935 ; Acker, 1988 ; Baroghel-Bouny, 1994]. En revanche, au très jeune âge, pendant la période initiale, le taux d'hydratation pour des valeurs E/C faible est plus élevée (la précipitation des hydrates est plus rapide donc plus vite atteinte dans des systèmes contenant moins d'eau) [Garcia Boivin, 1999]. Les ajouts minéraux ont le plus souvent des effets retardateurs (cendres volantes) ou accélérateurs (fumées de silice) de prise, et ils servent de sites de développement des hydrates dû majoritairement à leurs grandes surfaces spécifiques [Waller, 2000].

2.11 L'Influence de la température dans l'hydratation de la pâte de ciment

Nous avons souligné dans la partie 1 du chapitre I, que l'exploitation thermique des couches géologiques aquifères est basée sur la circulation forcée d'un fluide dans le milieu souterrain perméable. La prédiction des niveaux énergétiques de l'eau extraite met en jeu les échanges thermiques, mécaniques et chimiques au sein du réservoir, où le ciment est en interaction avec les formations aquifères environnantes. Nous nous proposons, dans la suite de chapitre d'étudier l'influence de la température et de la pression sur l'hydratation de la pâte de ciment ainsi que l'effet du NaCl contenu dans le fluide environnant.

2.11.1 Effets de la température sur les hydrates et la microstructure

La température joue un rôle d'accélérateur de prise dans les processus d'hydratation de la pâte de ciment en affectant sa microstructure et en particulier les fractions volumiques des hydrates [Taylor, 1997]. Il a été étudié (cf Chapitre I- Paragraphe 2.6 ; Figure I-16) qu'à température ambiante, au très jeune âge (quelques minutes), les C-S-H sont en faible quantité. Leur quantité augmente avec le temps d'hydratation. Les tailles de pores restent homogènes et les hydrates entourant les grains anhydres sont peu abondants (observation MEB) [Jennings *et al.* 2007 ; Elkhadiri *et al.*, 2009]. L'élévation de la température entraîne une hydratation plus rapide. La structure originellement fine s'effondre pour produire une quantité initiale d'hydrates plus importante et plus hétérogène [Verbeck et Helmuth, 1968]. Ces formations d'hydrates supplémentaires engendrent, au très jeune âge, une hausse de la quantité de porosité capillaire dans la pâte. [Elkhadiri *et al.*, 2009] et la taille des pores est également affectée [Cervera *et al.* 2002 ; Bourissai, 2010]. Une étude des mesures de porosité au mercure et totale a montré que, pour une augmentation de température d'environ 60°C le volume des pores supérieurs à 30 nm

(les macropores) augmente face à une diminution du volume des pores plus petits alors que la porosité totale ne change pas avec la température (Figure I-21) [Bentur, 1979].

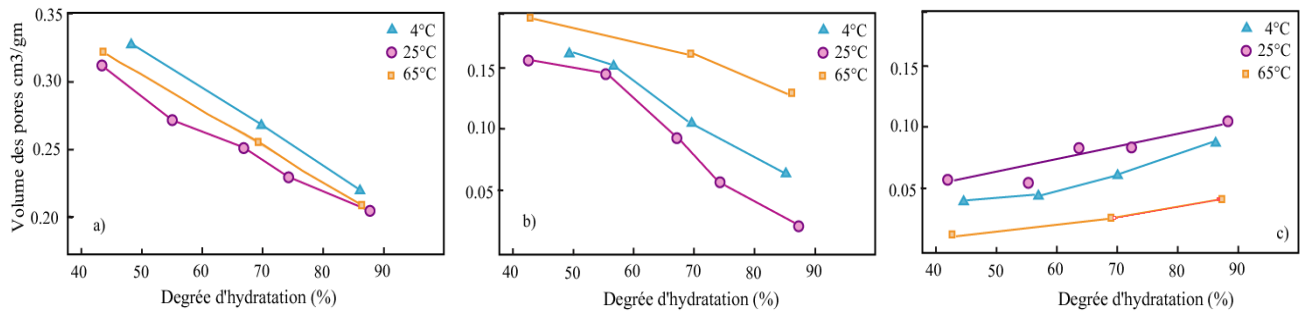


Figure I-21 : Effet du degré d'hydratation et de la température d'hydratation sur la porosité totale **a)** (déterminée par le poids perte à 105°C) et sur les macropores **b)** et sur les micropores **c)** (déterminé par porosimètre à mercure) de pâtes C₃S [Courbes modifiées d'après Bentur, 1979]

L'augmentation de la température engendre également une diminution de la formation d'ettringite et donc, de monosulfoaluminate [Lothenbach et al. 2007].

A long terme, les C-S-H créent une barrière autour des grains anhydres ce qui restreint l'accès de l'eau et par conséquent limite ou retarde la suite du processus d'hydratation [Kjellsen et al. 1990]. En effet, Elkhadiri et al., 2009 ont étudié ce processus d'hydratation au microscope électronique à balayage après 2 jours et 28 jours à différentes températures d'hydratation (Figure I-22). Ils ont observé la formation d'un liseret noir à 85°C non visible à 22°C. Il s'agit d'une discontinuité dans la matrice qui agit comme un obstacle à l'hydratation (la ralentissant).

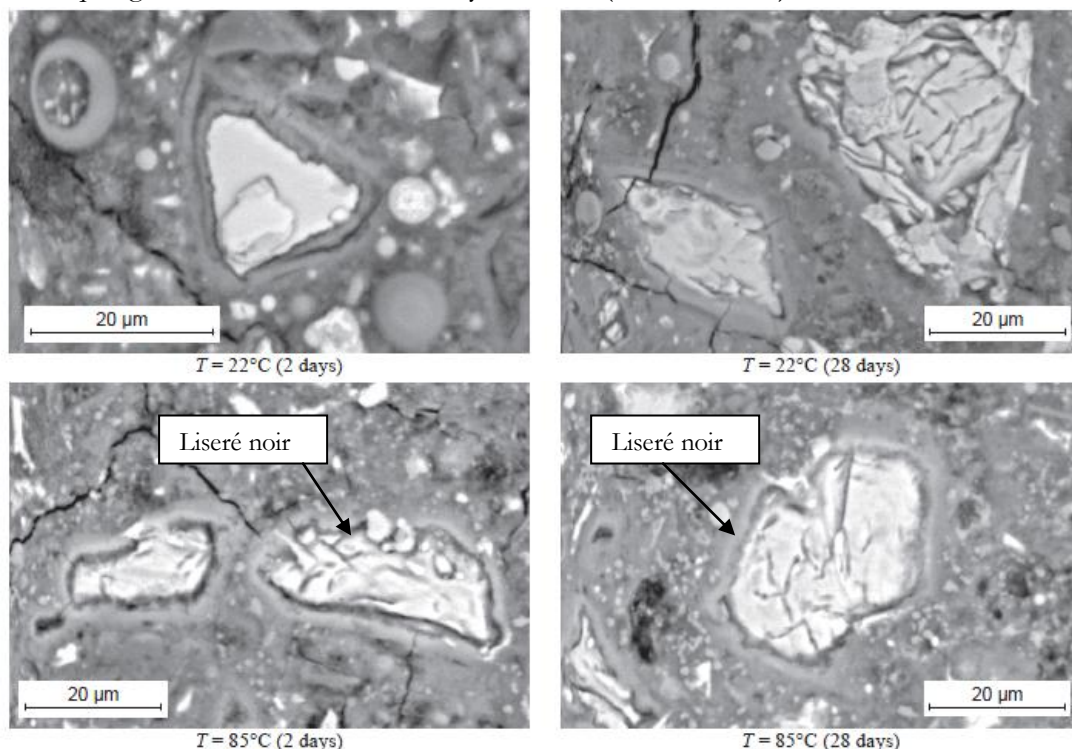


Figure I-22 : micrographie des CEM II/A-V 42.5R hydraté à différentes températures (22°C et 85°C) à 2 jours et 28 jours. Après 2 jours la matrice de la pâte de ciment hydratée à 85 ° C compte plus de C-S-H dans la zone extérieure que celle de la matrice 22 ° C. Ce phénomène s'inverse à 28 jours et la pâte hydratée à 22 ° C possède plus de C-S-H et est d'apparence plus sombre que sur les observations faites à 85°C, l'épaisseur des C-S-H autour des grains anhydres était plus importante que celle observée à 22°C. De plus, la matrice cimentaire à 85°C est plus poreuse, plus homogène et compacte que celle à 22°C, [Elkhadiri et al., 2009].

Du fait du remplissage des pores capillaires par les hydrates, la perméabilité de la pâte de ciment durcie augmente avec l'évolution du degré d'hydratation (Figure I-23a) et avec donc du rapport E/C (Figure I-23b) [Power et al., 1954 cité par Popovics, 1992]. L'augmentation de la température agit sur la perméabilité en créant une augmentation de la porosité [Gueguen et Palciauskas, 1992]. De plus, l'augmentation de la température pour une pâte de ciment non saturée, génère une détérioration de la matrice cimentaire résultant d'une augmentation de la taille des pores. Cela provoque une modification de la structure poreuse et engendre selon la géométrie des fissures induites, un accroissement de la perméabilité [Tsimbrovska, 1962 cité par Popovics, 1992]. L'effet de la température sur la perméabilité de la pâte de ciment est différente suivant si l'échantillon a subi une élévation de température pendant ou après son hydratation. En effet, selon Gallé 2001, les modifications provoquées par une augmentation de la température sur la pâte de ciment déjà durcie sont attribuées au départ d'eau du réseau poreux et plus particulièrement au départ de l'eau adsorbée et à la déshydratation des hydrates du ciment (Figure I-23c). Plusieurs études [Buckle et Taylor, 1959; Marsh et al., 1985 ; Coltston et al., 2005] confirment ces résultats en montrant une augmentation de la perméabilité avec la température, pour des pâtes de ciment durcies .

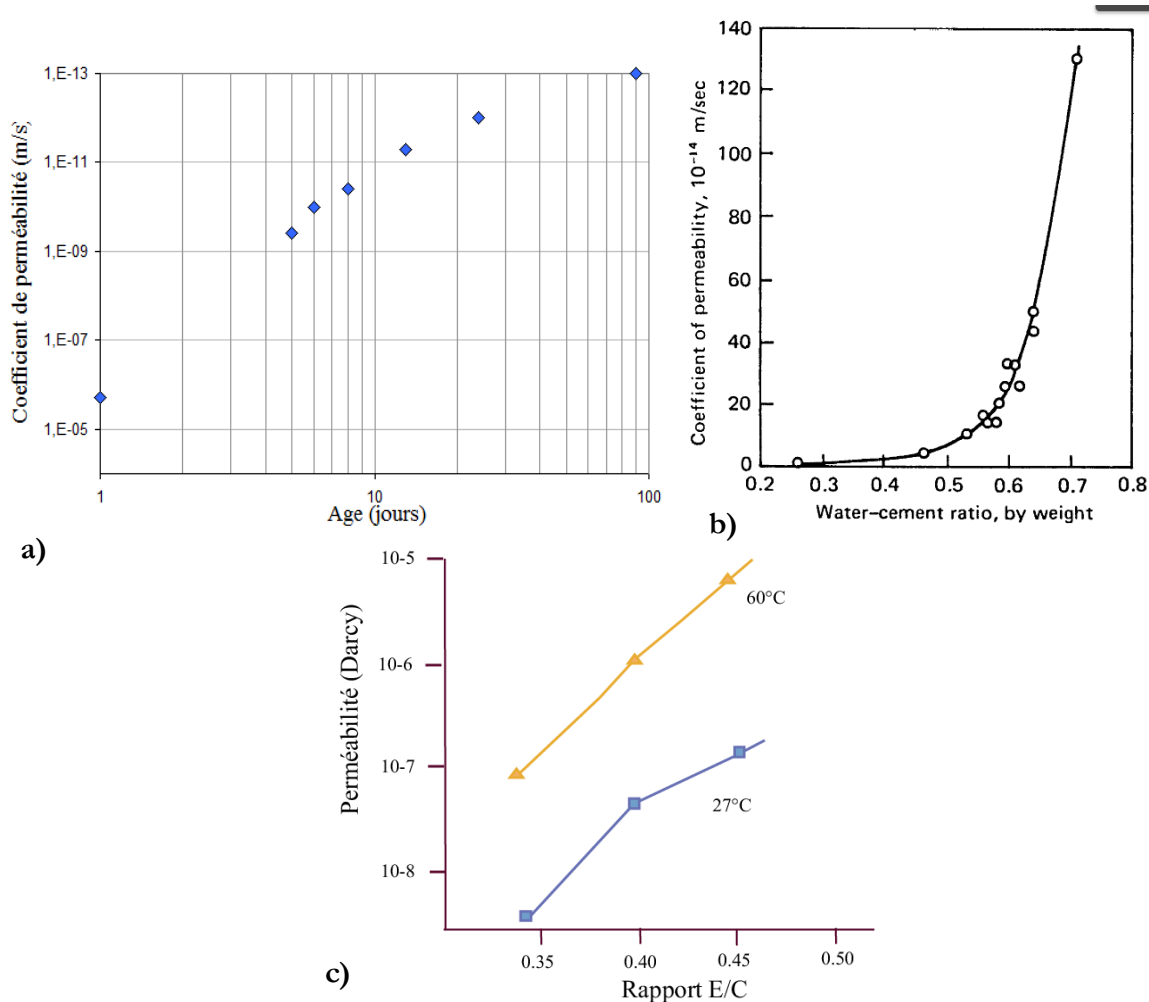


Figure I-23 a) Effet de la température sur la pâte de ciment durcie sur la perméabilité d'une pâte de ciment possédant un rapport e/c =0.7 [Power et al., 1954] ; b) Influence du rapport E/C sur les valeurs de perméabilité à plus de 28 jours [Power et al., 1954] ; c) Effet de la température sur la perméabilité en fonction de différents rapport E/C pour des pâtes de ciment déjà durcies [Odler and Koster, 1991].

2.11.2 Effets de la température sur le comportement mécanique

Ayant déjà une influence sur les propriétés microstructurales, la température influence les propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie. En effet, une température plus élevée pendant la prise de la pâte accélère l'hydratation primaire et augmente la résistance en compression au jeune âge par l'accélération de la formation des hydrates. Cependant cette tendance s'inverse après 7 jours où les échantillons hydratés sous basses températures deviennent plus résistants [Verbeck et Helmuth, 1968 ; Escalante-Garcia et Sharp 1997-1998 ; Jennings *et al.*, 2007 ; Lothenbach *et al.*, 2007 ; Elkhadiri *et al.*, 2009]. Ces effets ont également été étudiés par Carter et Smith (1958) qui ont remarqué une perte de résistance pour des températures d'hydratation très élevées (jusqu'à 130 degrés). D'après ces derniers, plus la température d'hydratation est élevée et plus la résistance de la pâte de ciment durcie sera faible très rapidement. En d'autres termes, la résistance mécanique est étroitement liée aux produits d'hydratation précipités ainsi qu'à la distribution des tailles de pores (Figure I-24) [Taylor 1976 ; Lothenbach *et al.*, 2007 ; Elkhadiri *et al.*, 2009].

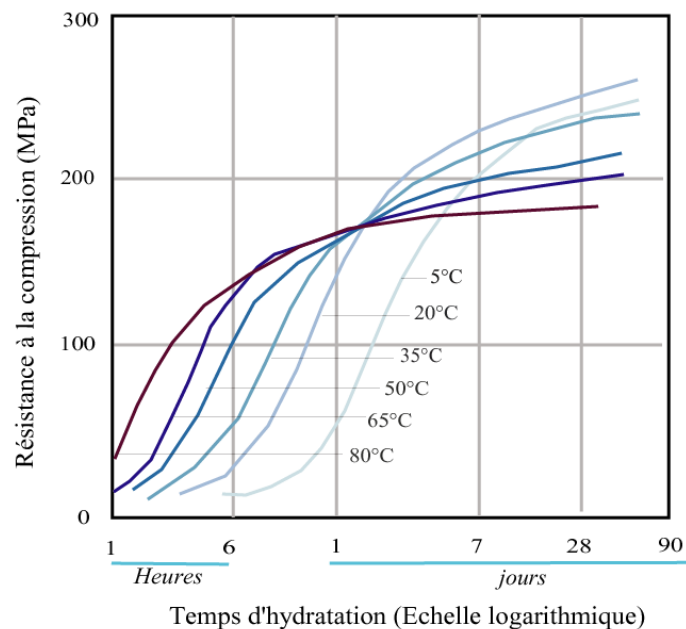


Figure I-24 : relations entre la résistance à la compression et la durée de prise d'une pâte de ciment durcie pure à différentes températures d'hydratation [Taylor, 1976].

2.12 Influence de la pression

2.12.1 Effets de la pression sur les hydrates et la porosité

La pâte de ciment coulée dans l'annulaire est soumise à différentes pressions suivant la profondeur à laquelle s'effectue la prise. Bien que les hydrates formés soient identiques à basse et haute pression tout comme dans le cas d'une variation de la température, la cinétique de formation de ces hydrates est plus rapide à haute pression qu'à pression atmosphérique [Meducin *et al.* 2008]. Ceci s'explique par une augmentation du taux de dissolution des C_3S [Jupe *et al.*, 2011] qui engendre une formation prématurée de la portlandite (CH), ce qui se traduit par un gel C-S-H mal cristallisé. De plus, la pression entraîne une fermeture plus rapide des réseaux poreux. Cependant, d'après Bresson *et al.*, (2002) bien que le degré d'hydratation des C_3S soit modifié à

haute pression, cela n'affecte pas la structure de la pâte de ciment durcie. En revanche, la pression affecte aussi l'hydratation des autres phases de la pâte de ciment durcie comme la formation des C_4AF [Jupe et al., 2011]. Au très jeune âge (quelques heures), la pression accélère considérablement la formation d'ettringite et donc la perte de gypse. L'effet de la pression sur la formation d'ettringite en fonction du temps pour un ciment de classe H hydraté à 50°C est illustré dans la Figure I-25a. Pendant les premières minutes d'hydratation, la quantité d'ettringite est sensiblement égale quelque soit la pression mais au-delà de 100 minutes l'effet de la pression sur la formation d'ettringite est clairement visible. Avec ce rôle d'accélérateur de prise, la pression a donc un effet significatif sur l'augmentation du degré d'hydratation. En effet, la pression se traduit par une augmentation de la quantité d'eau qui passe dans la couche de gel C-S-H et donc une augmentation de l'hydrolyse à la surface des grains de clinker. Cette augmentation s'explique par la libération soudaine de pression entraînant un endommagement de la couche protectrice autour des grains de ciment anhydre et, par conséquent, une augmentation du degré d'hydratation [Rahman et Double, 1982] (Figure I-25c). Ce dernier dépend de la durée de la pression appliquée sur la pâte de ciment non durcie et peut créer des microfissures. L'augmentation du degré d'hydratation et de l'accélération de la dissolution des C_3S se produit généralement si l'application de la pression a lieu juste après le gâchage.

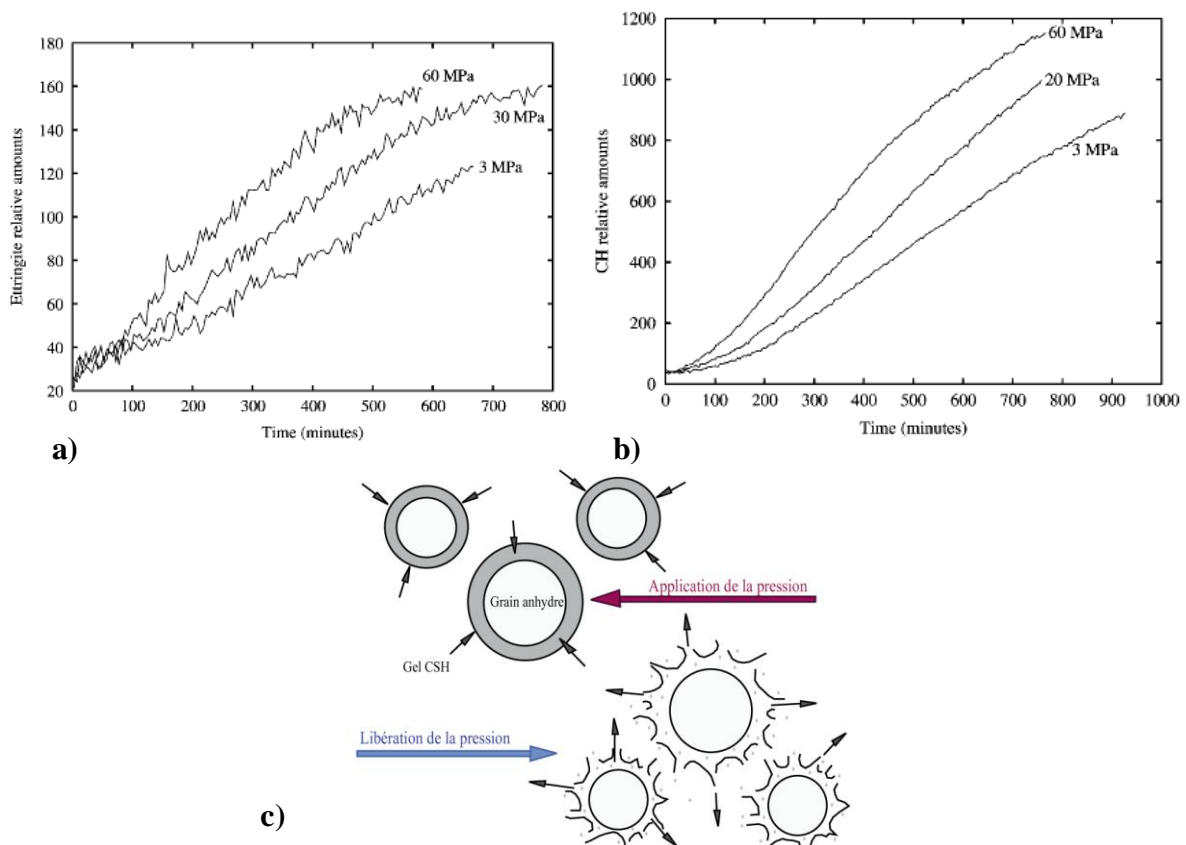


Figure I-25 a) Formation d'ettringite dans un ciment de class H hydraté à 50°C à 3, 30 et 60MPa [Jupe et al., 2011] b) Quantité de portlandite (CH) en fonction du temps d'hydratation (minutes) pour un ciment de class G hydraté à 25°C sous 3, 20 et 60 MPa [Jupe et al., 2011] (issu d'un Kinetic model d'après des mesure DRX) c) Schéma représentant l'effet de l'application et de la libération de pression sur les grains de ciments [Rahman et Double, 1982]

La pression influence donc le degré d'hydratation de la pâte de ciment anhydre en créant des espaces poreux interconnectés [Zhou et Beaudoin, 2003]. Bourissai [2010] a démontré que les

mesures de perméabilité sur les ciments au très jeune âge ont une conséquence non négligeable sur la pression de prise s'expliquant par une augmentation de la cinétique d'hydratation due à la pression appliquée. Il observe, une diminution de la perméabilité avec l'augmentation de la pression à un temps donné. Cependant, à long terme (90 jours) la pression ne joue pas sur la porosité totale mais sur la distribution des tailles de pores au sein de la pâte de ciment durcie se traduisant, pour un ciment de classe G par exemple, par une différence de perméabilité (porosité plus fine sous pression). Takla (2010) a mesuré la perméabilité d'un ciment de classe G hydraté à une pression de 20 MPa et à pression atmosphérique à 90°C et à plus de 28 jours. Il a mesuré la perméabilité avec un essai triaxial sous une pression de confinement égale à 3 MPa et une pression interstitielle égale à 2.5 MPa. Il en conclut une évolution de la perméabilité entre les deux cas et que la pression n'affecte pas le taux de connectivité des pores mais selon lui, la taille des pores serait plus fine dans le cas de l'hydratation sous 20 MPa. Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau I-7.

Tableau I-7 Valeurs de perméabilités pour des échantillons sains maturés sous pression atmosphérique et une pression d'environ 20 MPa pour une pression de confinement de 3 MPa et une pression interstitielle de 2.5 MPa [Takla , 2010].

	Pc= 3MPa
Pression atmosphérique	$K=3.7 \text{ E}^{-18} \text{ m}^2$
Pression de 20 MPa	$K=10^{-18} \text{ m}^2$

2.12.2 Effets de la pression sur le comportement mécanique de la pâte de ciment

Il existe une différence de résistance à la compression obtenue au jeune âge (quelques heures). Yazici (2006), a démontré que l'écart le plus élevé de résistance à la rupture d'un béton hydraté à pression atmosphérique et un autre hydraté avec la méthode d'autoclave est obtenu à l'âge de 8 h puis les écarts diminuent à l'âge de 16h et 24h pour s'équilibrer à long terme. Dans la majorité des publications, l'augmentation de la pression sur une pâte de ciment a apparemment peu d'effet sur le temps nécessaire pour le développement de la résistance à la compression à la température pour laquelle le système est conçu après 90 jours [Arthur, 1978 ; Takla, 2010].

2.13 Pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires

Dans le cadre de la thèse, nous avons choisi de nous intéresser au chlorure de sodium (NaCl) qui constitue 75% à 85% de la salinité totale des eaux du Dogger. Par ailleurs, une des particularités de la pâte de ciment de classe G est d'avoir une haute résistance aux sulfates. Il s'agit dans cette partie de savoir si l'eau saline serait un agent agressif externe susceptible de conduire à des dégradations, capables de gêner le pouvoir d'étanchéité du ciment utilisé dans ces puits de forage.

	Salinité (g/l)	pH	Na ⁺ (g/l)	Cr (g/l)	Ca ⁺⁺ (mg/l)	HS ⁻ (mg/l)
Dogger	27 ± 1	6.3 ± 0.4	8.3 ± 0.5	14.5 ± 1	1200 ± 150	15 ± 1

2.13.1 Les chlorures

Dans les matériaux cimentaires, les ions chlorures peuvent se combiner avec les composés hydratés du ciment et se présenter sous plusieurs formes. Ces ions pénètrent dans le ciment par

adsorption capillaire et progressent avec la phase liquide par convection, puis, ils sont diffusés par gradient de concentration [Arliquoie, 2007 ; Saillio, 2012]

Trois types de chlorures sont distinguables dans la matrice cimentaire :

- les chlorures libres
- les chlorures liés chimiquement à la matrice cimentaire
- les chlorures liés physiquement à la matrice cimentaire.

2.13.1.1 Les chlorures libres sous forme d'ions chlorures Cl⁻

Les chlorures libres représentent une partie des ions chlorures qui se trouvent sous forme ionique dans la solution interstitielle du ciment et qui sont extractibles à l'eau. Ils sont, par exemple, responsables de l'attaque des parois métalliques.

Le transport des chlorures libres dissous dans l'eau est un phénomène complexe. En effet, les ions chlorures libres sont soit entraînés dans un mouvement d'ensemble dans la phase liquide (transport par convection) soit ils se dissolvent dans l'eau (transport par diffusion) [Nguyen, 2006]. Les ions en solution aqueuse forment des édifices assez importants en s'entourant de molécule d'eau par liaison faibles (Figure I-26) [Gray et Haight 1973].

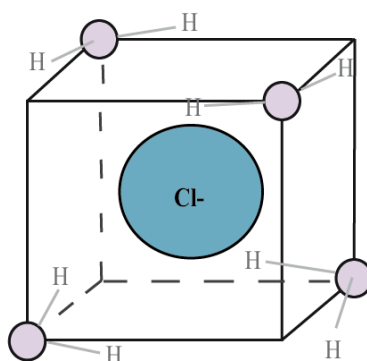
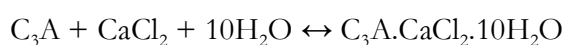
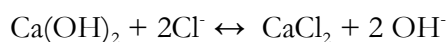


Figure I-26 : Disposition des molécules d'eau autour d'un ion chlorure, mise en avant des rayons ioniques [Gray et Haight 1973]

2.13.1.2 Les chlorures liés (ou fixés) chimiquement

Les chlorures liés chimiquement représentent une partie des ions chlorures qui restent liés aux matériaux cimentaires et ils n'attaquent donc pas le tubage. Ils réagissent principalement avec les phases aluminates de la pâte de ciment et forment des sels généralement insolubles. Ils résultent principalement de la formation des **sels de Friedel** ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$), à partir de l'aluminate tricalcite C_3A n'ayant pas réagi avec le gypse et se combinant avec les ions Cl^- [Theissing et Hest-Warddenier 1978 cité par Saillio, 2012; Ramachandran et al., 1984].



La création des sels de Friedel et la capacité de fixation des chlorures dans la pâte de ciment anhydre dépendrait soit :

- de la teneur total en aluminates (C_3A ou C_4AF) responsables de la liaison chimique des chlorures [Rasheeduzzafar et Ehtesham-Hussain, 1991 ; Tang et Nilsson, 1993] ;
- des phénomènes d'adsorption ;
- des phénomènes d'échanges ioniques [Suryavanshi et Scantlebury 1996].

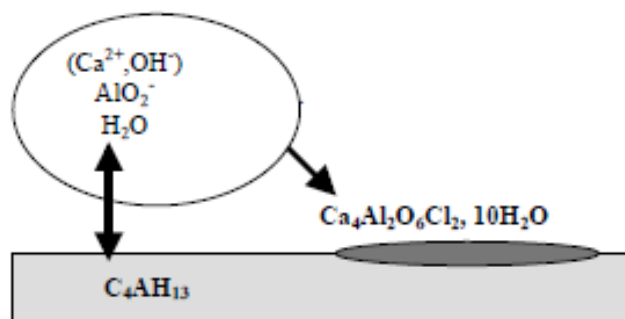


Figure I-27: Mécanisme de formation des sels de Friedel [Ji *et al.*, 1997 cité par Nguyen, 2007]

Dans le cas de l'adsorption, les ions aluminium Al^{3+} sont remplacés par les ions calcium Ca^{2+} (formation des sels de Friedel), ce qui a pour conséquence de modifier les charges du système en libérant une valence positive. Afin de rééquilibrer ces charges, les chlorures libres de la solution interstitielle se fixent à la structure des phases Afm ce qui provoque également un appauvrissement dans la solution interstitielle du fait du départ des chlorures. Pour compenser, un sodium de la solution interstitielle s'incorpore dans le réseau de C-S-H pour rétablir l'électroneutralité du système.

Dans le cas de l'échange ionique, les ions chlorures libres prennent la place des OH^- intercalés dans les feuillets d'Afm (C_4AH_{13} et ses dérivés). Par ailleurs les sels de Friedel sont sensibles à l'évolution du pH : la stabilité des sels de Friedel diminue avec le pH [Arya *et al.*, 1990 ; Goni et Guerrero, 2003]



figure I-28 : plaquettes hexagonales de sel de friedel par réaction entre C_3A et le chlorure de sodium observé au MEB au LERM 2012 , b) [Escadeillas et Hornain, 2008].

Pour Escadeillas et Hornain (2008) en raison de la consommation de C_3A et des aluminates hydratés par les sels de Friedel, ces derniers seraient un obstacle à la formation d'ettringite. Toutefois, la protection partielle apportée par les sels de Friedel peut n'être que temporaire en raison de sa transformation possible en ettringite au contact de sulfate. En effet, une augmentation de la quantité de sulfate au sein de la pâte de ciment durcie tend à réduire ces liaisons avec les chlorures (les sulfates se lient plus facilement aux C_3A que les chlorures). Le

ciment de classe G étudié à une haute résistance aux sulfates (du fait de la faible teneur en C_3A <3%), les interactions existantes entre les sulfates et les propriétés du ciment ne seront donc pas abordés dans le cadre de cette thèse.

2.13.1.3 Les chlorures adsorbés physiquement sur les C-S-H

Lorsqu'il y a présence de NaCl dans la solution interstitielle, les chlorures se fixent au gel de C-S-H et cette proportion reste importante même si les C_3A et C_4AF sont en faible quantité [Baroghel-Bouny *et al.*, 2007]. Les chlorures sont adsorbés physiquement à la surface des produits d'hydratation. Ce phénomène provient d'une substitution ionique dans la structure du gel de C-S-H [Ramachandran *et al.*, 1984 ; Beaudoin et Ramachandran, 1990]. En effet, pour conserver l'électroneutralité, les ions Na^+ chargés positivement viennent se fixer sur les C-S-H chargés négativement. La double couche de Stern explique ce mode de fixation [Stern, 1924]. La première couche chargée négativement (SiO^-) adsorberaient les ions chargés positivement comme les ions Na^+ ou Ca^{2+} de la solution. Ces derniers adsorberaient également les ions OH^- faiblement liés et donc facilement échangeables avec les ions Cl^- présents dans le milieu (Figure I-29).

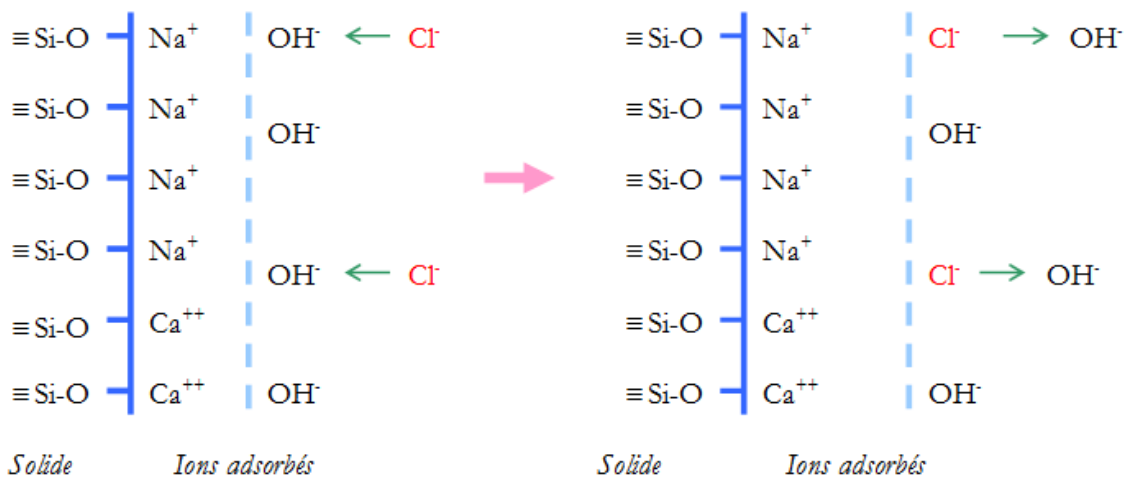


Figure I-29 : Schéma de la double couche de Stern [modifié d'après Stern, 1924 cité par Saillio, 2012]

Par ailleurs, suivant la forme des C-S-H (feuilletés ou non) ils peuvent être également incorporés dans la structure des amas de C-S-H et la quantité de chlorures qui pénètre dans les espaces interfeuilletés seraient de 40 % en considérant que le principal constituant des hydrates de la pâte de ciment durcie est le C-S-H [Beaudoin et Ramachandran 1990]. A l'opposé, Lambert *et al.* (1985) ont démontré que la quantité de chlorures sur les amas de gel de C-S-H ne représentait qu'une très faible proportion des chlorures liés. De plus, la proportion de chlorures liés chimiquement est beaucoup plus faible que celle liée physiquement [Theissing et Hest-Warddenier, 1978]. La présence de NaCl a des effets sur les $Ca(OH)_2$ et affecte également l'interface entre les $Ca(OH)_2$ et les C-S-H. Le NaCl modifie également le pic endothermique du $Ca(OH)_2$ [Nguyen, 2006]. Saillio (2012) a montré, que pour de grandes concentrations en NaCl, il y a plus de 80 % des chlorures fixés de la solution de contact sur les C-S-H et que l'augmentation de la concentration de NaCl de la solution ne provoque pas de modifications sur les gels C-S-H.

De plus, selon lui, la fixation physique semble dépendre de la longueur moyenne des chaînes de C-S-H.

La capacité de fixation des ions chlorures par les constituants de la matrice cimentaire est un facteur essentiel dans les cinétiques de transport. Les propriétés de diffusion ionique ainsi que l'ensemble des interactions décrites ci-dessus influencent la vitesse de pénétration des ions chlorures dans la pâte de ciment durcie. En effet, en plus de pouvoir modifier la microstructure de la pâte de ciment durcie, les chlorures chimiquement et physiquement liés retardent la diffusion des ions chlorures et diminuent la quantité de chlorures libres en solution [Ramachandran *et al.*, 1984 ; Mejlhede *et al.*, 1999].

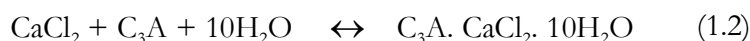
2.14 Bilan : Mécanismes d'attaque par les eaux salines

Lorsque la pâte de ciment durcie est en contact avec la solution saline, le passage du NaCl dans la solution interstitielle entraîne plusieurs mécanismes physico-chimiques plus ou moins simultanés et interdépendants. Le chlorure de sodium a une double action dans le mécanisme chimique et les interactions avec le ciment :

- La première étape est la consommation des ions calcium de la portlandite et du gel C-S-H pour former du chlorure de calcium soluble complètement ionisé, donné par la réaction (1.1) [Escadeillas et Hornain, 2008]. De plus, la dissolution de la chaux et la déstructuration des C-S-H **provoque un accroissement de la porosité du matériau.**



- La deuxième étape est la réaction entre chlorures et l'aluminate tricalcique C_3A ainsi que les aluminates hydratés, qui forment des monochloroaluminates ou sel de Friedel, schématisé par la réaction (1.2):



Les ions chlorures sont les protagonistes de la perte de résistance mécanique. Il serait intéressant d'étudier plus précisément les mécanismes liant les chlorures à la pâte de ciment anhydre.

2.15 Facteurs influençant la fixation des Cl^-

Plusieurs facteurs influencent la capacité de fixation des ions chlorures. Parmi ces facteurs, la composition de la pâte de ciment notamment le rapport E/C joue un rôle dans la capacité de fixation des chlorures lorsque ces derniers sont introduits dans l'eau de gâchage, ce qui n'est pas observable lorsque la pâte de ciment est immergée dans une solution saline [Arya *et al.*, 1990]. Les chlorures sont soit adsorbés sur les C-S-H, soit fixés par les aluminates qui dépendent tous deux de la composition du ciment [Arya *et al.*, 1990 ; Rasheeduzzafar et Ehtesham-hussain, 1991 ; Tang et Nilsson, 1993]. Il existe également une influence sur la composition de la solution interstitielle [Byfors, 1986]. Une concentration élevée en ions OH^- et en ions SO_4^{2-} dans la solution interstitielle peut réduire significativement la capacité de fixation des ions chlorures des pâtes de ciment hydratées car les hydroxyles et les sulfates se lient plus facilement à la pâte de

ciment hydratée que par les chlorures. La durée d'immersion ainsi que l'âge du matériau [Diamond, 1986 ; Arya et al., 1990], les caractéristiques du milieu poreux sont des facteurs qui influencent la fixation des Cl⁻. Les quantités de chlorures fixés dépendent également de la nature de l'addition minérale utilisée [Saillio, 2012].

Tableau I-8 : Tableau récapitulatif des effets des facteurs environnementaux sur la prise des ciments et leurs caractéristiques microstructurales et mécaniques

Facteurs environnementaux		Actions
Effet de la température sur la pâte de ciment	<i>Microstructure</i>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Accélération de l'hydratation primaire ◆ Augmentation de la formation d'hydrates au jeune âge et notamment la formation de C-S-H ◆ Formation d'une barrière C-S-H autour des grains qui retarde l'hydratation à long terme ◆ Diminution de la formation d'ettringite ◆ Augmentation de la porosité capillaire au jeune âge ◆ Augmentation des macropores contre diminution des micropores. Porosité totale inchangé ◆ Perméabilité augmente avec la température
	<i>Comportement mécanique</i>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Baisse de la résistance mécanique après 7 jours ◆ Rc liée aux produits d'hydratation et distribution des tailles de pores
Effet de la pression sur la pâte de ciment	<i>Microstructure</i>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Rôle d'accélérateur de prise ◆ Modification des C₃S qui n'affecte pas la structure de la pâte durcie ◆ Gel de C-S-H mal cristallisé ◆ Endommagement des couches protectrices ◆ Augmentation de la perméabilité
	<i>Comportement mécanique</i>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Différence noté dans la résistance en compression au jeune âge ◆ Pas de différences à long terme
Effet des chlorures sur la pâte de ciment	<i>Microstructure</i> <i>Comportement mécanique</i>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Capacité de fixation dépend soit de la teneur en aluminates de la pâte de ciment soit des phénomènes d'adsorption ◆ Formation de sel de Friedel ◆ Sulfate réduit la liaison entre les chlorures et les composants de la pâte de ciment ◆ Une forte teneur en sel retarde l'hydratation <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Au jeune âge la résistance est plus importante mais l'effet s'inverse à long terme

3 Conclusions du chapitre

La bibliographie détaillée des aquifères du Dogger et de l'Albien du bassin de Paris a permis de comprendre quelles sont les caractéristiques géologiques, chimiques et physiques des terrains environnant les puits de forage géothermiques. Cela a également permis de cerner les types d'agressions impliquées dans la détérioration des ciments utilisés dans ces puits et d'introduire ainsi la notion d'évolutions potentielles de la pâte de ciment durcie au cours du temps. Il s'est avéré que la nappe du Dogger (réservoir le plus important d'Ile de France et très utilisé dans l'exploitation géothermique) est une nappe présentant une salinité élevée (environ 30g/l) soumise à des températures et pressions (20MPa et 90°C) susceptible d'interagir avec le ciment.

L'étude bibliographique sur la géothermie basse énergie en France et notamment en Ile de France a permis de connaître les spécificités des puits géothermiques basse énergie, de présenter les techniques de forage et d'appréhender les problématiques de cimentation et notamment de connaître les différents rôles des pâtes de ciment utilisées dans les puits géothermiques ainsi que leur utilisation commune.

L'étude bibliographique sur les ciments Portland de façon générale a permis de comprendre quelle est l'influence de la température et de la pression sur le comportement physique et mécanique de la matrice cimentaire et comment ces paramètres rentrent en compte dans leur hydratation et/ou dans leur détérioration.

Enfin l'étude bibliographique détaillée réalisée sur les réactions chimiques existantes entre l'eau chargée en NaCl et les composants hydratés de la pâte de ciment (C-S-H et C-H) a permis de comprendre la formation d'entités chimiques comme les sels de Friedel ou encore l'interaction des phénomènes chimiques entre les chlorures et les hydrates.

Cette recherche bibliographique a donc permis de déterminer les paramètres environnementaux importants liés au contexte de cette thèse et permet d'établir un cadre expérimental. Dans un puits, le ciment est hydraté sous différentes conditions de température et de pression suivant la profondeur. Nous avons vu que ces deux facteurs, et notamment la température, ont une influence importante sur les propriétés physiques et mécaniques de la pâte de ciment durcie. En plus de ces deux paramètres, la présence de NaCl dans le fluide interstitiel de la roche réservoir peut influencer les propriétés du matériau cimentaire à long terme. L'étude bibliographique a montré une influence importante de la température. Cependant, son effet combiné avec la pression et la présence de NaCl reste encore à démontrer et devra être pris en compte dans l'élaboration du programme expérimental dans le chapitre suivant (chapitre II). L'étude des ciments de classe G et allégés en bentonite dont les propriétés mécaniques et microstructurales sont peu connues (surtout pour le ciment allégés) seront étudiés par la suite ainsi que des ciments issus d'un chantier basse énergie en Ile de France.

Chapitre II. Programme expérimental

1 Démarche méthodologique

Le chapitre bibliographique a montré que plusieurs facteurs environnementaux relatifs aux puits géothermiques basse énergie pouvaient engendrer des modifications significatives sur l'hydratation de la pâte de ciment. Afin d'intégrer efficacement les facteurs environnementaux et de comprendre comment ces derniers influencent l'hydratation des pâtes de ciment, il est nécessaire de mettre au point un appareillage de maturation d'éprouvettes permettant de régler les conditions de température et de pression au cours de l'hydratation des pâtes. Le panel de ciment (classe G, allégé en bentonite, pouzzolanique) utilisé dans la mise en place de ces puits, leurs différentes utilisations ainsi que leurs différentes formulations rendent hasardeuse toute généralisation.

L'évolution potentielle des propriétés physiques et mécaniques des principaux ciments utilisés dans les puits géothermiques est importante à étudier pour des raisons environnementales ou d'étanchéité d'une part mais aussi pour des raisons de pérennité des puits d'autre part.

Pour la compréhension de ces différentes propriétés, une étude microstructurale poussée est indispensable.

Ainsi il devient essentiel d'adopter une méthodologie rigoureuse dans la mise en place d'un protocole expérimental permettant de :

- Développer un appareillage permettant de simuler les facteurs environnementaux présents dans les puits géothermiques ;
- Préciser les caractéristiques microstructurales de la pâte de ciment en les corrélant avec les résultats physiques et mécaniques;
- Utiliser des méthodes physiques non destructives, rapides à mettre en œuvre, (e.g la vitesse du son ou la fréquence de résonance) pour obtenir des indications fiables sur des propriétés mécaniques (e.g la résistance à la compression) ;
- Corréler les résultats issus des mesures non destructives et destructives, dans le but de proposer des relations empiriques reliant les précédentes grandeurs physiques et mécaniques qui seront utilisables sur le chantier ;
- Comparer les différentes pâtes de ciment utilisées entre elles, afin de mieux comprendre leurs mécanismes d'hydratation ainsi que leurs différentes propriétés physiques et mécaniques.

Le programme expérimental doit s'appuyer sur une approche multi-échelle permettant de répondre aux différents objectifs fixés précédemment cités.

Un autre intérêt de l'étude est d'analyser des éprouvettes réalisées directement sur un chantier géothermique, avec des éprouvettes gâchées en laboratoire et de leur faire subir le même protocole expérimental et surtout le même programme de mesure. Ceci permettra d'établir des comparaisons physiques et mécaniques des pâtes de ciment entre elles.

1.1 Chantier d'un puits géothermique

Nous avons eu l'opportunité de nous rendre sur un chantier de puits géothermique en région parisienne au sein duquel il nous a été permis de prélever des échantillons de différentes pâtes de ciment préparées *in situ* utilisées pour la cimentation des tubages. Le chantier s'est déroulé pendant une période d'environ quatre mois : deux mois consacrés au forage du puits producteur et deux autres mois consacrés au forage du puits d'injection.

1.1.1 Présentation du site

Le chantier s'est déroulé en Ile de France dans le bassin de Paris. Le secteur d'étude est localisé près d'une centrale thermique existante. Cette installation géothermique a pour objectif non seulement de chauffer un hôpital à proximité mais aussi de nombreux logements sur la commune. La parcelle de terrain possède une superficie d'environ 7000 m². La Figure II-1 présente la situation et une vue aérienne du site.



Figure II-1. Situation, vue aérienne, et emprise de la surface du chantier (source CFG Services, 2012)

1.1.2 Coupe Lithostratigraphique

Le Tableau II-1 donne la principale série lithostratigraphique avec leur cote NGF³ du toit. Le forage du puits producteur a été réalisé du 24/08/2011 au 05/10/2011 et une étude géologique à partir de 29 mètres jusqu'aux 2275 mètres forés (2153.6 mètres de longueur en vertical) a été réalisée. L'enregistrement des paramètres de forage (couple de rotation, poids sur l'outil, pression d'injection du fluide de forage, débit des pompes, vitesse d'avancement) ainsi que la levée et l'analyse des *cuttings* (tous les 5 mètres ou tous les mètres à l'approche des cotes d'arrêt) ont été effectués lors de la réalisation du puits [COFOR, 2012].

³ Nivellement général de France

Tableau II-1 : principale série lithostratigraphique du puits de production (source CFG Services)

Série stratigraphique	Profondeur à partir de la surface	Cote NGF du toit	Caractéristiques
Oligocène-Stampien	9 m	- 124 m	Marnes vertes
Eocène supérieur-Priabonien	De 9 à 64 m	De 124 à 69	Marnes blanches, calcaire de Champigny, marnes infra-gypseuses
Eocène supérieur-Bartonien (Marinésien)	De 64 m à 79 m	De 69 à 54	Sable de Monceau calcaire de Saint-Ouen
Eocène supérieur-Bartonien (Auversien)	De 79 m à 109 m	De 54 à 24 m	Sables de Beauchamp, marne blanchâtre à grise
Eocène moyen- Lutétien	De 109 m à 145 m	De 24 à -12 m	Marnes et caillasses, calcaire grossier
Eocène inférieur-Ypresien (Sparnacien-Cuisien)	De 145 m à 175 m	De -12 à -42 m	Sables de Soissonnais avec débris de macrofossiles
Paléocène-Montien	De 175 m à 199 m	De -42 à -66 m	Calcaire argileux blanc, marne blanchâtre
Crétacé supérieur-Sénonien	De 199 à 626 m	De -66 à -489	Craie blanche, argile verte, dolomite, silex
Crétacé supérieur-Turonien	De 626 m à 797 m	De -489 à -647.5m	Craie, niveaux marneux, craie argileuse
Crétacé supérieur-Cénomanién	De 797 m à 883 m	De -647.5 à -727m	Alternance calcaire et craie argileuse
Crétacé inférieur-Albien supérieur	De 883 m à 929 m	De -727 m à -770 m	Formation des argiles du Gault
Crétacé inférieur-Albien inférieur	De 929 m à 1042 m	De -770 à -875	Sable gris, alternance argile et sable
Crétacé inférieur-Aptien/Barrémien	De 1042 à 1179.5m	De -875 à -1002	Argiles versicolores, niveaux de grès blanchâtre, argiles ocre
Crétacé inférieur-Néocomien	De 1179.5m à 1293 m	-1002m à -1106.5 m	Sable gris, présence d'oolithes ferrugineuses, marnes
Crétacé inférieur-Purbeckien	De 1293 m à 1335 m	-1106.5 à -1145 m	Calcaire blanchâtre, dolomie calcaire
Jurassique supérieure-Portlandien	De 1335m à 1473 m	-1145 à -1272	Calcaire argileux et gréseux.
Jurassique supérieur-Kimmeridgien	De 1473m à 1634 m	-1272 à -1421	Alternance marno-calcaire, grès
Jurassique supérieur-séquanien	de 1634 m à 1704 m	-1421 à -1486 m	Calcaire
Jurassique supérieur-Rauracien	De 170 m à 1792 m	De -1486m à -1567.5m	Calcaire oolithique, calcaire gréseux
Jurassique supérieur-Argovien	De 1792 m à 1930 m	-1567.5 à -1696 m	Calcaire gréseux, marne, oolithes ferrugineuses
Jurassique supérieur-Oxfordien	De 1930 m à 2049 m	-1696m à -1807.5 m	Alternance de marnes et calcaire
Jurassique moyen-Callovien	2049 m à 2090 m	-1807.5 à -1846	Marnes
Jurassique moyen-Bathonien	2090 m à 2275 m	-1846 m à 2020 m	Niveau Comblancien, niveau oolithique, niveau alternance marno-calcaire

1.1.3 Données physico-chimiques du réservoir du Dogger

Des diagraphies différées ont été réalisées afin de caractériser le réservoir (épaisseur, porosité, thermographie du réservoir). Des tests de remontée de pression ont également été enregistrés pendant 12 heures ainsi que des analyses d'eau. L'interprétation des données a caractérisé six niveaux producteurs dont deux sont attribués au Comblanchien (débit produit de 6% par rapport à la contribution totale) et quatre niveaux producteurs sont attribués au niveau oolithique (débit produit de 94% par rapport à la contribution totale). Les résultats de sondage ont montré que le Dogger pouvait être capté entre 2090 et 2275 mètres de profondeur. La température maximale enregistrée en fond de puits est de 85°C. La hauteur productrice est de 16.3 mètres et la salinité moyenne est environ égale à 32 g/l et les valeurs de pH mesurées, sont égales en moyenne à 6,40. Cette salinité et ce pH confèrent au fluide une corrosivité significative qui sera inhibée à l'aide d'un traitement anticorrosion approprié (d'après CFG Services). Il n'y a pas de présence de H₂S (oxydation de ce gaz par l'oxygène) mais présence de CO₂ en quantité non négligeable (48%). La présence de sulfates et de sulfures (0,60 mg/l) est à noter. De fortes teneurs en fer total ont été mesurées, ce qui peut engendrer à long terme, des problèmes de corrosion des cuvelages des puits. Le réservoir du Dogger dans cette zone du bassin de Paris, possède une perméabilité moyenne de 3,06 Darcy. La transmissivité moyenne est de 50,5 Dm.

1.1.4 Caractérisation du puits

- Réalisation d'un puits dévié

Un doublet géothermique de direction SW-NE a été réalisé sur le site comprenant un puits de production et un puits d'injection dévié séparés d'une longueur de 1400 mètres (Figure II-2).

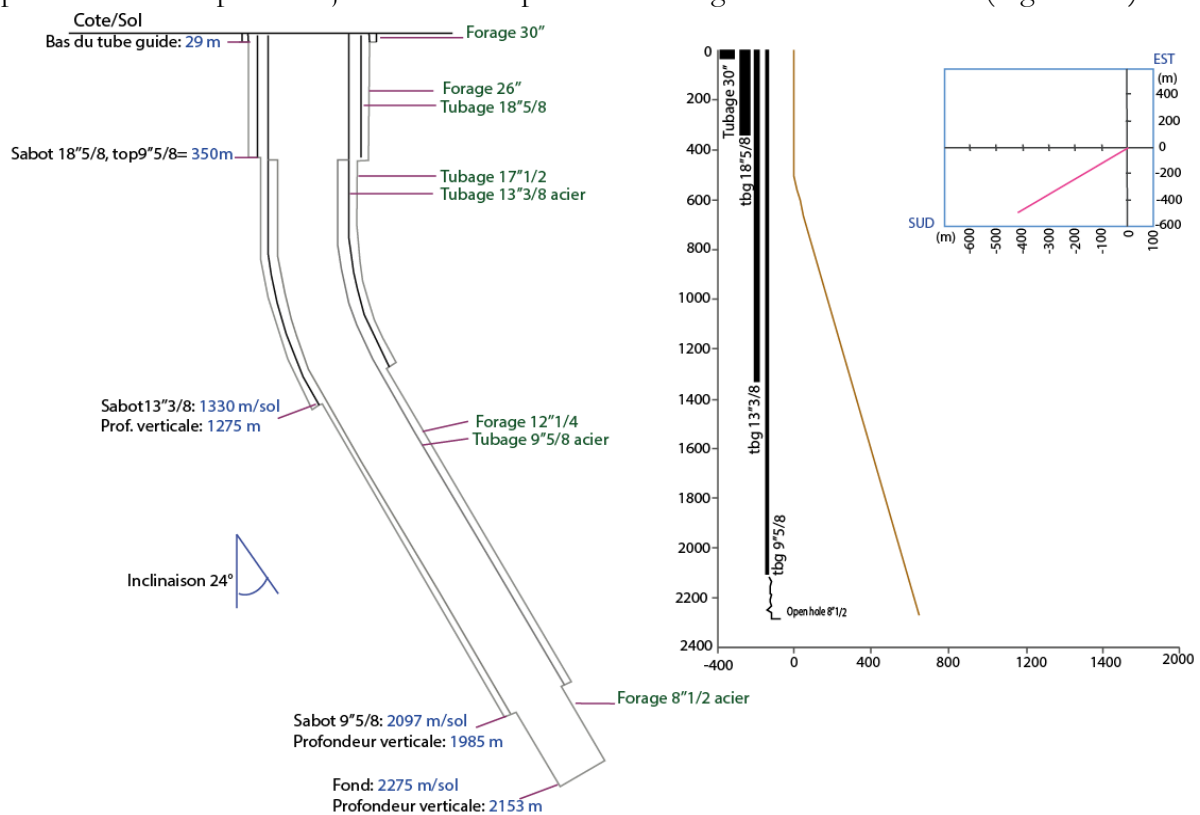


Figure II-2 : Coupe technique du puits de production et la section verticale et projection horizontale jusqu'au toit du réservoir (modifié d'après COFOR, 2012).

La coupe technique du puits est la suivante :

- Un tube guide de diamètre 700 mm mis en place à 29 mètres, bétonné jusqu'en fond de cave.
- Un tubage de 18"5/8 mis en place à 348 mètres et cimenté sur toute sa hauteur
- Un tubage 13"3/8 mis en place à 1330 mètres et cimenté sur toute sa hauteur
- Un tubage 9"5/8 mis en place à 2097 mètres et cimenté jusqu'à 350 mètres. Pour le puits producteur, le tubage a été coupé à 348 mètres afin de ménager une chambre de pompage.

Pour chaque puits dévié, trois étapes de cimentation ont été réalisées à différentes profondeurs. Au total, cinq types de ciment ont été utilisés tout au long du puits. Il s'agit de ciments de classe G, de ciments pouzzolaniques, de ciments allégés en bentonite et dit de « basse densité ».

1.1.5 Présentation des ciments prélevés sur site

Puits de production : de manière très simplifiée la cimentation se résume en trois étapes :

- Première étape de cimentation

La première étape de cimentation s'est déroulée jusqu'à 348 mètres de profondeur au niveau du tubage 18"5/8. Jusqu'à cette profondeur, un ciment allégé a d'abord été coulé puis un ciment pouzzolanique (jusqu'à 30 mètres) et enfin un ciment de classe G.

- Deuxième étape de cimentation

La deuxième étape de cimentation s'est effectuée au niveau du tubage 13"3/8, où du ciment de classe G a été majoritairement utilisé. Cette cimentation correspond également à la double cimentation effectuée au niveau de l'aquifère de l'Albien avec un ciment de classe G et un ciment allégé dit de « basse densité ».

- Troisième étape de cimentation

La troisième étape de cimentation correspond à la cimentation du tubage 9"5/8 mis en place au niveau du Dogger. Un ciment de classe G a été également utilisé majoritairement dans cette partie du puits et une double cimentation a été mise en place au niveau du Dogger pour éviter une éventuelle pollution des nappes et des couches supérieures. Un ciment de classe G et un ciment allégé en bentonite ont donc été utilisés pour cette double cimentation.

Les mêmes étapes de cimentation ont été réalisées sur le puits d'injection à la différence que le ciment allégé dit de « basse densité » a été remplacé par du ciment allégé en bentonite.

La formulation exacte des pâtes de ciment utilisées ne nous a pas été communiquée pour des raisons de confidentialité. Le Tableau II-2 présente les notations, les densités ainsi que les adjuvants utilisés pour chaque pâte de ciment quand ces renseignements nous ont été communiqués.

Tableau II-2 : Caractéristiques des pâtes de ciment utilisées dans le puits de production

Type de ciment	Etape de cimentation	Densité	Caractéristiques connues
Classe G	1 ^{ère} cimentation	1.85	Adjuvants utilisés : Antimousse, dispersant, retardateur et Fluid loss
	2 ^{ème} cimentation	1.88	
	3 ^{ème} cimentation	1.90	

Pouzzolanique	1 ^{ère} cimentation	1.63	Clinker + poudre diatomée + cendre Composition du clinker : CaO/SiO ₂ = 3 C ₃ S% : 64 C ₂ S% : 15 C ₃ A% : 2 C ₄ AF% : 13 Adjuvants utilisés: Réducteur + FeSO ₄
Allégé en bentonite	2 ^{ème} cimentation (puits d'injection)	1.58	Ciment de classe G + 2% en masse de ciment de bentonite
	3 ^{ème} cimentation	1.60	
Basse densité	2 ^{ème} cimentation (puits de production)	1.20	Adjuvants utilisés : Antimousse + Fluid loss + trois autres adjuvants non communiqués

1.1.6 Bilan

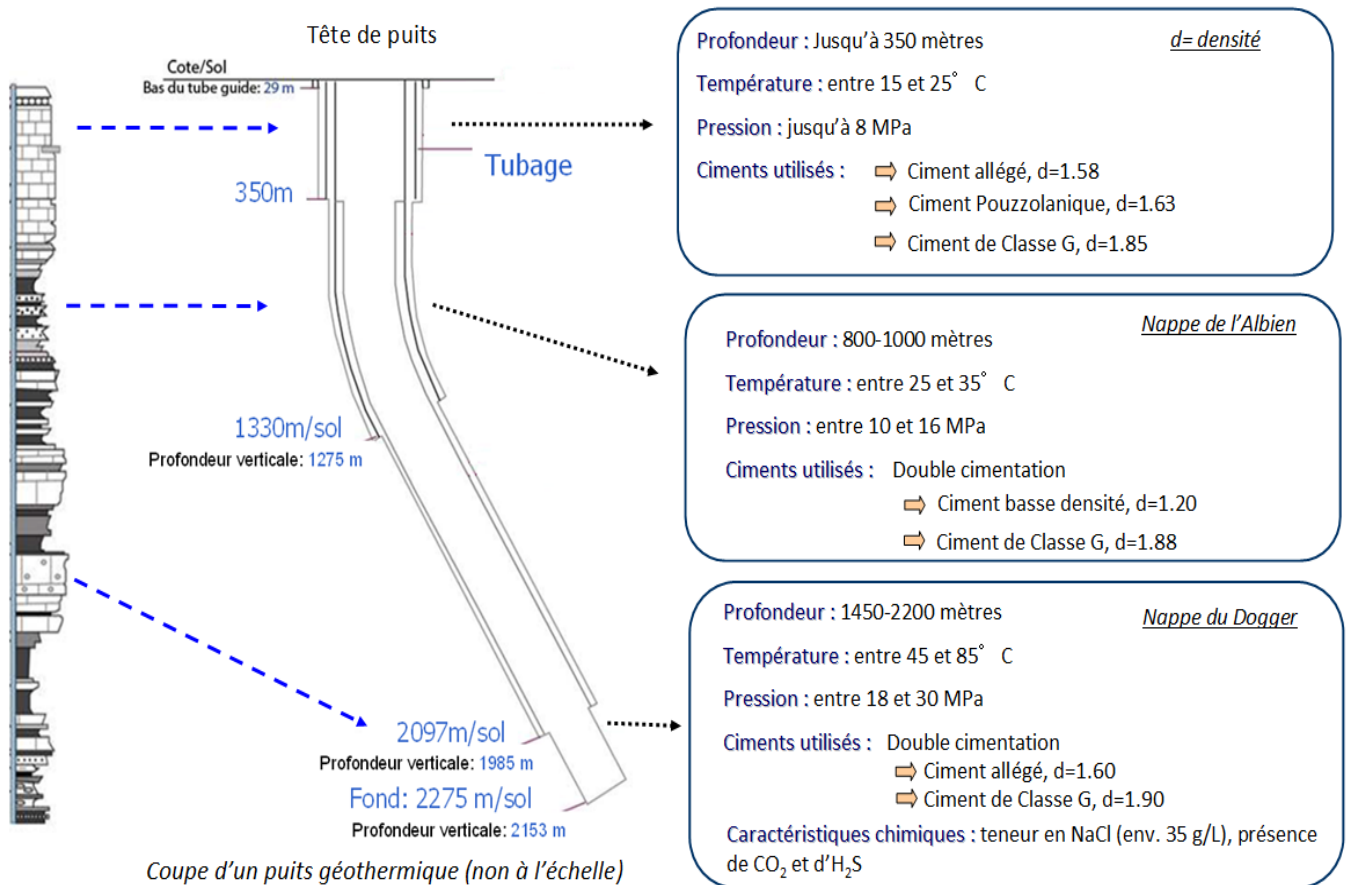


Figure II-3 : Schémas bilan récapitulatif

Il s'avère que deux types de ciments sont couramment utilisés tout au long du puits. Il s'agit du **ciment de classe G** et du **ciment allégé** en bentonite. Afin de réaliser des essais les plus représentatifs des conditions réelles, nous avons utilisé ces deux types de ciments pour fabriquer des éprouvettes qui ont ensuite été hydratées suivant les conditions environnementales présentes aux différentes profondeurs d'un puits géothermique indiquées en Figure II-3. Certains paramètres environnementaux comme l' H_2S , le CO_2 et les concentrations par endroit, riche en sulfates et sulfures ne seront pas étudiés dans le cadre de ce travail pour des raisons de sécurité d'une part (la manipulation de l' H_2S contraint à des installations chimiques adaptées) et que le CO_2 n'est pas toujours présent dans le Dogger du bassin de Paris d'autre part. La présence de sulfure ne sera pas prise en considération.

C'est pourquoi nous limiterons nos essais aux paramètres de température, pression et présence de NaCl.

1.2 Ciments préparés en laboratoire

1.2.1 Formulation et désignation du ciment de classe G

Un ciment de classe G (classification de l'*American Petroleum Institute, API*) a été majoritairement utilisé pour la préparation des éprouvettes. Ce ciment est fréquemment utilisé pour la cimentation des puits de forage géothermiques ou pétroliers. Il s'agit d'un ciment à Haute Résistance aux Sulfates (teneur en C_3A inférieure à 3% d'après la norme [10A/ISO 10426-1 : 2000](#) de l'API). Le rapport eau/ciment choisi pour les essais est égal à 0.44 et la densité est égale à environ 1.9 (tous deux représentatifs des valeurs utilisés dans un puits). La composition du ciment de classe G utilisé est présentée dans le Tableau II-2.

Tableau II-3 : Composant et spécifications chimiques de la pâte de ciment de classe G

Composants	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
%	61,2	17,69	1,7	16,3

La formulation choisie est la suivante :

Tableau II-4 : Composition pour de 2 litres

Composants	Quantité (g)
Ciment	1305,89
Eau	565,90
D047 (anti-sédimentation)	10,44
D604AM (dispersant)	15,80
D153 (Antimousse)	1,96

Chaque constituant a été pesé au $1/100^{\text{ème}}$ de gramme près.

Pour une question de précision et de fiabilité des résultats, chaque série de mesures s'effectue sur des éprouvettes provenant de la même gâchée (6 au total).

1.2.2 Formulation et désignation du ciment allégé en bentonite

Un ciment allégé en bentonite a été gâché au laboratoire. Le ciment allégé est un ciment de classe G comportant un pourcentage de bentonite. Nous avons cherché à retrouver les mêmes densités que celles utilisées dans le puits à savoir une densité moyenne de 1,58. Le pourcentage de

bentonite à rajouter dans le mélange avec le ciment varie de 2 à 4 % et varie selon la bentonite utilisée. Pour la fabrication des pâtes de ciment allégées en laboratoire, la masse de la bentonite à utiliser correspond à 2,25% de la masse du ciment. Pour avoir une densité égale à 1.58, compte-tenu des propriétés gonflantes de la bentonite le rapport E/C choisi est égal à 0.91. Le dispersant n'a pas été utilisé car il rendait le mélange trop visqueux. La formulation utilisée pour la fabrication du ciment allégé est présentée dans le Tableau II-5

Tableau II-5 Composants utilisés dans la fabrication de 1L de pâte de ciment allégée

Composants	Quantité (g)
Ciment	805,00
Eau	738,00
D047 (anti-sédimentation)	6,44
D153 (anti-mousse)	1,19
Bentonite	18,1

1.2.3 Fabrication des éprouvettes de pâte de ciment

- **Pâtes de ciment de Classe G**

Un mixeur équipé d'une cuve de 2.5 litres est utilisé pour la préparation de coulis de ciment. La première étape de fabrication est le malaxage de l'adjuvant anti-mousse avec l'eau pendant 5 min à 4200 t/min. Par la suite, deux autres adjuvants (dispersant et anti-sédimentation) ainsi que le ciment sont ajoutés et mélangés toujours avec une vitesse de malaxage de 4200t/min pendant 20 secondes. La troisième et dernière étape est l'augmentation de la vitesse de malaxage à 12000 t/min pendant 35 secondes

- **Pâte de ciment allégée**

La première étape est le malaxage de l'eau et de la bentonite pendant 30 min (± 5 min) à 3200 t/min. Ensuite l'anti-mousse est ajouté dans le mélange à une vitesse de 4200 t/min pendant 5 min. La troisième étape est l'ajout de l'anti-sédimentation pendant 20 s à la même vitesse. Enfin, la dernière étape est l'ajout du ciment au fur et à mesure dans le mélange, avec espacement d'une minute entre chaque ajout pour obtenir un mélange homogène. A noter que si le ciment est versé sans temps d'attente le mélange ne prend pas. Une fois que tout le ciment a été versé dans le mélange (cette étape peut prendre plusieurs minutes), la vitesse de malaxage passe à 12000 t/min pendant une minute.

1.2.4 Fabrication des moules calcaires simulant l'encaissant du puits géothermique

Nous avons vu que le niveau producteur du Dogger est constitué, en partie, de calcaire oolithique possédant une porosité proche de 20%. En outre, à une telle profondeur (plus de 2000 mètres) la température et la pression existantes sont de l'ordre de 90°C et 20MPa. Les fluides sont chargés en éléments dissous comme la présence de NaCl.

L'objectif est de simuler les conditions présentes dans un puits de forage géothermique soumis des températures et pressions différentes. Pour cela, des moules ont été préparés avec un calcaire

oolithique de 20% de porosité et d'une perméabilité mesurée égale à 10^{-15} m². Outre le fait que l'aquifère du Dogger soit constitué d'un calcaire oolithique d'environ 20%, ce choix s'explique car pour que le coulis de ciment soit en contact avec une solution saline, il était nécessaire d'utiliser un matériau poreux.

Des images au microscope optique ont été réalisées sur le calcaire utilisé pour fabriquer ces moules et sont présentées dans la Figure II-4 . Il s'agit d'un calcaire oolithique, homogène, provenant d'une carrière exploitant un calcaire d'âge Bathonien (Dogger supérieur) à proximité de Caen. La porosité connectée est facilement observable sur cette figure.

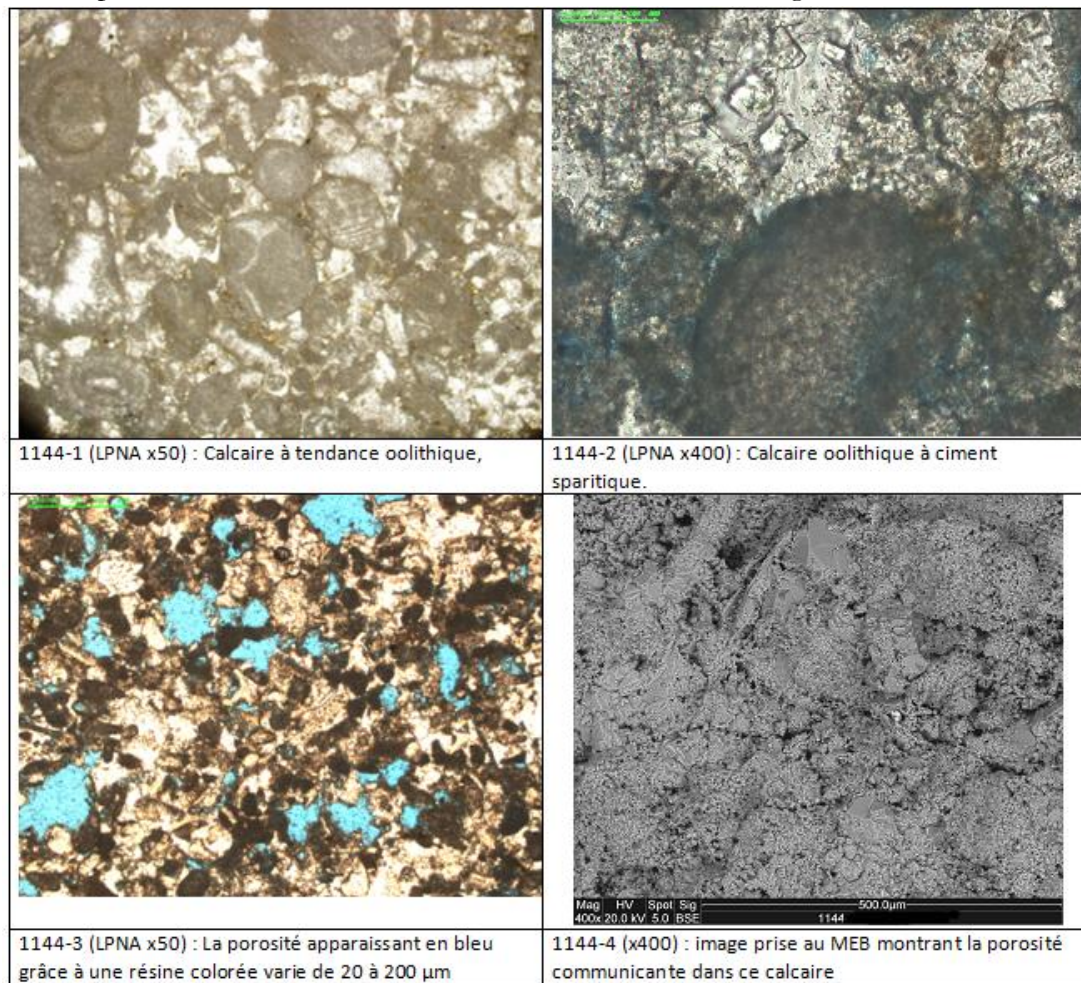


Figure II-4 : Image issue du microscope optique et électronique à balayage du calcaire de Caen

1.2.5 Coulage des échantillons

Les moules de calcaire cylindriques d'un diamètre de 44 mm et d'une hauteur de 110 mm (Figure II-5) sont remplis de coulis (pâte de ciment non durcie) jusqu'à la moitié de leur hauteur et sont piqués 50 fois, puis 20 fois après le coulage de la deuxième moitié. Cette étape sert à minimiser la formation de bulles d'air occlus dans la pâte de ciment après le malaxage.

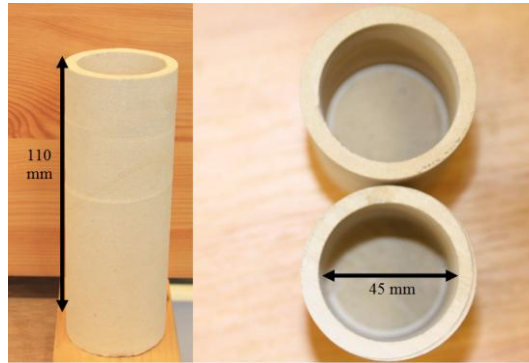


Figure II-5 : Photographie représentant le calcaire oolithique utilisé comme moule

Par ailleurs, la densité (rapport de la masse totale par le volume) de la pâte de ciment ainsi que la viscosité (utilisation du viscosimètre) sont mesurées. La mesure de la viscosité se fait en considérant que le coulis de ciment est un fluide plastique de Bingham. La viscosité est calculée à l'aide de la formule $\mu_p = 1.5(\theta_{300} - \theta_{100})$ (avec θ_{300} relevé à 300 r/min et θ_{100} relevé à 100 r/min).

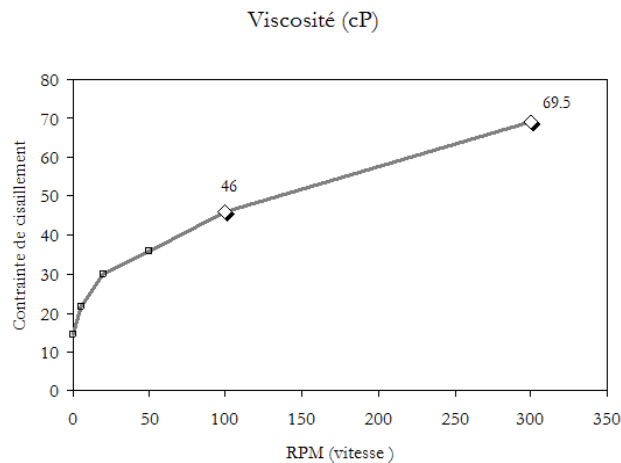


Figure II-6 : graphique représentant la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de rotation afin de calculer la viscosité de la pâte de ciment classe G

Les viscosités **moyennes** pour les pâtes de ciment de classe G et les pâtes de ciment allégées en bentonite sont présentées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Moyenne des densités et des viscosités du classe G et allégées

	Densité (g/cm ³)	Viscosité (cP)
Densité	1,9	35
Viscosité	1,58	NR

• **Cure d'hydratation des échantillons :**

Une série des moules contenant la pâte de ciment est placée dans des bacs d'eau pendant 7 jours (temps nécessaire à l'interruption du réseau capillaire) Après cette période de cure de 7 jours, les échantillons sont carottés à l'aide d'un carottier de diamètre 40 mm. Après le carottage, les éprouvettes obtenues sont sciées et rectifiées pour obtenir une longueur de 80 mm ainsi que des surfaces parallèles. L'ensemble de ces opérations est réalisé à température ambiante.

2 Présentation du protocole expérimental

Le protocole expérimental est présenté sur le schéma Figure II-7

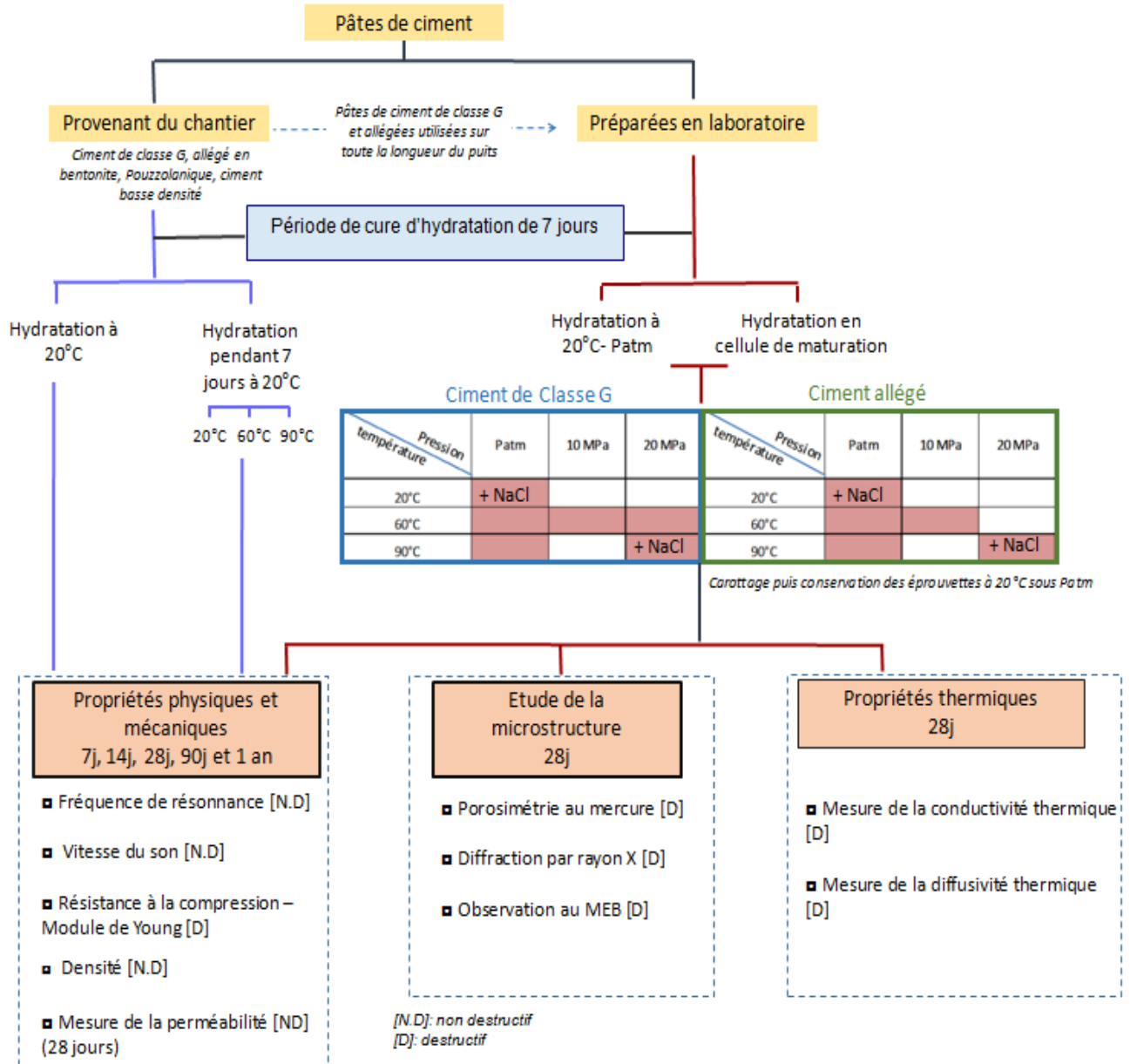


Figure II-7 : Schémas bilan représentant le programme expérimental conçu

• Pâtes de ciment étudiées

L'objectif de ce travail est d'évaluer d'une part :

- (i) les caractéristiques physico-mécaniques d'une pâte de ciment utilisée dans un puits géothermique en contact avec des environnements extérieurs typiques de ce puits ;
- (ii) de caractériser l'évolution de ces propriétés dans le temps ;
- (iii) de proposer une méthode de mesure utilisant des les résultats des mesures non destructives permettant d'accéder à des résultats directement utilisable sur le chantier.

Une étude de la microstructure a également été mise en place dans le but de comprendre les phénomènes physiques et mécaniques. Les éprouvettes gâchées en grand nombre en laboratoire et dans des conditions plus strictes ont permis de déterminer un cadre de mesure fiable qui a ensuite pu être validé sur des éprouvettes gâchées sur le chantier dans des conditions moins reproductibles. Conformément aux données du chantier, les éprouvettes gâchées à partir de ciment de classe G et à partir de ciment allégé en bentonite, ont été préparées en laboratoire. Pour ces éprouvettes, un dispositif expérimental a été conçu à l'IFSTTAR (présenté dans le Chapitre II – Paragraphe 3) permettant de simuler les conditions environnementales de l'hydratation du ciment (température, pression, présence du NaCl dans le fluide) dans un puits géothermique et de comparer séparément l'influence de ces facteurs sur les propriétés physico-mécaniques du matériau.

Ainsi, les éprouvettes préparées en laboratoire (panel représentatif des ciments utilisés sur le chantier) sont soumises à différents couples de température et de pression pendant 7 jours d'hydratation. Les différents couples de température et de pression choisis reproduisent très schématiquement les conditions environnementales pour l'hydratation **en sub-surface** (20°C, Pression atmosphérique), **à environ 1000 m** (60°C, 10MPa) et **2000 m de profondeur** (90°C et 20MPa). Les cases en couleur dans lesquels sont inscrits « + NaCl » précisent qu'il s'agit d'éprouvettes hydratées en présence de NaCl (avec une teneur de 40g/l) dans le fluide environnant (Figure II-7). Bien que la concentration moyenne dans les nappes du Dogger soit environ égale à 35 g/l dans le bassin de Paris, la nappe du Trias (se trouvant juste en dessous du Dogger dans le log stratigraphique) possède des teneurs en NaCl de plus de 150 g/l. C'est pour cette raison que nous avons choisi une teneur supérieure, égale à 40 g/l. A noter qu'au minimum 4 éprouvettes ont été coulées pour chaque couple P/T.

Après 7 jours de cure à différents couples P/T en présence ou non de NaCl dans la solution, les échantillons sont carottés puis conservés dans des bains à 20°C sous pression atmosphérique. Si les échantillons ont été préalablement hydratés en présence de sel, alors les éprouvettes sont conservées à 20°C sous pression atmosphérique avec une teneur de 40 g/l de NaCl dans le bain, renouvelée toutes les deux semaines (pour connaître l'effet du NaCl).

Les éprouvettes issues du chantier, sont majoritairement conservées dans des bains à 20°C sous pression atmosphérique. Certaines, notamment les pâtes de ciment de classe G allégées en bentonite issues du chantier, ont été conservées à 20°C-Patm pendant 7 jours puis placées dans des bains à 20°C, 60°C et 90°C sous Patm (ceci dans le but d'étudier l'effet de la température après une hydratation à 7 jours dans des conditions d'air ambiante et de Patm).

- **Les essais réalisés**

L'objectif est de minimiser le nombre d'essais destructifs sur le chantier.

Les méthodes non destructives permettent de réaliser plusieurs mesures sur le même échantillon et de diminuer l'incertitude sur la valeur relative.

La mesure des propriétés mécaniques des pâtes de ciment utilisées dans un chantier géothermique pourrait permettre de mettre en évidence leur évolution dans le temps.

Les propriétés mécaniques des matériaux se divisent généralement en deux catégories:

- (i) les déformabilités sous l'effet des sollicitations mécaniques (mesurées par la fréquence de résonance et la vitesse du son ainsi que par des essais de chargement déchargement [paragraphe Chapitre II – Paragraphe 4.1 et 4.2] ;

- (ii) les résistances à des sollicitations mécaniques (mesurées par la méthode de résistance à la compression).

Des mesures de densité apparente, du calcul du module d'élasticité dynamique (E_d) par mesure de la fréquence de résonance ainsi que des mesures de la vitesse des ondes longitudinales V_p et de résistance à la compression sont effectuées sur les éprouvettes provenant du chantier et celles préparées en laboratoire (à 7, 14 28 ,90 jours et 1 an quand il était possible).

Par ailleurs, une étude de la microstructure est incontournable dans la compréhension de ces propriétés mécaniques et physiques lorsque le coulis de ciment est soumis à des contraintes extérieures (température, pression présence de NaCl) pendant son hydratation. C'est pourquoi, des observations au MEB (Microscope Optique à Balayage ; imagerie sur la microstructure, sur les hydrates et la porosité), des mesures de DRX (Diffraction de rayon X ; connaissance des phases minéralogique en présence), de porosimétrie au mercure (connaissance des porosités dans la compréhension des propriétés mécaniques) et enfin des mesures de perméabilité (connaissance de l'effet des paramètres environnementaux sur l'étanchéité des pâtes) seront réalisées sur les éprouvettes préparées en laboratoire à 28 jours d'hydratation (plus de 80% de l'hydratation est terminée).

De plus, les propriétés thermiques ont été mesurées par des essais de conductivité thermique afin d'évaluer les performances isolantes des pâtes de ciment hydratées sous des conditions équivalentes à un puits géothermique (Figure II-7). Un état de l'art de la mesure de conductivité thermique est présenté en annexe III.

3 Mise au point d'une cellule de maturation des éprouvettes de coulis de ciment

3.1 Présentation générale

Un nouveau dispositif expérimental a été conçu à l'IFSTTAR avec pour objectif la reproduction des conditions de l'hydratation du ciment en prenant en compte les conditions de température, de pression, intégrant les fluides chargés chimiquement, qui règnent dans un puits géothermique. (Figure II-8 et Figure II-9). Le dispositif est composé d'une enceinte en inox d'une capacité de 4 litres équipée d'un couvercle étanche d'une capacité maximale de 220 bars relié à un surpresseur, d'un manomètre sortie de 0-300 bars, d'une vanne d'isolement et d'une vanne d'impulsion. Le surpresseur est relié à une bouteille d'azote. Ce dispositif assimilé à une cellule d'hydratation peut accueillir quatre échantillons. Le groupe de surpression de 200 bars est constitué d'un filtre d'entrée de gaz, d'un manomètre d'entrée 0-250 bars (0-25MPa) et d'un châssis en aluminium anodisé. Pour compléter le dispositif et assurer les températures souhaitées et pouvant monter jusqu'à 90°C, des colliers chauffants sont disposés autour de la cellule et reliés à un boîtier de régulation pour atteindre les températures souhaitées.

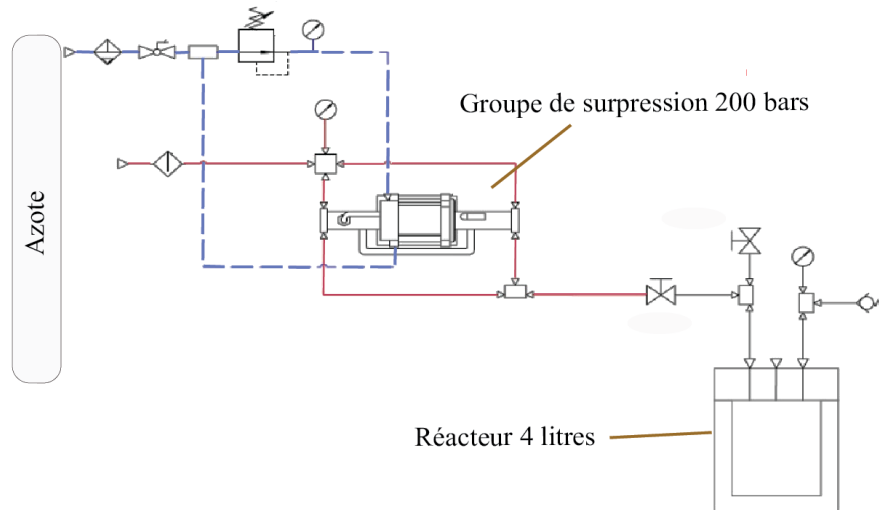


Figure II-8 : Schémas de principe de l'ensemble surpresseur/cellule (D'après le concepteur Maximator)



Figure II-9 : Photographie du montage et de la cellule de maturation vue de dessus

3.2 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est le suivant : le gaz utilisé (dans ce cas de l'azote), est mis sous pression dans le surpresseur. Ce dernier est constitué d'une chambre et d'un piston de large diamètre. L'augmentation de la pression s'obtient en évacuant le gaz vers un piston de diamètre inférieur et à l'aide de clapets anti-retour. La pression souhaitée atteinte est envoyée dans la cellule via un circuit fermé. Des vannes pilotes permettent d'arrêter l'augmentation de la pression dans la cellule, le surpresseur régule lorsque la pression finale est atteinte.

La pression initiale à fournir pour atteindre la température et la pression souhaitée a été calculée en utilisant l'équation des gaz parfaits ($PV=nRT$) présentée dans la Figure II-10. Avec P , la pression du gaz (en Pa), V le volume occupé par le gaz (m^3), n la quantité de matière (en mole) et enfin R la constante universelle des gaz parfait (égal à $8,3144621 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). A titre d'exemple, si la température et la pression finale souhaitées sont respectivement de 60°C et 200 bars (20MPa), il est nécessaire de fournir une pression initiale de 176 bars.

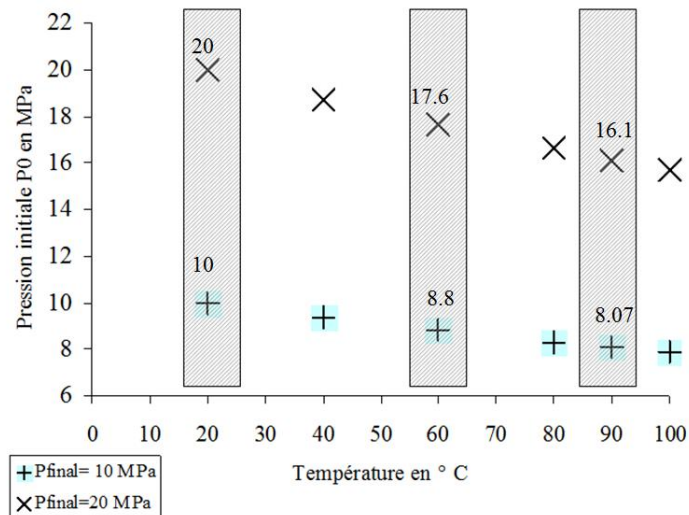


Figure II-10 Pression initiale à mettre en fonction de la température souhaitée

4 Mesure des propriétés physiques et mécaniques

4.1 Fréquence de résonance, NF EN 14580 (2005)

- **Généralités**

La mesure de la fréquence de résonance est une méthode non destructive qui permet d'analyser la vibration transitoire naturelle d'un échantillon provoquée par une impulsion mécanique externe. Cette impulsion se propage longitudinalement, en flexion ou en torsion dans l'échantillon à une vitesse qui est fonction des propriétés élastiques du matériau jusqu'à sa mise en résonance [NF EN 14146 et NF EN 14580, 2005]. La résonance correspond donc à la tendance qu'un système à osciller à son amplitude maximale pour une fréquence particulière. Un accéléromètre est utilisé pour mesurer cette vibration mécanique [Smith, 1997; Mari et al., 2001; Dandé, 2002; Leder, 2008; Saad, 2011; Guimond-Barrett et al., 2013]. Les signaux de compression et de flexion sont mesurés à l'aide de deux accéléromètres de 6 mm de diamètre avec une gamme de fréquences de 1 à 80 kHz. D'après la norme NF EN 14146, la fréquence des accéléromètres doit être au moins deux fois supérieure à celle de l'échantillon à considérer. La fréquence de résonance étant en moyenne de 18 kHz pour les pâtes de ciment, les accéléromètres utilisés conviennent. Cet essai présente une bonne répétabilité inférieure à 2%.

- **Principe de l'essai**

La méthode utilisée pour mesurer cette résonance consiste à soumettre les pâtes de ciment durcies à une excitation longitudinale (compression) au moyen d'une légère impulsion externe (ici une bille métallique). La bille métallique tombe sur la face supérieure de l'éprouvette d'une hauteur constante et connue guidée par un tube en plastique (Figure II-11). Les éprouvettes sont placées verticalement en équilibre sur l'un des accéléromètres pour mesurer les fréquences de résonance associées à la propagation d'ondes de compression (Figure II-11). L'accéléromètre est maintenu verticalement sur un noyau en bois à l'aide d'une base en caoutchouc afin d'isoler l'échantillon des vibrations qui l'entourent. Le second accéléromètre est fixé sur la surface latérale

de l'échantillon à l'aide d'une bande élastique pour étudier la réponse à la flexion hors de l'excitation longitudinale.

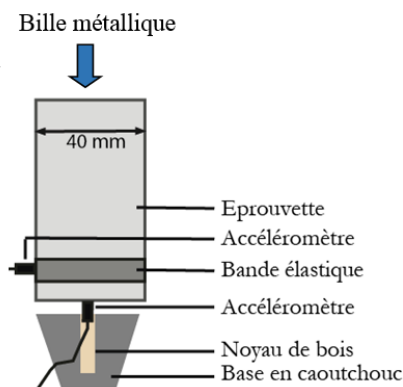


Figure II-11 : Schémas représentatif du dispositif de fréquence de résonance

- **Taille de l'échantillon**

Concernant les dimensions des échantillons, la norme française [NF EN 14146] préconise une longueur au moins deux fois supérieure à la plus grande dimension de la base. La norme américaine [ASTM C215-08] n'impose pas d'élancement, mais précise que les meilleurs résultats sont obtenus pour des élancements entre 3 et 5, avec un élancement minimal de 2. Les éprouvettes étudiées ont toutes un élancement de 2.

- **Résultats bruts**

La réponse du matériau face à l'impulsion donne un maximum d'amplitude à sa fréquence de résonance (FDR). Les relevés de temps d'accélération des vibrations libres recueillis par les deux accéléromètres sont stockés dans un ordinateur. Les signaux dans le domaine temporel ont été numérisés avec 2048 points et un intervalle de temps de 10 μ s donne une courbe sinusoïdale amortie dans le temps [Saad, 2011]. Une analyse spectrale utilisant la transformée de Fourier est utilisée pour traiter les données brutes de l'accéléromètre (FFT) [Smith, 1997; Mari *et al.*, 2001]. Il en résulte un spectre des fréquences mettant en évidence la FDR (pic d'amplitude la plus élevée) (Figure II-12). La fréquence de résonance évaluée est valable à ± 20 Hz.

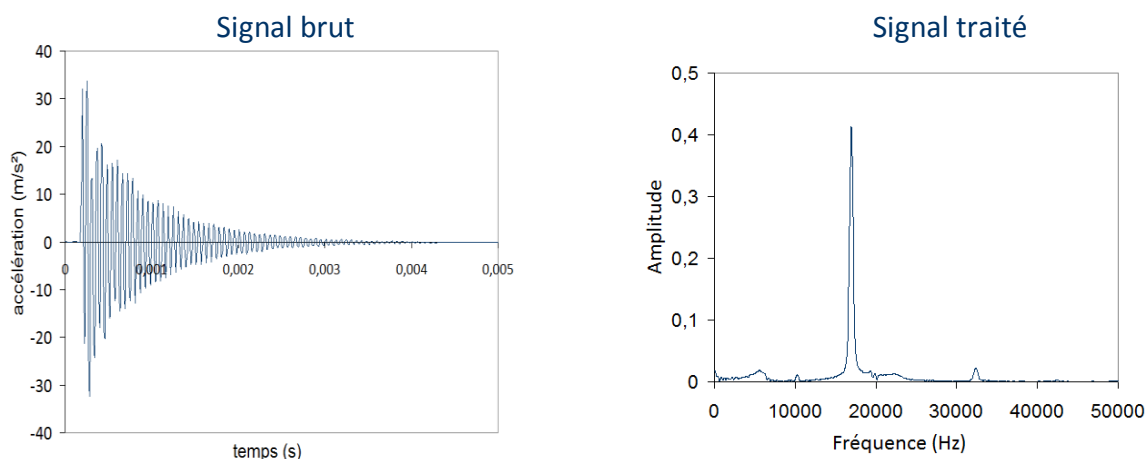


Figure II-12 : A droite le signal brut obtenu après la mesure, à gauche, le signal obtenu traité après l'application de la transformée de Fourier.

- **Utilisation des résultats**

La mise en vibration d'un matériau permet de déterminer certaines propriétés élastiques comme le module dynamique. Les relations suivantes sont utilisées pour déterminer les vitesses des ondes de cisaillement et de compression grâce à la mesure de fréquence de résonance.

$$V_s = 2 \times L \times f_s \quad (2.1)$$

$$V_p = 2 \times L \times f_p \quad (2.2)$$

où V_s est la vitesse des ondes de cisaillement [m.s],

V_p est la vitesse de l'onde de compression [m.s],

L est la longueur de l'éprouvette [m],

f_s et f_p sont respectivement les fréquences de résonance des ondes de cisaillement et des ondes de compression en [Hz].

La longueur d'onde est supposée être égale à deux fois la longueur de l'éprouvette lors de la vibration libre pour les échantillons avec les extrémités libres et avec un rapport longueur sur diamètre de l'ordre de deux ou plus [Ryden et al. 2006]. Les modules de Young dynamiques (module dynamique E_d en GPa) et de cisaillement (G_0) peuvent être calculés grâce aux valeurs mesurées de vitesse du son et connaissant la masse volumique de l'échantillon (ρ) [Nazarian et al. 1999]:

$$E_0 = \rho \times V_p^2 \quad (2.3)$$

$$G_0 = \rho \times V_s^2 \quad (2.4)$$

Sur la base des équations (2.3) et (2.4), et en supposant l'homogénéité, l'isotropie et l'élasticité linéaire, le coefficient de Poisson peut être déterminé à partir des valeurs calculées de E_0 et G_0 par la relation suivante:

$$\nu = \frac{E_0}{2G_0} - 1$$

4.2 Vitesse du son, NF EN 14579 (2005)

La mesure de la vitesse du son (vitesse des ondes longitudinales) est une méthode non destructive qui permet de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux [Bourbié et al., 1986]. Il s'agit d'une méthode très utilisée pour étudier l'évolution de l'endommagement des matériaux [Couvreur et al., 2001 ; Saad, 2011]. La vitesse du son dans les matériaux est une fonction directe de leurs propriétés élastiques et de leur compacité : plus la porosité du matériau est faible, plus la propagation des ondes est rapide. Inversement, dans les matériaux présentant des points faibles de cohésion, des fissures, des strates, les impulsions contournent ces espaces remplis d'air et la durée de la propagation de l'onde est plus longue.

- **Appareillage**

L'appareil est composé d'un générateur d'impulsion électrique, d'une paire de transducteurs, d'un amplificateur et d'un appareil électronique permettant de mesurer l'intervalle de temps qui s'écoule entre le départ d'une impulsion générée par le transducteur-émetteur et la détection de

son arrivée par le transducteur-récepteur [Saad, 2011]. Les mesures ont été faites par transparence et longitudinalement, car il est considéré que les éprouvettes étudiées ne présentent pas d'anisotropie. Afin d'assurer une bonne transmission du signal, du miel est utilisé comme produit couplant. Cet essai présente une bonne répétabilité inférieure à 3%.

4.3 Résistance à la compression [NF P 94-420 (2000)] et module de Young [NF P 94-425 (2002)]

La résistance à la compression (notée R_c) correspond à la contrainte maximale supportée par l'échantillon lors d'un essai à chargement monotone croissant. Elle permet d'avoir une information sur les performances mécaniques anticipées de la pâte de ciment durcie. L'essai est effectué sur éprouvettes cylindriques, d'élancement L/D ($L=80\text{mm}$, $D=40\text{ mm}$) égale à 2 et consiste à appliquer, à l'aide d'une presse de 10 tonnes, un effort axial de compression jusqu'à la rupture de l'échantillon. Cet essai présente une bonne répétabilité inférieure à 3%.



Figure II-13 : Photographique de la presse de 10 tonnes utilisée

L'essai s'effectue sur une éprouvette à section transversale circulaire d'un diamètre de 40 mm. Il consiste à appliquer, à l'aide d'une presse de 10 tonnes, un effort axial de compression avec un cycle de chargement/déchargement. Les déformations longitudinales et transversales de l'éprouvette sont mesurées durant l'essai qui est mené jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Au départ, l'essai est contrôlé avec une vitesse de chargement de 0.25 kN/min. Un cycle de chargement/déchargement est réalisé (selon la norme la contrainte de début de décharge est comprise entre un tiers et deux tiers de la résistance à la compression estimée et la contrainte minimale lors du déchargement est environ égale à un tiers de cette contrainte). L'objectif est d'évaluer le module de Young sécant du matériau. Après ce cycle, l'essai est poursuivi en contrôlant le déplacement avec une vitesse de 0.0005mm/min jusqu'à la rupture. Pendant l'essai, le déplacement axial est mesuré à l'aide de 3 capteurs LVDT placés sur l'éprouvette grâce à un collier de mesure. Le module de Young est calculé par $E = \sigma_l / \varepsilon_l$ avec σ_l , la contrainte axiale de l'éprouvette et ε_l la déformation axiale de l'éprouvette. Bien que les zones d'influence de frettage soient diminuées grâce au choix de l'élancement (ici un élancement 2) qui permet une bonne distribution des contraintes. Néanmoins, pour la détermination du module de Young, nous avons utilisé de la graisse anti-frettage placée sur les deux extrémités de l'échantillon. Rappelons que le

fretage est dû au frottement empêchant le déplacement libre des extrémités de l'éprouvette, engendré par le contraste de déformabilité entre la roche et les plateaux de la presse. [Homand et Duffaut, 2000 ; El Bied, 2002]

5 Etude de la microstructure des pâtes de ciment

5.1 Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique utilisée pour la caractérisation de la matrice poreuse des matériaux. La méthode consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores du matériau sous pression croissante. Le mercure est utilisé pour ses propriétés non mouillantes à température ambiante ce qui permet de contrôler l'injection à l'aide d'une mise sous pression [Washburn, 1921 ; Leon y Leon, 1998 ; Daïan, 2007]. D'après Washburn (1921), la dimension d'un pore (considéré comme un tronç de cylindres de section circulaire) est liée à la pression d'introduction du mercure. Ainsi d'après la loi de Laplace, on obtient la relation suivante :

$$D = -\left(\frac{1}{P}\right)4\gamma \cos \varphi$$

Avec D le diamètre de pore, P la pression appliquée, γ la tension de surface du mercure égale à 0.485 N/m, et φ l'angle de contact du mercure avec le matériau.

- **Fonctionnement de l'appareil**

L'appareil utilisé (Micromeritics Autopore IV 9500) (Figure II-14) est composé d'une cellule basse pression, et d'une cellule haute pression. L'appareil est géré via un logiciel informatique fourni par le constructeur, dans lequel l'utilisateur programme des données utiles à la mesure (choix des paliers de pression, tension de surface du mercure, angle de contact, temps de stabilisation...). Les données utilisées pour les mesures sur les pâtes de ciment de classe G et allégées sont présentées dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Paramètres utilisés pour la mesure de la porosimétrie au mercure des pâtes de ciment de classe G et allégées

Appareil : Micromeritics Autopore IV 9500	
Pénétromètre utilisé	▪ Volume de 5 cm ³ pour les solides
Paramètres de mesure	▪ Angle de contact : 141.3°
	▪ Tension de surface : 485 dynes/m ²
Basse pression	▪ Pression d'évacuation : 50 µmHg
	▪ Temps d'évacuation : 5 mins
	▪ Mercury filling pressure : 0.0035 MPa
	▪ Temps d'équilibre : 5 secs
Haute pression	▪ Temps d'équilibre : 10 secs

La valeur de la tension de surface a été choisie à 485 dynes/m² [ASTM D4404, 2010] et l'angle de contact entre le mercure et le ciment a été pris égal à 141.3°.

Avant chaque essai, il est nécessaire de sécher l'échantillon. Afin, d'éviter le problème de fissuration pour des séchages dont la température est trop élevée, la lyophilisation a été utilisée pour les pâtes de ciments préparées en laboratoire (pâte de ciment de classe G et pâte de ciment allégée). **La lyophilisation est une méthode de séchage douce** qui permet de retirer l'eau contenue dans un matériau par sublimation. La première étape consiste à placer les pâtes de ciment dans de l'azote liquide afin que l'eau qu'elles contiennent se transforme en glace de manière quasi-instantanée (de grands cristaux de glace n'ont pas le temps de se former ce qui entraînerait la déformation de la matrice poreuse qui les contiennent : la microstructure est ainsi figée). Les échantillons sont ensuite placés sous vide à froid afin de sublimer la glace directement en vapeur d'eau pendant 3 jours.

Après concassage grossier au marteau, les fragments sont donc lyophilisés et introduits dans le pénétromètre (Figure II-14). L'ensemble des fragments pèsent au maximum 1 gramme (le choix de la masse d'échantillon et donc du volume d'échantillon à tester dépend de sa porosité et du volume de mercure qui pénétrera dans l'échantillon : une faible quantité est choisie lorsque le volume de pore est grand alors qu'une quantité supérieure est nécessaire lorsque le solide possède peu de pore). Un vide poussé est ensuite établi dans le pénétromètre et c'est la raison pour laquelle l'échantillon doit être sec car la pression lors de la mise sous vide est en principe inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau [Daïan, 2007].

L'étape suivante est l'intrusion du mercure dans le pénétromètre à basse pression, puis la pression augmente progressivement pas à pas: c'est l'intrusion. Notez que la pénétration n'est pas instantanée et le volume de mercure qui pénètre dans les pores est mesuré après stabilisation de la pression. Une fois tous les paliers de pression effectués, la pression diminue également par paliers définis par l'utilisateur, afin de faire sortir le mercure des pores : c'est l'extrusion.



Figure II-14 : Pénétromètre (1) introduit dans le porosimètre (2) de type Autopore IV 9500 de chez Micromeritics.

• Résultats obtenus

Le volume de mercure est mesuré directement en fonction de la pression appliquée pour faire pénétrer le mercure dans les pores. Les valeurs de diamètre D obtenues correspondent aux valeurs du rayon d'accès au pore (et non le volume des pores). A partir des valeurs de volume rapportées aux valeurs de rayon moyen d'accès aux pores calculées, plusieurs caractéristiques

peuvent être obtenues sur le réseau poreux, telles que la porosité ou la répartition des rayons d'accès par exemple.

Nous pouvons noter que les mesures brutes effectuées par l'appareil ne prennent pas en compte certains paramètres comme la variation de la compressibilité du mercure au cours de l'expérience, due à l'échauffement par exemple. Une correction a donc été appliquée. Deux corrections sont possibles : une correction avec une valeur au blanc (e.g un cycle de mesure effectué avec le pénétromètre vide), ou une correction par une formule automatique contenue dans l'appareil. La première a été choisie plutôt que la deuxième car les résultats ont été comparés à d'autres issus d'un appareillage différent et concordaient entre eux. La correction automatique n'a pas été prise en compte car elle faisait intervenir des paramètres dont les valeurs n'étaient pas maîtrisées. Parfois, le volume de mercure introduit n'est pas complètement extrudé au retour à la pression de départ et une partie du mercure reste à l'intérieur de l'échantillon. Cette partie à l'intérieur de l'échantillon est appelée porosité piégée.

5.2 La Diffraction des rayons X (DRX)

- **Présentation de la méthode**

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour connaître l'organisation à l'échelle atomique de la matière cristalline et donc d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau (dans notre cas des pâtes de ciment) telles que la Portlandite, l'Ettringite *etc...* Les phases dites 'cristallines' sont constituées d'un empilement ordonné d'atomes, d'ions ou de molécules (motif cristallin). Les cristaux sont des empilements ordonnés d'atomes unitaires, qui se caractérisent par des directions [hkl] et des plans cristallographiques. Les plans cristallographiques (hkl) sont repérés par les indices de Miller. Le diffractomètre envoie un faisceau incident de rayons X qui est diffracté par les plans cristallographiques distants d'un intervalle d dans une direction particulière (distance inter-réticulaire). En balayant les différents angles de diffraction avec un détecteur, les angles correspondant aux intensités maximales reçues permettent de déduire les valeurs des distances entre les plans cristallographiques. Or, chaque phase cristalline possède un ensemble de plans cristallographiques qui lui est propre et donc d'un ensemble de d correspondant chacun à un pic. Les pics de diffraction indexés en fonction de d permettent d'identifier la phase cristalline présente.

- **Principe : Loi de Bragg**

La diffraction des rayons X utilise la loi de Bragg :

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

- d = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n = ordre de réflexion (nombre entier) ;
- λ = longueur d'onde des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les plans cristallographiques se comportent comme des réseaux de fentes de diffraction : le faisceau d'onde caractérisé par une longueur d'onde dans la gamme des rayons X est en partie transmis et en partie diffusé par le cristal (Figure II-15a). La loi de Bragg permet de relier l'angle d'incidence θ des rayons X, l'écartement d entre les plans cristallographiques et la longueur d'onde λ des rayons X (Figure II-15b). Les ondes diffractées par les atomes qui forment le motif (se répétant sur un même plan) et les atomes d'un autre plan appartenant à la même famille mais séparé du premier par la distance d (distance inter-réticulaire) ne sont généralement pas en phase. Ils ne vont interférer de façon constructive que lorsque le retard entre deux trains d'onde successifs équivaut à une valeur entière de la longueur d'onde du faisceau incident. Autrement dit la différence de marche (en rouge sur la Figure II-15c) qui est égale à $2d \sin \theta$ doit être un multiple de la longueur d'onde des rayons X. Soit 2θ l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés. La loi de Bragg donne les directions dans lesquelles les interférences sont constructives : on observe alors un pic de diffraction sur le diffractogramme qui balaye un intervalle d'angle 2θ (Figure II-16). A chaque pic correspond une phase minérale donnée. Par exemple pour une pâte de ciment, la phase minérale associée $2\theta=18$ sur ce diffractogramme est la portlandite (Figure II-16).

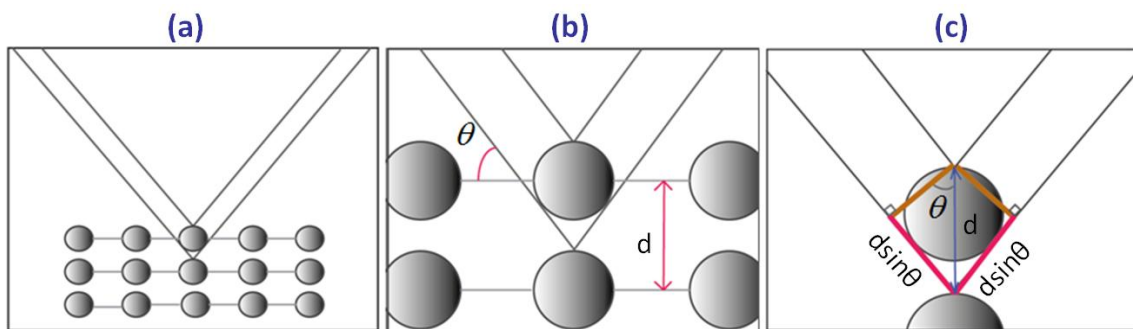


Figure II-15 : Description schématique de la loi de Bragg (modifié d'après <http://uel.unisciel.fr>)

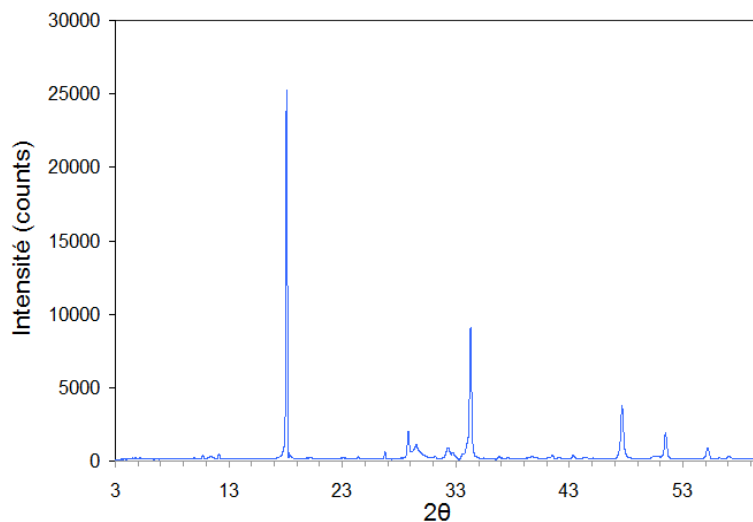


Figure II-16 : Exemple de diffractogramme obtenu après une mesure DRX.

- **Préparation des échantillons, protocole et appareillage**

Des analyses par diffraction de rayons X ont été réalisées sur les échantillons de poudre broyée à 80 μm issues des pâtes de ciment préalablement lyophilisées (Chapitre II – Paragraphe 5.1). La préparation des échantillons argileux est plus complexe. En plus de l'analyse sur poudre, elle consiste à analyser plusieurs lames orientées :

- Une lame correspondant à la fraction $< 2 \mu\text{m}$ purifiée à partir de la fraction $< 80\mu\text{m}$ (les étapes sont les suivantes : récupération de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ par centrifugation, élimination des carbonates par attaque à l'acide acétique et retour au pH neutre par lavage successif à l'eau ultra-pure, puis la fraction supérieure des surnageants est prélevée au cours de la sédimentation pour réaliser les lames) ;
- Une lame orientée naturelle ;
- une lame orientée + éthylène glycol (l'éthylène glycol a la capacité de s'introduire entre les feuillets des argiles provoquant ainsi le gonflement des argiles de la famille des smectites) ;
- Enfin une lame orientée chauffée à 550°C pendant 1h (cette lame permet de voir la déshydratation des smectites accompagnée du déplacement d'un pic de diffraction et une meilleure identification des kaolinites par rapport aux chlorites).

Le diffractomètre utilisé est un D8 Advance de chez Bruker (anode cobalt, sans monochromateur avec porte-échantillon tournant et détecteur rapide LynxEye). Au niveau du générateur de rayons X, la tension de travail est égale à 35 kV et l'intensité I correspond à 40 mA. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : 2 θ compris entre 3° et 60°, pas angulaire de 0.01° et temps d'acquisition de 0.1 s (un diffractogramme est acquis en environ 24 minutes). L'analyse des données est réalisée avec le logiciel EVA avec la base de données ICDD Pdf2. De nombreux résultats dans la littérature sont issus de mesures par diffraction de rayons X munies d'une anode en cuivre (et non au cobalt). Les longueurs d'onde sont différentes pour le cobalt et le cuivre, aussi pour que les résultats puissent être comparés, une correction a été appliquée sur les résultats obtenus dans cette étude.

Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation de la DRX permet de caractériser qualitativement l'évolution minéralogique des pâtes de ciment hydratées sous différentes conditions environnementales que l'on souhaiterait similaires à celles existant dans un puits géothermique. La DRX permet d'analyser les différentes phases minérales cristallisées présentes lorsque leur teneur massique dépasse généralement 1% (à noter que certaines phases peuvent être détectées cependant pour des teneurs plus faibles).

Outre la nature des phases minéralogiques en présence et leur quantité, la diffraction des rayons X permet d'avoir accès à des caractéristiques 'physiques' des cristaux, notamment leur taille ou l'orientation de la croissance cristalline. La taille des cristallites (monocristal) est en effet reliée à la largeur des pics. L'aire d'un pic de diffraction (corrigé du fond continu) est reliée à la quantité de phase cristalline associée à ce pic dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon, et l'orientation des cristallites (croissance préférentielle des cristaux dans certaines directions par rapport à d'autres). Pour une surface donnée, un pic peut être plus ou moins large (étalé), donc plus ou moins haut. On observe cet effet lorsque le matériau est plus ou moins amorphe. Plus le matériau est désorganisé, et plus le pic sera large (les verres sont visibles en DRX sous la forme de très large 'bosse' centrée sur la position de la raie 'd' du pic principal de la phase cristalline correspond à la phase amorphe). Semblable à de l'amorphe, plus les cristallites sont petites

(lorsque l'on tend vers les nanomatériaux), plus les pics sont larges. A noter que cet effet devient visible pour les cristallites faisant moins de 1 μm de diamètre. Enfin, certaines phases peuvent rester indétectables par DRX lorsque leur teneur massique est faible (en général $<1\%$ sauf pour certaines phases peu absorbantes et qui sont généralement bien cristallisées comme par exemple le quartz. L'absorption vis-à-vis des rayons X varie avec la composition chimique de la phase minérale : l'argile peut parfois être indétectable).

5.3 Microscope électronique à Balayage (MEB)

Cette méthode d'imagerie permet d'observer la microstructure des échantillons en deux dimensions. Le microscope utilisé dans le cadre de cette étude est un Quanta 400 ESEM possédant une fonction « low vacuum » qui a permis de réaliser des observations sans séchage ni métallisation. De plus l'appareil est équipé d'un détecteur EDS (dispersion d'énergie) permettant d'obtenir en un point donné (celui de l'impact du faisceau électronique) une analyse chimique élémentaire.

- **Préparation des échantillons**

Lorsqu'il s'agit d'observer l'état de la porosité et de déterminer le degré d'hydratation des hydrates, les échantillons ont été sciés puis polis jusqu'à obtenir un poli spéculaire permettant de réaliser des images à des grossissements importants. Afin de ne pas modifier le degré d'hydratation des composants, un polissage à l'alcool a été privilégié.

Dans le cas de la mesure des quantités de chlorure de sodium qui avait pénétré l'épaisseur du moule en calcaire oolithique et la pâte de ciment durcie, les échantillons n'ont pas été polis. Une surface de rupture a été obtenue par cassure fraîche et l'analyse élémentaire a été faite en même temps que les images.

- **Le principe de la méthode**

L'échantillon à observer est placé sous vide et balayé par un faisceau électronique. L'interaction entre les électrons incidents et la matière va produire une émission d'électrons réémis provenant de différentes couches de l'échantillon (Figure II-17) Suite au bombardement du faisceau d'électrons, deux types d'électrons sont en général détectés par les détecteurs équipant le microscope : des électrons secondaires (permettant de réaliser des images en contraste topographique) et des électrons rétrodiffusés (permettant de réaliser des images en contraste de numéro atomique) Les observations réalisées au MEB sur les échantillons de pâte de ciment utilisent ces images en électrons rétrodiffusés (BSE, Back Scattered Electron) donc mettant en évidence la porosité mais aussi les hydrates

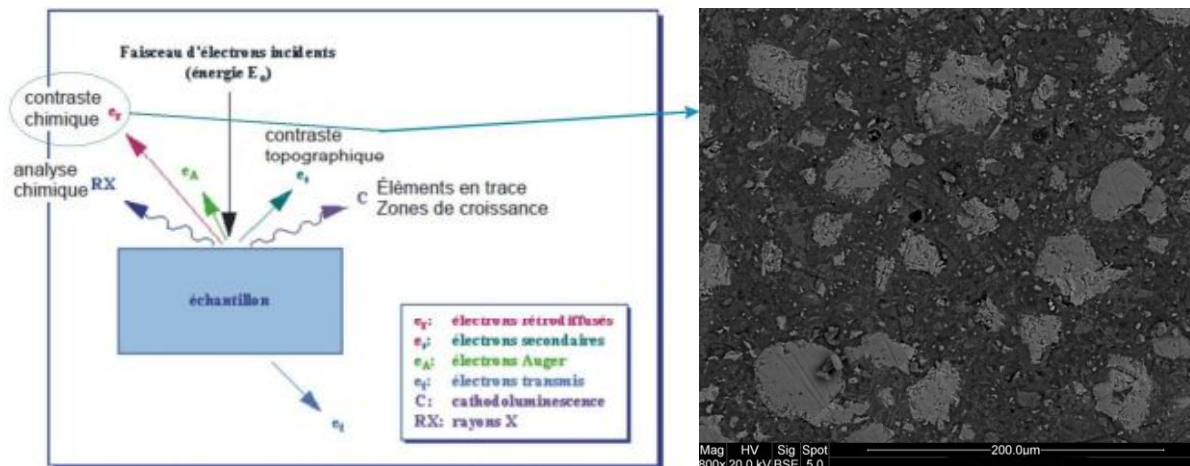


Figure II-17 : Photographie de l'appareil Quanta 400 (a) Schéma des différentes émissions d'électrons lors de l'interaction entre le faisceau électronique (b) et l'échantillon d'une pâte de ciment de classe G (c) [Nespolo, 2010].

5.4 Mesure de la perméabilité

Dans le contexte d'un puits géothermique, le ciment assure l'étanchéité du puits et permet d'éviter les interactions (thermique et/ou chimique) qui seraient néfastes à son utilisation et sa pérennité. La perméabilité est un paramètre physique qui peut donner des renseignements sur la microstructure de la pâte de ciment et de sa réelle étanchéité.

5.4.1 Généralités : Loi de Darcy

La perméabilité d'un milieu poreux caractérise son aptitude à laisser circuler un fluide (liquide ou gaz) visqueux au sein de son espace poreux sous l'effet d'un gradient de pression [Darcy, 1856]. Ce concept de perméabilité a été défini par la loi de Darcy.

$$v = Ki$$

v Vitesse d'écoulement de l'eau (m/s)

K : coefficient de perméabilité (m/s)

$i = -dh/dx$ le gradient hydraulique

Par ailleurs, dans le cas de la perméabilité d'un fluide, la perméabilité est souvent ramenée à la conductivité hydraulique K . La différence entre le coefficient de perméabilité K et la perméabilité intrinsèque k réside dans le fait que K dépend des propriétés du milieu poreux et celle du fluide (comme la viscosité dynamique) alors que k est indépendante des caractéristiques des fluides [Larive, 2002 ; Yang, 2008].

$$K = k \cdot \frac{\rho g}{\eta}$$

K Conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité (m/s)

k Perméabilité intrinsèque du matériau (m^2)

ρ Masse volumique du fluide (kg/m^3)

g Accélération de la pesanteur (m/s^2)

η Viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

La loi de Darcy se base sur les hypothèses suivantes :

- Les forces d'écoulement dues à la viscosité prédominent sur les forces d'inertie ;
- L'écoulement du fluide est supposé laminaire ;
- Le fluide d'infiltration est inerte vis-à-vis du milieu poreux, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune interaction chimique ou physique entre le fluide et le matériau.

• Perméabilité à l'eau

En utilisant de l'eau (fluide incompressible) comme fluide de mesure de la perméabilité il est possible de supposer que l'écoulement horizontal est unidirectionnel. Ainsi, pour un gradient de pression le long de l'échantillon suffisamment petit pour ne pas entraîner de déformation du réseau poreux et connaissant le débit volumique par unité de temps dans une direction donnée ainsi que la viscosité dynamique de l'eau, on en déduit la valeur de la perméabilité intrinsèque en utilisant la relation suivante :

$$k = -Q \frac{\eta L}{S \Delta P}$$

k Perméabilité intrinsèque de l'échantillon [m^2]

Q Débit volumique du fluide [$m^3.s^{-1}$]

η Viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

L Longueur [m]

ΔP Différence de pression entre les deux extrémités de l'échantillon [Pa]

S Section de l'échantillon perpendiculaire à la direction d'écoulement [m^2]

Selon la nature du matériau à étudier, il existe différentes méthodes de mesure de la perméabilité qui peuvent se classer en deux catégories:

- Les méthodes en régime permanent : flux massique constant ;
- Les méthodes en régime transitoire : diffusion d'une pression dans un milieu poreux.

5.4.2 Méthodes par écoulement permanent (*Steady state flow method*)

L'objectif de ces méthodes est d'obtenir un flux massique constant dans l'échantillon.

Principe : Le principe consiste à maintenir une différence de pression de fluide constante entre les deux extrémités de l'échantillon à étudier et à mesurer le débit de fluide s'écoulant au travers de l'échantillon lorsqu'un écoulement permanent est atteint, c'est-à-dire lorsque la stabilisation des charges hydrauliques dans l'échantillon conduit au flux massique constant. A partir de cette valeur, des caractéristiques de l'échantillon et celles du fluide de mesure, il est possible de calculer la perméabilité intrinsèque en utilisant la loi de Darcy [Larive, 2002 ; Yang, 2008].

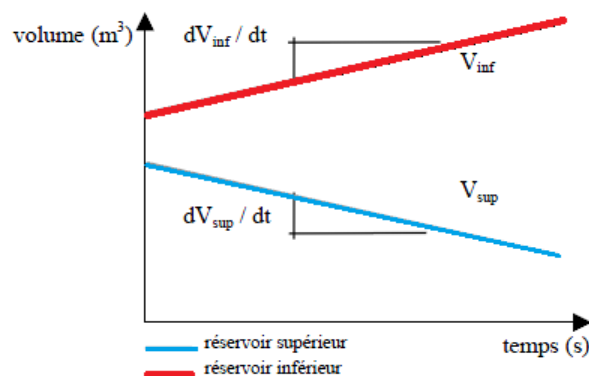


Figure II-18 : Mesure du débit en méthode stationnaire. Le régime permanent est atteint lorsque les pentes ont la même valeur absolue. Il est également possible d'atteindre le régime permanent en imposant un débit constant à travers l'échantillon et en mesurant la différence de pression entre les réservoirs supérieur et inférieur [Larive, 2002]

Difficultés expérimentales : Cette méthode est généralement appliquée pour les matériaux perméables et sa mise en œuvre reste délicate pour les matériaux peu perméables. En effet, du fait des durées de mesures (pouvant atteindre plusieurs jours) et de l'influence de la température sur les valeurs de perméabilité, il est nécessaire d'avoir des conditions expérimentales contrôlées pour éviter toutes interférences dans les mesures [Larive, 2002]. De plus, cette méthode nécessite la saturation de l'échantillon et donc de très fortes pressions afin de mesurer un débit et souvent les mesures sont très longues [AFGC, 2004]. Il est donc nécessaire d'adapter la méthode de mesure aux échantillons.

5.4.3 Méthode par écoulement transitoire (Pulse test ou impulsion par pression [Brace et al., 1968])

La méthode la plus utilisée par écoulement transitoire est la méthode du Pulse-Test (ou impulsion de pressions). Cette méthode a été initialement développée par Brace et al. [1968] pour des mesures de perméabilité en laboratoire sur les granites de Westerly. Elle est fondée sur le phénomène de diffusion d'une pression dans un milieu poreux. En effet, dans leur étude, les auteurs s'appuient sur le fait qu'un matériau très peu perméable saturé par un fluide aura une diffusion de gradient de pression plus rapide que celle issue d'un écoulement permanent (Larive, 2002). Elle permet de mesurer la perméabilité des matériaux de très faible perméabilité comme les matériaux cimentaires.

Le principe du Pulse-Test est basé sur l'évaluation de la désintégration d'un petit changement de pas de la pression imposée à une extrémité d'un échantillon. Un échantillon cylindrique est relié à deux réservoirs de fluide à des pressions égales. Une augmentation soudaine de la pression du fluide dans le réservoir en amont déséquilibre le système et provoque un écoulement de fluide à partir de ce réservoir, à travers l'échantillon dans le réservoir en aval, afin d'équilibrer les pressions dans l'échantillon et dans les réservoirs. La perméabilité de l'échantillon est ensuite analysée à partir de la cinétique de la décroissance de la pression dans le réservoir en amont.

Selon la nature du matériau et sa composition, la perméabilité peut varier considérablement. Le choix de la méthode de mesure dépend du matériau à étudier et des valeurs moyennes de sa perméabilité. Dans le cas de la pâte de ciment, la perméabilité est de l'ordre de 10^{-19} voire 10^{-22} m². La détermination de la perméabilité des matériaux cimentaires présente plusieurs difficultés expérimentales à l'échelle du laboratoire et le débit est difficilement mesurable de manière fiable. La Figure II-19 tirée de la thèse de Coll (2005), illustre la gamme de variation de perméabilité de roches et le type de méthode de mesure de perméabilité utilisable.

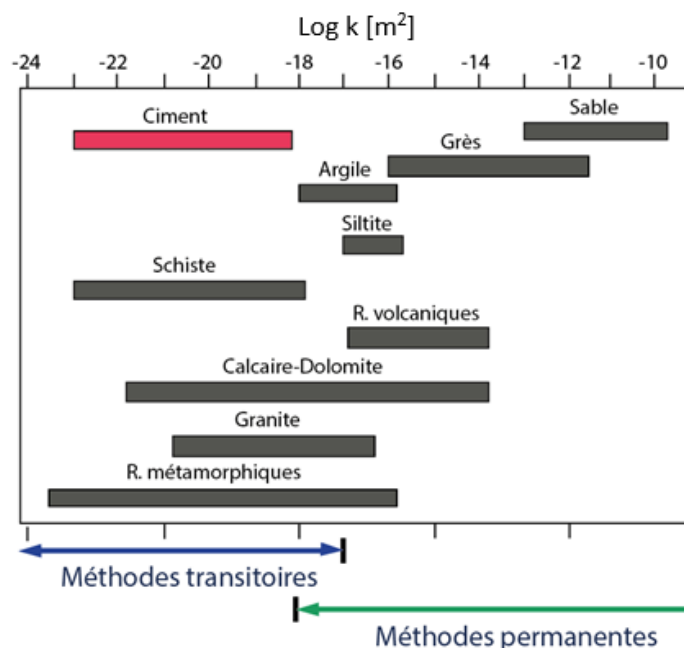


Figure II-19 : Intervalle de variation de la perméabilité en laboratoire mesurée sur différents échantillons intacts à température ambiante et sous pression de confinement de 10 MPa (d'après Brace.1980 ; coll 2005).

D'après les valeurs moyennes de perméabilité du ciment il s'avère que les méthodes les plus appropriées sont celles en régime transitoires. En effet, à de si faibles ordres de grandeur, les essais en écoulement permanent, sont inadaptés car ils impliqueraient des temps d'essai très longs (plusieurs mois au minimum par test). La méthode la plus rapide pour mesurer la perméabilité d'un échantillon cimentaire est la méthode du Pulse Test. En effet, cette méthode présente l'avantage d'une relative simplicité de mise en œuvre et réduit très significativement les temps opératoires. Par ailleurs, trois fluides sont susceptibles de pénétrer dans la matrice poreuse cimentaire et de mettre en cause sa durabilité. Ce sont : l'eau, pure ou contenant des ions, le gaz carbonique et l'oxygène. Ils peuvent se déplacer au travers du matériau de différentes façons, mais tous les mouvements dépendent principalement de la structure de la pâte de ciment hydratée [Harmani, 2009]. Mainguy et *al.*, (1999) indiquent que pour les milieux peu perméables comme le ciment, la perméabilité à l'eau liquide est un paramètre fondamental pour décrire l'état hydrique et microstructural du matériau, et la perméabilité à l'eau apparaît comme un indicateur de la durabilité. Ainsi, dans le cadre de cette étude et afin de représenter le plus précisément possible la réalité d'un puits de forage géothermique, les essais de Pulse se feront en utilisant l'eau comme fluide de mesure.

5.4.4 Présentation de l'appareillage

L'essai, mis en place lors de ce travail, se déroule dans une cellule triaxiale. Le montage est représenté dans le schéma de la Figure II-20. Avant le début de l'essai, les éprouvettes doivent être préalablement saturées sous vide. L'échantillon (diamètre 40 mm et hauteur=80 mm) est placé verticalement entouré d'une membrane étanche entre deux disques poreux placé dans une cellule triaxiale. Cette membrane étanche est utilisée pour isoler l'échantillon du fluide de confinement (ici de l'huile).

L'échantillon est soumis à une pression de confinement P_c (pour empêcher toute fuite) et une pression axiale (pour avoir des conditions isotropes) dont on contrôle les variations. Pendant un laps de temps t (environ égale à 5 min), une même pression P est activée par les deux générateurs (pression d'entrée et pression de sortie). Cette étape de pressurisation a pour objectif d'obtenir une pression uniforme identique au sein de l'échantillon ainsi que dans les réservoirs avant le déclenchement de l'incrément de la pression à l'amont (le pulse).

A l'instant t_0 , une surpression $P_{(0)}$ est imposée dans le réservoir amont et donc à la face amont de l'échantillon. L'évolution au cours du temps de la pression à l'amont et à l'aval ainsi que la différence de pression $P(t)$ entre les réservoirs est enregistrée, et ce, *a priori*, jusqu'à l'obtention d'un nouvel état d'équilibre de pression uniforme P_f . Pour assurer une bonne étanchéité du montage expérimental, la pression de confinement a toujours été fixée de telle sorte qu'elle soit supérieure de 2 MPa à $P_{(0)}$ [Ghabezloo et *al.*, 2009].

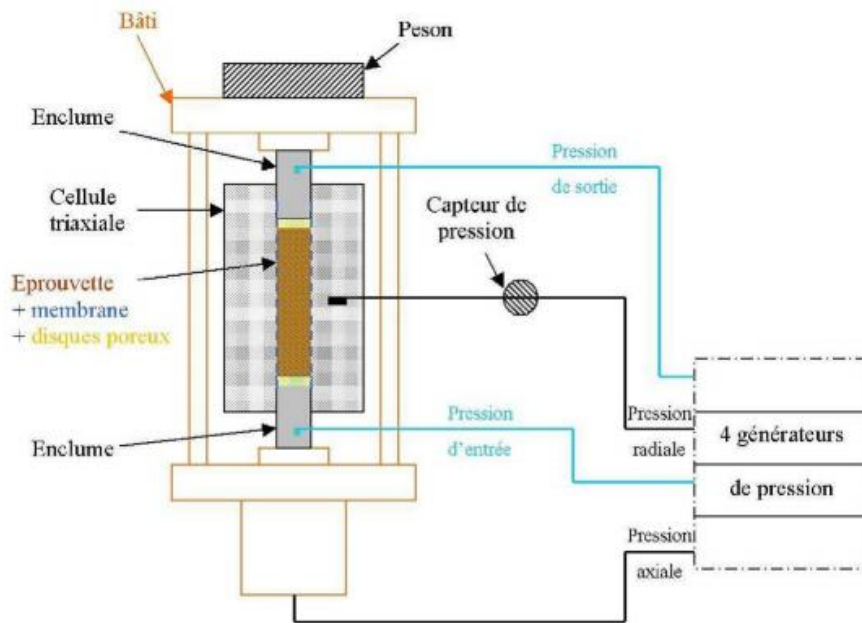


Figure II-20 Schéma du montage de l'essai de mesure de la perméabilité

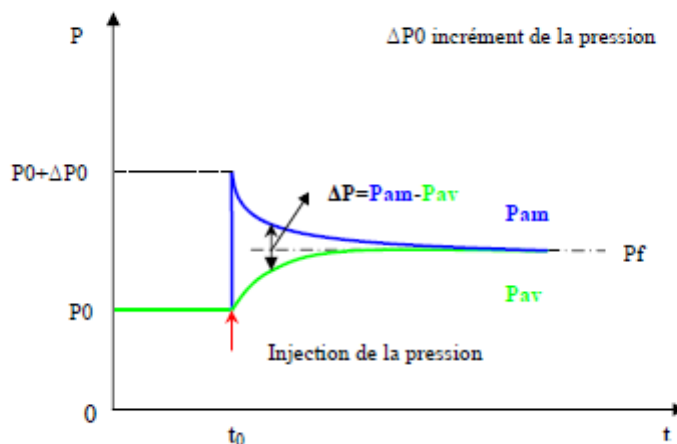


Figure II-21. Evolution de la pression dans les réservoirs amont (P1) et aval (P2) pendant la mesure [Yang, 2008]

Les courbes d'évolution de pression dans les réservoirs permettent de calculer la valeur de la perméabilité en utilisant la méthode de Brace [Brace *et al.*, 1968]

5.4.5 Formulation théorique

Brace *et al.* (1968) propose une relation tirée d'une analyse des résultats issus de l'utilisation de la méthode Pulse test. En écrivant la conservation de la masse fluide dans un volume élémentaire et en utilisant la loi de Darcy pour l'écoulement de fluide on obtient l'équation suivante pour la diffusion de la pression : $\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \left(\frac{\eta\beta}{k}\right) \frac{\partial P}{\partial t}$ dans laquelle le coefficient d'emmagasinement β est

donné par : $\beta = \beta_d - \beta_s + \phi(\beta_f - \beta_s)$ où :

β_d la compressibilité drainée du squelette [Pa^{-1}],

β_s la compressibilité de la phase solide [Pa^{-1}],

β_f la compressibilité du fluide interstitiel [Pa⁻¹].

η la viscosité du fluide [Pa.s⁻¹],

k la perméabilité intrinsèque [m²]

ϕ la porosité du matériau.

La diffusion de la pression peut donc être écrite par :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \frac{\eta}{k} [\beta_d - \beta_s + \phi(\beta_f - \beta_s)] \frac{\partial P}{\partial t} \quad (2.5)$$

Brace *et al.* (1968) suppose que la compressibilité de l'eau est beaucoup plus grande que celle de la phase solide ou celle du squelette. De plus pour un matériau de faible porosité, tel que le granite de Westerly testé par Brace *et al.* (1968), il est possible de négliger la porosité dans l'équation (2.5) et on obtient :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = 0 \text{ soit, } \frac{\partial P}{\partial x} = f(t) + c$$

Le gradient de pression $\partial P / \partial x$ dépend du temps. Pour Brace & Martin (1968), la dissipation de l'impulsion de pression à travers l'échantillon dans le réservoir amont est semblable à la décharge électrique d'un condensateur à travers une résistance. Ils en déduisent que la décroissance de la pression suit une loi exponentielle, et proposent la solution suivante :

$$P_0 - P_f = \delta P \left[\frac{V_1}{V_2} + V_1 \right] e^{-at} \quad \text{avec} \quad a = \frac{kS}{\eta L \beta_f} \left[\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right]$$

P_f La pression après équilibre dans le système [Pa].

P_0 La pression initiale appliquée dans le système [Pa],

δP L'impulsion de pression dans le réservoir supérieur,

L et S respectivement la longueur et la section de l'échantillon en m et en m²,

V_1 et V_2 les volumes des réservoirs amont (supérieur) et aval (inférieur) en m³.

En traçant le logarithme népérien de $(P_0 - P_f)$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente $-a$. On en déduit la valeur de la perméabilité :

$$k = a \frac{\eta \beta_f L}{S \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)}$$

Difficultés expérimentales : Plusieurs précautions et difficultés sont à prendre en considération :

- D'après Coll (2005) les pressions aval et amont qui convergent lentement finissent par chuter conjointement et la fin du pulse devient inexploitable ;

- Il est nécessaire de faire extrêmement attention aux micro-fuites qui modifient la diffusion de l'impulsion dans l'échantillon et ne permettent pas de retrouver un équilibre de pression entre les deux réservoirs [Coll, 2005] ;
- Il est également nécessaire d'avoir une température d'essai strictement contrôlée et stable, en particulier si le fluide d'injection est un liquide. Toute variation de température extérieure (même très faible) entraîne une variation de pression ;
- Enfin, il faut prendre en considération le dimensionnement de l'emmagasinement des réservoirs amont et aval [Wange et Hart, 1993 ; Escoffier, 2002] ;

6 Propriétés thermiques

Les transferts thermiques sont déterminés par l'évolution de la température dans l'espace et dans le temps. Dans le cadre de cette thèse, compte tenu de la très faible perméabilité de la matrice d'un milieu cimentaire ainsi que du point de vue thermique le transfert de chaleur s'effectue uniquement **par conduction**.

6.1 Conductivité thermique

La conductivité thermique (noté λ) correspond à la capacité d'un corps à se laisser traverser par un flux thermique. Il s'agit de la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par une unité de temps sous un gradient de température d'une unité de température par unité de longueur. La conductivité thermique est la constante de proportionnalité qui apparaît dans la loi de Fourier de conduction de la chaleur. La loi de Fourier établit que le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température. En effet si une plaque est soumise à une température T_1 dans une des ses faces il existe un temps nécessaire à l'obtention d'un équilibre thermique. La face opposée aura une température T_2 plus petite que T_1 . La différence de température entre les deux côtés est : $\Delta T = T_1 - T_2$. Il existe donc un flux de chaleur noté q perpendiculaires à la surface de la plaque. La loi de fourrier exprime la proportionnalité entre le flux de chaleur q et le gradient de température ($\frac{\Delta T}{\Delta x}$):

Plus le gradient de température est important, plus le flux de chaleur qui traverse la plaque est important. La constante qui traduit cette proportionnalité est la conductivité thermique :

$$q = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} = -\lambda \text{grad}T$$

Comme les unités du flux de chaleur sont W/m^2 et celles du gradient de température sont K/m , les unités de la conductivité thermique sont $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Il est important de souligner que cette relation n'est valable que pour les cas isotropes, comme les pâtes de ciment. Dans le cas contraire (matériau anisotrope), la loi de Fourier prend une forme tensorielle [Gerl et Issi, 1997].

Un état de l'art des différentes méthodes de mesure de la conductivité thermique est présenté en annexe III.

- **La diffusivité thermique**

Par définition, la diffusivité thermique correspond à la vitesse de réponse du matériau pour transmettre une variation de température. Physiquement, la diffusivité thermique est la capacité d'un matériau à imposer sa température au milieu extérieur. Cette grandeur tout comme la conductivité thermique, permet de définir le transport de chaleur :

$$D_{th} = \frac{\lambda}{c\rho} \quad (2.6)$$

D_{th} Coefficient de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

- λ Conductivité thermique ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
- c Chaleur spécifique (par unité de masse)
- ρ Masse volumique (kg.m^{-3})

D'après l'équation 2.6 la diffusivité thermique dépend de la conductivité thermique et de la chaleur volumique. Par ailleurs, il est important de souligner que cette relation n'est strictement valable que pour les régimes permanents. Ainsi, la conservation de l'énergie dépend rigoureusement de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique ainsi que la géométrie du milieu [Filali, 2006]. En conclusion, le transfert de chaleur dans un solide opaque, homogène, sans terme de source, et isotrope se traduit par l'équation de Poisson suivante:

$$a\nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} \tag{2.7}$$

a Diffusivité thermique avec $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

- λ Conductivité thermique ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
- C_p Chaleur spécifique (par unité de masse)
- ρ Masse volumique (kg.m^{-3})

	ρ kg m^{-3}	c_p $\text{J kg}^{-1}\text{C}^{-1}$	λ $\text{W m}^{-1}\text{C}^{-1}$
Matériaux de construction			
Ardoise	2400	879	2,2
Basalte	2850	881	1,6
Béton caverneux	1900	879	1,4
Béton plein	2300	878	1,75
Bitume (cartonné)	1050	1305	0,23
Bois feuillus légers	525	3143	0,15
Bois feuillus mi-lourds	675	3156	0,23
Bois feuillus très légers	375	3147	0,12
Bois résineux légers	375	3147	0,12
Bois résineux mi-lourds	500	3160	0,15
Bois résineux très légers	375	3147	0,12
Brique terre cuite	1800	878	1,15
Calcaire dur	2450	882	2,4
Calcaire tendre	1650	879	1
Carrelage	2400	875	2,4
Contre-plaqué okoumé	400	3000	0,12
Contre-plaqué pin	500	3000	0,15
Granite	2600	881	3
Gravier (vrac)	1800	889	0,7
Grès	2500	880	2,6
Lave	2350	881	1,1
Marbre	2700	881	2,5
Plâtre	1440	840	0,48
Schiste	2400	879	2,2

Figure II-22 : propriétés physiques de certain corps [Jeannot, 2008]

A titre d'exemple, la conductivité thermique d'un béton est environ égale à $1.75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et celle d'un ciment est environ égale à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [Haj mohammadian Baghban et al, 2012]

- **La capacité calorifique**

La capacité calorifique ou (capacité thermique) correspond à la capacité d'un corps à absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique. Elle mesure la hausse de température provoquée par l'apport d'une quantité de chaleur déterminée. Elle est définie par la relation suivante :

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

ΔQ est la quantité de chaleur communiquée [J]

ΔT est la hausse de température provoquée [K],

C la capacité calorifique en J/K

Beaucoup d'amalgames existent entre les concepts de chaleur et de température. La chaleur est un type d'énergie qui se mesure en joules dans le système international. La température quant à elle est la conséquence ou l'effet de transmettre de l'énergie calorifique à un corps. La température est donc la manifestation macroscopique des vibrations et des mouvements microscopiques des atomes et molécules qui forment chaque corps.

La capacité calorifique dépend de la quantité de matière existante. C'est pour cette raison qu'il est différencié la capacité calorifique spécifique C , la capacité calorifique massique (ou chaleur spécifique) et la capacité volumique.

- La capacité spécifique (C) : Il s'agit de la quantité de chaleur qu'il faut transmettre à un kg de matière pour croître sa température d'un Kelvin. Avec m , la masse de l'échantillon, la capacité calorifique spécifique est donnée par la relation suivante :

$$c = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} = \frac{C}{m}$$

Elle se mesure en $J.kg^{-1}.K^{-1}$ dans le SI

- La capacité thermique massique (ou chaleur spécifique) ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) : énergie thermique nécessaire pour augmenter d'une unité de température une unité de masse du sol. Elle est exprimée en joule par kg et par degré Kelvin ou Celsius

- La capacité thermique volumique ($J.m^{-3}.K^{-3}$) : énergie nécessaire pour augmenter d'une unité de température une unité de volume du matériau

La capacité thermique est une grandeur additive qui dépend de la température et de la composition du matériau (phase minérale).

La conductivité thermique (λ) reste la propriété thermique la plus mesurée car elle traduit la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur par conduction. La chaleur se propage à l'intérieur du matériau de particule à particule. C'est une donnée intrinsèque à chaque matériau qui caractérise uniquement ses performances isolantes, donc très utiles à connaître notamment dans le domaine de la géothermie.

6.1.1 Descriptif de l'appareillage et principe de fonctionnement

L'état de l'art réalisé en Annexe III a montré qu'il existe plusieurs systèmes de mesure de la conductivité thermique (fil chaud, fil parallèle, Qtm...). Parmi toutes ces méthodes, le « hot disk » a été préféré non seulement pour sa prise de mesure rapide et la facilité de mise en œuvre de l'échantillon mais aussi, s'agissant d'une méthode transitoire (le temps étant pris en compte), l'appareil peut également mesurer la diffusivité thermique. Les mesures obtenues permettront de calculer la chaleur spécifique ainsi que la capacité calorifique. Le « Hot Disk » conçu par Gustavsson, est basé sur la théorie de la source plane en régime transitoire (« Transient Plane Source »). Le dispositif *Hot Disk Thermal Constants Analyser TPS 1500* utilisé pour ces essais, est simple de mise en œuvre et est présenté par la Figure II-23 et la Figure II-24. Le principe de base du système est de fournir à la pâte de ciment à caractériser, une puissance constante *via* une sonde pendant un temps défini. Cette sonde, composée d'une résistance thermique, est placée entre deux parties de l'échantillon à étudier et génère une augmentation de température de un à plusieurs degrés dans le cœur de l'échantillon. Elle est également utilisée pour mesurer l'élévation de température, grâce à l'enregistrement de la variation de sa résistance électrique via un pont de Wheatstone très précis. Un thermogramme est obtenu et utilisé par le dispositif pour déterminer les grandeurs recherchées en utilisant les points d'analyse définis par l'opérateur. Les calculs sont réalisés sur la base de la théorie de la source plane en régime transitoire qui considère l'échantillon comme un milieu semi-infini [Norme Internationale ISO 2007-2 :2008]. L'opérateur est en charge du paramétrage et du pilotage des instruments de mesure.

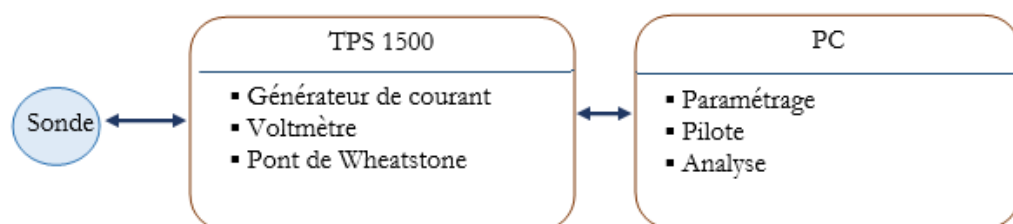


Figure II-23 : Schéma de principe de la chaîne de mesure du dispositif Hot Disk [Peiffer et al., 2009]

L'exploitation des résultats n'est possible que si :

1. L'apport calorifique n'est fait que dans l'échantillon à caractériser.
2. Aucune substance (air ou eau) ne vient perturber l'échange entre la fiche thermique et le matériau.



Figure II-24 : Photographie de l'appareillage, le Hot Disk

6.1.2 Formulation théorique

Cette technique s'intéresse à la mesure simultanée de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique. Ceci donne par déduction la capacité thermique des matériaux. Cette méthode repose sur un modèle qui considère que le Hot Disk se compose d'un nombre de sources de chaleur sous forme d'anneaux concentriques situées dans un échantillon infiniment grand. Lorsque l'appareillage est chauffé électriquement, l'expression de sa résistance peut être donnée comme une fonction du temps :

$$R(t) = R_0 \left(1 + \alpha \left[\Delta T_i + \Delta T_{ave}(\tau) \right] \right)$$

Avec :

R_0 La résistance du disque juste avant qu'elle soit chauffée ou au temps $t = 0$,

α Le coefficient de Résistivité électrique en fonction de la température dit TCR⁴

ΔT_i La différence de température constante qui se développe momentanément au-dessus des couches minces d'isolation qui couvrent les deux côtés du matériau (Nickel) de la sonde Hot Disk et qui rendent cette sonde facilement manipulable.

$\Delta T_{ave}(\tau)$ L'élévation de température de la surface de l'échantillon de l'autre côté des couches isolantes et qui fait face au capteur Hot Disk (double spirale)

τ est un nombre sans dimension donnée par $\tau = \left(\frac{at}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{t}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}}$ où t est le temps mesuré au démarrage de l'enregistrement transitoire et θ le temps total caractéristique défini par $\theta = \frac{r^2}{a}$

Où a est la diffusivité thermique de l'échantillon et r le rayon de la sonde.

A partir de l'équation (1), l'élévation de la température enregistrée par la sonde est donnée par la relation :

$$\Delta T_i + \Delta T_{ave}(\tau) = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{R(t)}{R_0} - 1 \right)$$

Où ΔT_i représente l'écart thermique entre l'élément résistif de la sonde et la surface de l'échantillon.

A titre d'exemple, la Figure II-25 présente l'évolution de la température à la surface de l'échantillon (courbe rouge) et de la sonde (courbe bleue) en fonction du temps. ΔT_i présente l'écart moyen entre ces deux courbes.

⁴ Temperature Coefficient of the Resistivity

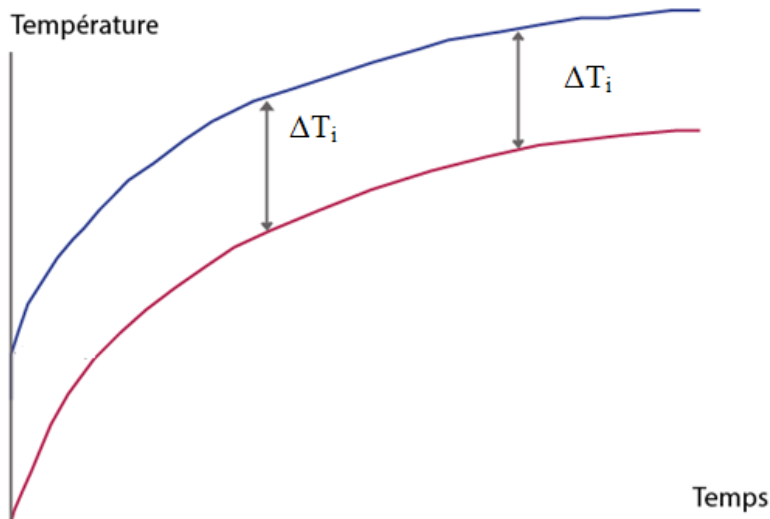


Figure II-25 : Elévation de la température à la surface de l'échantillon (en rouge) et de la sonde (en bleue)

Après un intervalle de temps court Δt_i devient constant et peut être donné par la

$$\text{relation : } \Delta t_i = \frac{\delta^2}{\kappa_i}$$

où δ^2 est l'épaisseur de la couche isolante et κ_i est la diffusivité thermique du matériau composant cette couche. Δt_i Augmente avec l'accroissement de la capacité calorifique.

Dans un régime transitoire le temps est pris en compte. En fonction du temps, l'augmentation de la température est donnée par la relation [Gustaffson, 1991]:

$$\Delta T_{ave}(\tau) = \frac{Q_0}{\pi^{3/2} r \lambda} \cdot D(\tau)$$

avec :

Q_0 La puissance totale injectée à la sonde

r Le rayon global du disque,

λ La conductivité thermique de l'échantillon qui est testé

$D(\tau)$ Une fonction sans dimension dépendante du temps

La courbe de l'augmentation de température enregistrée en fonction de $D(\tau)$ donne une droite

dont l'ordonnée à l'origine ΔT_i dont la pente est égale à $\frac{Q_0}{\pi^{3/2} r \lambda}$.

Vu que K_i par conséquent θ ne sont pas connus avant l'expérience, la droite finale à partir de laquelle est calculée la conductivité thermique est obtenue par un procédé d'itérations successives. Ainsi il est possible de déterminer à la fois la conductivité et la diffusivité thermique à partir d'un seul enregistrement transitoire.

6.1.3 Processus expérimental

Avant la mesure, il est nécessaire de connaître le **TCR** (coefficient de résistivité électrique) et de déterminer la **profondeur de pénétration** pour le choix d'une sonde optimum.

- Le TCR (Coefficient de résistivité électrique)

Le coefficient de résistivité électrique est un coefficient qui permet d'affiner le pas d'incrémentation de l'élévation en température de la sonde en fonction de la température ambiante. Seule l'augmentation absolue de la résistance compte car le matériel travaille en mode différentiel et par procédé itératif. A titre d'exemple, pour le domaine de température compris entre 0 et 30°C, le coefficient varie de 0,00484 à 0,00463 K⁻¹.

- Détermination de la profondeur de pénétration

Le principe du Hot Disk est basé sur l'hypothèse que la sonde est placée dans un milieu infini. Cela signifie que le temps total de l'enregistrement transitoire est restreint par la taille de l'échantillon. La profondeur de pénétration thermique générée durant l'expérience ne doit pas atteindre les limites externes de l'échantillon. En effet, si la profondeur de pénétration n'est pas prise en compte, il peut y avoir un phénomène de réflexion de la chaleur sur les bords de l'éprouvette aux interfaces avec l'air ou avec l'acier du support (Figure II-26a). L'éprouvette doit donc avoir une taille minimale. Cette valeur est définie comme étant la plus petite distance entre la limite extérieure de l'échantillon et la sonde. Elle représente la distante limite qui ne doit pas être dépassée par le flux de chaleur émis par la sonde. L'apport calorifique apporté par la sonde thermique doit rester dans l'échantillon. La puissance thermique et le temps de mesure doivent être réglés de telle sorte que la profondeur de pénétration de la chaleur soit inférieure au

minimum à $\frac{L}{2} - r_s$ ou $\frac{l}{2} - r_s$ ou $\frac{D}{2} - r_s$ avec :

L , la longueur de l'échantillon [mm]

l , la largeur de l'échantillon [mm]

D , le diamètre de l'échantillon [mm]

r_s , le rayon de zone thermique de la sonde considérée [mm]

- Choix de la sonde

Le choix de la sonde dépend des contraintes dimensionnelles de l'échantillon et d'un fichier tableur fourni par le revendeur. Mis à part la taille de l'échantillon, le choix de la sonde doit aussi être réalisé en prenant en compte l'hétérogénéité éventuelle de la pâte de ciment étudiée [Peiffer et al., 2009]. Compte tenu des dimensions de la pâte de ciment utilisée ; à savoir un diamètre de 40 mm pour une longueur de 80 mm, la sonde choisie présente un rayon de 14,61 mm.

La sonde fonctionne à la fois comme source émettrice de chaleur ; c'est-à-dire qu'elle permet d'accroître la température de l'échantillon et comme thermistance ; c'est-à-dire qu'elle permet de mesurer l'élévation de la température en fonction du temps. La sonde est constituée d'une double spirale en nickel de 10 μm d'épaisseur. Ce matériau est utilisé grâce à son coefficient de résistivité électrique élevé et parfaitement connu en fonction de la température. Les dimensions de la sonde et sa géométrie sont très précises afin de générer une puissance thermique optimum. La spirale en

nickel est disposée entre deux épaisseurs d'un film en mica (il s'agit d'un matériau isolant pour des mesures s'étalant de 500 à 1000 K) qui lui procure une bonne résistance mécanique et l'isole électriquement.

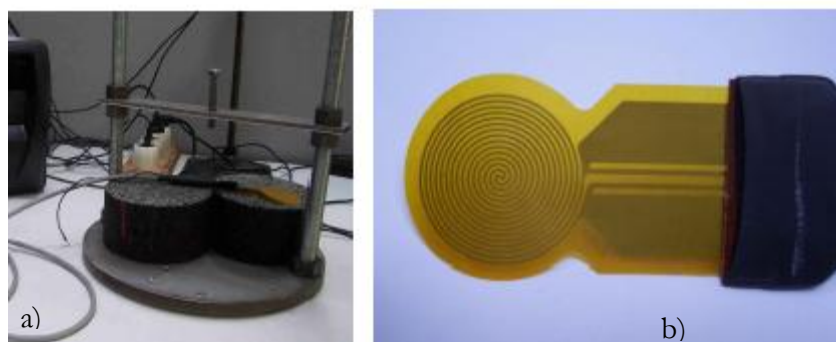


Figure II-26: a) Porte échantillon conçu au LRN et TPS 1500. b) Exemple de sonde en nickel type 4922 [Peiffer et al., 2009]

6.1.4 Paramétrage de l'instrumentation des mesures et déroulement de l'expérience

- Le verre en Pyrex

L'appareil disponible au LR de Nancy, et qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse, utilise un verre de Pyrex comme matériau de référence permettant de valider le dispositif de mesure. Les principales informations concernant le verre en Pyrex sont données dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 : caractéristiques thermique du verre en Pyrex utilisé au laboratoire de Nancy

Masse volumique (kg/m ³)	2230
Conductivité thermique (W/m. °C)	1,1286
Diffusivité thermique (m ² /h)	0,69
Capacité calorifique (Wh/m ³ . °C)	752,4
Capacité calorifique volumique (MJ/m ³ /°C)	1,677

Outre le calcul du TCR (coefficient de résisté électrique) et l'estimation de la profondeur de pénétration, il existe plusieurs paramètres à prendre en compte avant chaque début d'essai. Avant la mesure, la pâte de ciment doit être divisée en deux parties égales. Les surfaces en contact avec la sonde doivent être rodées afin d'avoir un contact parfait avec cette dernière et ainsi éviter les interférences avec l'air. Les échantillons sont ensuite placés à l'air libre pendant une heure. Les surfaces sont essuyées avant analyse pour éviter la présence d'un film d'eau libre susceptible de modifier les valeurs thermiques. Ce laps de temps permet d'homogénéiser la température de l'échantillon avec celle de l'air ambiant. Les pâtes de ciment durcies sont mesurées à l'état saturé. Après cette étape de préparation de l'échantillon préliminaire à la mesure, il est nécessaire de placer la sonde dans le plan de symétrie constitué par les deux faces de l'échantillon. Enfin, la variation de l'ambiance de la pièce est un paramètre à prendre en compte : pendant la mesure, la température doit être stable. Par exemple, afin d'éviter les courants d'air affectant les mesures, une enceinte est placée sur l'échantillon (Figure II-27c).

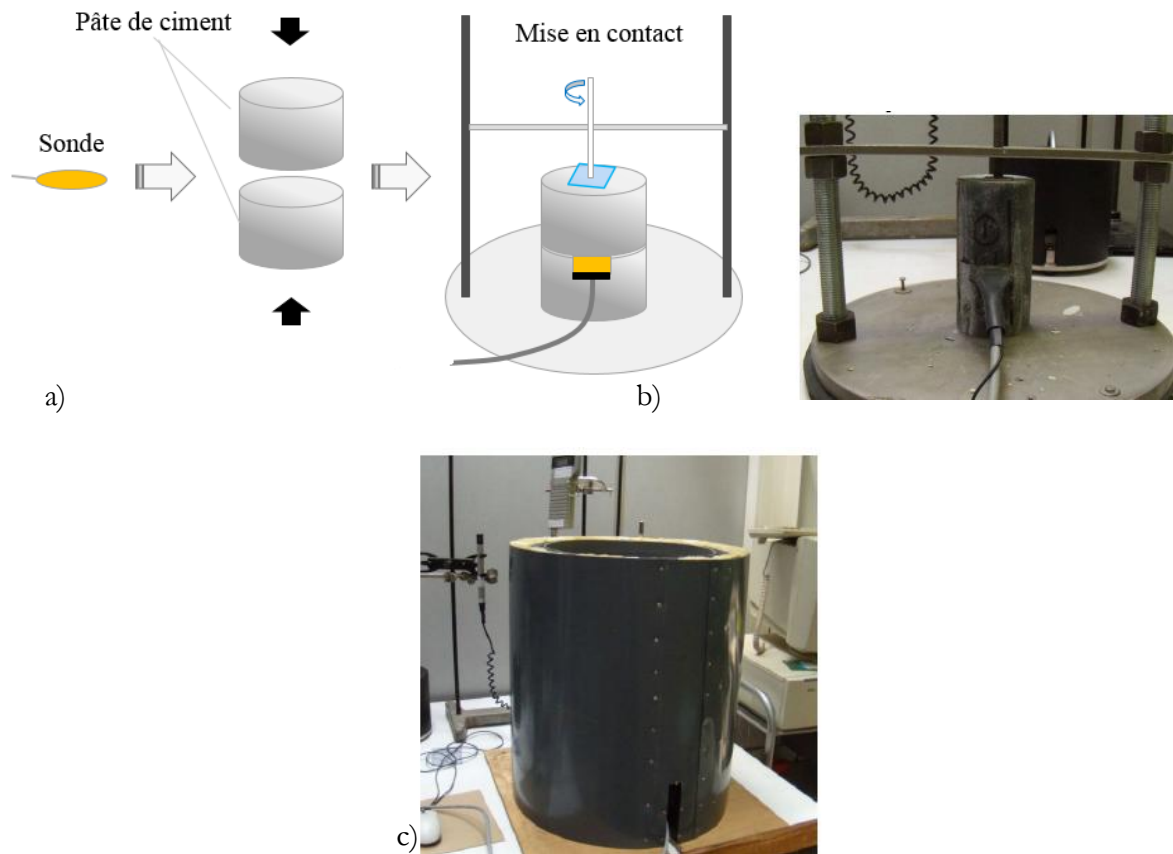


Figure II-27 : a) Schémas présentant l'instrumentation et préparation de l'échantillon b) protocole suivie pour la conductivité thermique c) Enceinte de protection des échantillons

L'étape suivante est la mesure des propriétés thermiques. Les paramètres expérimentaux à prendre en compte sont le rayon de la sonde utilisée, la valeur du TCR, la puissance électrique et la durée de la mesure. De la définition des deux derniers paramètres expérimentaux découlera la réussite de la mesure qui sera notamment conditionnée par l'obtention d'une valeur optimale du temps total caractéristique comprise entre 0,3 et 1 seconde (pour les pâtes de ciment il est égale à 0,35). La mesure se déroule en trois étapes :

- La mise en équilibre du pont de Wheastone permet de définir la variation résistive de la sonde suite à son élévation de température.
- La mesure de stabilité en température de l'échantillon pendant 40 secondes ;
- L'envoi de la puissance électrique constante pendant toute la durée de l'essai et la mesure de l'élévation en température au niveau de la sonde. La durée de mesure peut être préalablement réglée. L'essai dure environ 5 min.

Enfin, le traitement se fait par l'opérateur qui peut choisir de prendre plusieurs options en compte comme la correction temporelle, la compensation liée à la stabilité de la température ou encore la chaleur spécifique de la sonde employée.

Le Hot Disk TPS 1500 est un appareil de mesure qui nécessite une exploitation graphique des résultats (Figure II-28). Les courbes représentent la température différentielle en fonction de la racine carrée du temps. Ainsi, l'analyse des mesures doit être conduite en ayant comme objectif l'obtention d'un nuage de point [Peiffer et al., 2009].

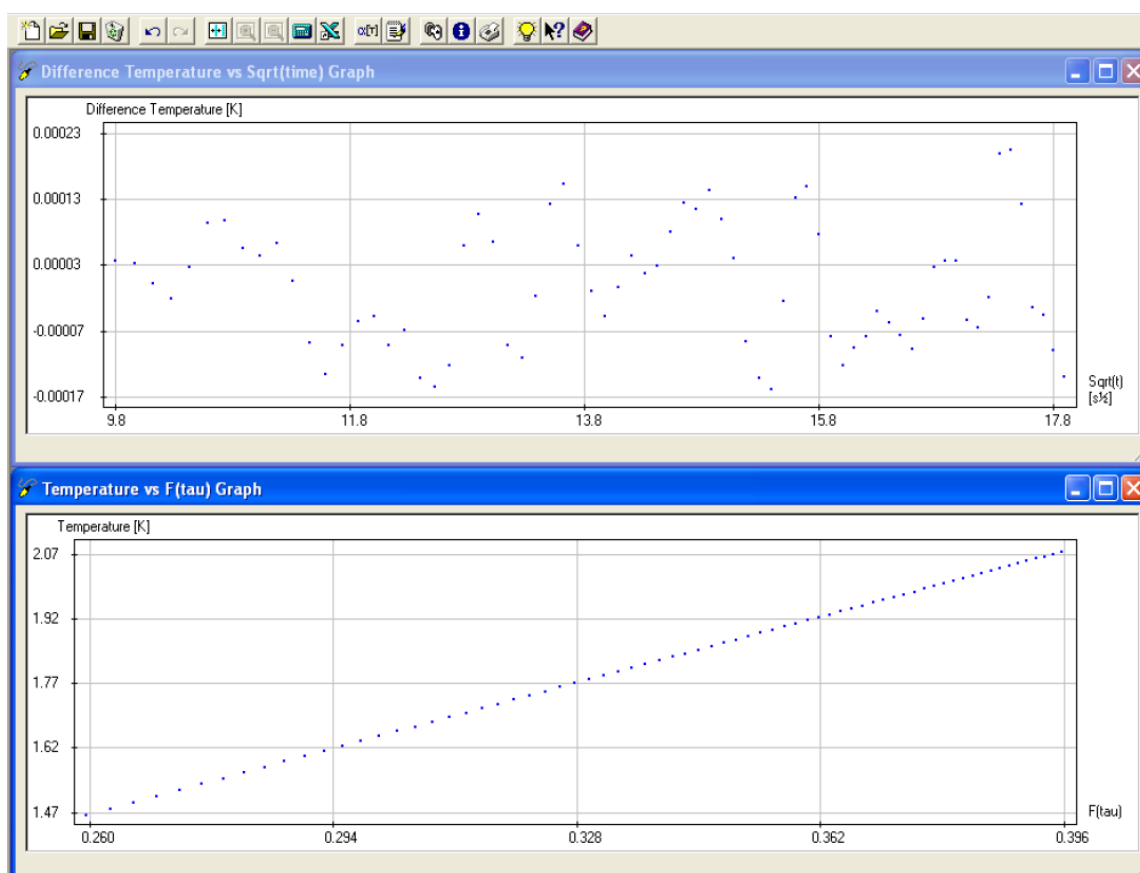


Figure II-28 : Exemple de courbes obtenus après l'essai avec le Hot Disk

6.1.5 Essais de caractérisation

Afin de valider la mesure et pour connaître le comportement des propriétés thermiques de la pâte de ciment durcie, un enregistrement en continu de la mesure de la conductivité thermique a été effectué sur 12h. Un linge humide a été placé autour de l'échantillon pour éviter sa dessiccation. Ce dernier, est entouré par un film plastique (Figure II-29). En parallèle, une autre série de mesure a été effectuée sur une pâte de ciment de classe G placée à l'air libre sous l'enceinte (Figure II-27a). Les résultats sont présentés dans la Figure II-30.



Figure II-29 : Photographie présentant l'échantillon entouré d'un linge humide et d'un film plastique protecteur.

La Figure II-30 présente les valeurs de conductivité thermique en fonction du temps (jusqu'à 12h) d'une pâte de ciment de classe G hydratée à 20°C sous pression atmosphérique saturée (en

bleu sur la Figure II-30) et déposée à l'air libre (en blanc sur la Figure II-30). Il est possible de remarquer qu'il n'y a pas de différences significatives entre les deux mesures. Le temps relativement court de la mesure (12h), peut expliquer en partie cette observation. Ce résultat montre que nous pouvons laisser l'échantillon à l'air libre sous l'enceinte pendant le temps de la mesure qui ne dure que 5 minutes.

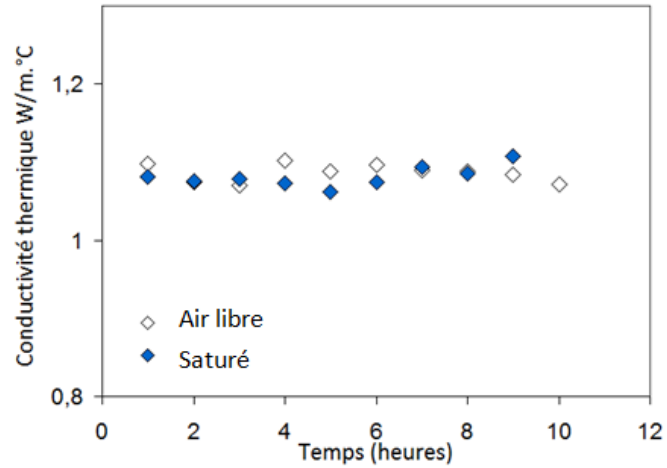
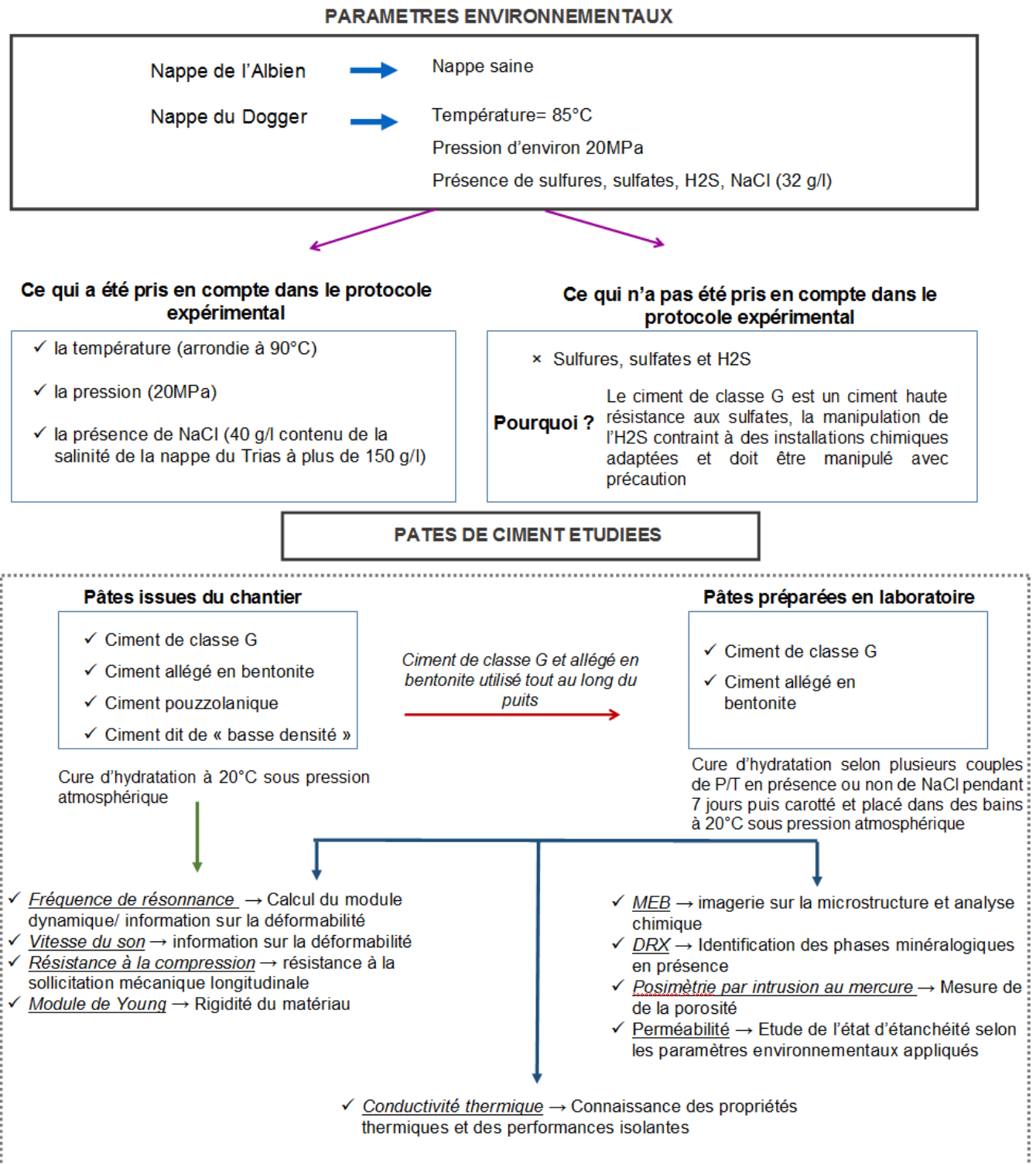


Figure II-30 : Valeur de la conductivité thermique dans le temps pour une pâte de ciment de classe G hydratée à 20°C saturée (en bleu) et un échantillon mise à l'air libre (en blanc)

7 Conclusions du chapitre



Chapitre III. Etude de la microstructure des pâtes de ciment durcies

Rappel: Le coulis de ciment est versé dans les moules en calcaire, mis pendant 7 jours en cure d'hydratation sous plusieurs couples pression-température (avec ou sans NaCl dans l'eau environnante). Après cette période les éprouvettes sont carottées puis placées en milieu saturé à 20°C. Les analyses microstructurales présentes dans ce chapitre ont été réalisées à 28 jours.

L'étude des propriétés microstructurales des pâtes de ciment durcies est nécessaire à la compréhension des interactions possibles entre la pâte de ciment et les paramètres environnementaux présents dans un puits géothermique.

Ce chapitre vise donc à analyser la minéralogie ainsi que la microstructure des matériaux cimentaires durcis concernant :

- les pâtes de ciment de classe G ;
- les pâtes de ciment allégées en bentonite ;

Cette analyse de la minéralogie intégrera dans un deuxième temps l'influence sur la microstructure :

- de la température ;
- de la pression ;
- et de l'adjonction de NaCl dans l'eau environnante.

La première partie de ce chapitre étudie par des mesures de diffraction de rayons X (DRX), les phases minérales majoritairement présentes en fonction des différents paramètres environnementaux (température, pression et présence de NaCl) appliqués sur les coulis pendant 7 jours. Ceci permet de distinguer le cortège minéralogique présent à 28 jours d'hydratation sur chaque éprouvette.

Des mesures de porosimétrie au mercure ainsi que des observations au microscope électronique à balayage (MEB) complètent ces résultats et permettent de comprendre l'effet des trois paramètres étudiés sur la porosité et sur la minéralogie des pâtes de ciment durcies.

Une discussion des résultats et notamment du devenir et de l'influence de la bentonite présente dans la formulation de la pâte de ciment allégée s'ajoute à l'étude microstructurale et minéralogique.

Enfin, la mesure de la perméabilité par la méthode du *pulse test* est exposée dans le chapitre II. Les résultats sont traités et les difficultés rencontrées lors des essais sont exposés. Pour pallier à ces difficultés et comprendre les résultats trouvés, une analyse numérique à l'aide de la méthode des différences finies a été développée.

1 Etude microstructurale des pâtes de ciment réalisées au laboratoire.

Afin de comprendre l'impact des paramètres environnementaux (température, pression et présence de NaCl) sur les pâtes de ciment, il est nécessaire d'étudier la minéralogie et la porosité de ces dernières. Les essais de diffraction de rayons X (DRX) ainsi que ceux de porosimétrie par intrusion de mercure ont été réalisés sur les pâtes de ciment de classe G et sur les pâtes de ciment allégées, durcies, hydratées à 28 jours. Rappelons que la DRX permet d'analyser les différentes phases minérales cristallisées présentes lorsque leur teneur massique dépasse généralement 1%. Les essais de DRX et de porosimétrie au mercure ont été réalisés sur des pâtes de ciment lyophilisées. En effet, les échantillons doivent être préalablement séchés pour obtenir des mesures de porosimétrie au mercure fiables (Chapitre II), cependant un séchage à une température trop élevée (115°C) d'une pâte de ciment engendre un retrait non négligeable et est générateur de fissures. C'est pour cette raison que l'utilisation d'une méthode de séchage douce, la lyophilisation, a été utilisée pour s'affranchir des effets capillaires (principale cause des phénomènes de retrait) en gelant l'eau (par trempe dans l'azote liquide) avant de l'extraire par sublimation [Daïan, 2007] (Chapitre II). Le séchage par lyophilisation a également été appliqué avant les analyses par DRX ce qui permet de figer la minéralogie d'un échantillon à un temps d'hydratation donné. Grâce à la faible teneur en eau des échantillons après lyophilisation, le mouvement des ions dans le solide est limité ce qui arrête par conséquent l'hydratation de la pâte de ciment [Ranaivomanana, 2010]. En complément de la DRX et de la porosimétrie au mercure, des images réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) seront également présentées sur les deux pâtes de ciment gâchées en laboratoire : la pâte de ciment de classe G et la pâte de ciment allégée.

Les résultats de caractérisation du matériau de référence pour chacune des pâtes de ciment étudiées (de classe G ou allégée) sont présentés dans les paragraphes qui suivent et mis en regard des résultats montrant l'effet **de la température, de la pression ainsi que la présence de NaCl** dans le fluide environnant.

1.1 Minéralogie et caractérisation de la porosité de la pâte de ciment durcie de classe G.

1.1.1 Etude de la minéralogique et des caractéristiques microstructurales du matériau de référence

Le diffractogramme sur la Figure III-1 montre les phases minéralogiques présentes dans une pâte de ciment durcie de classe G dit « de référence » c'est-à-dire hydratée à **20°C sous pression atmosphérique** à 28 jours d'hydratation.

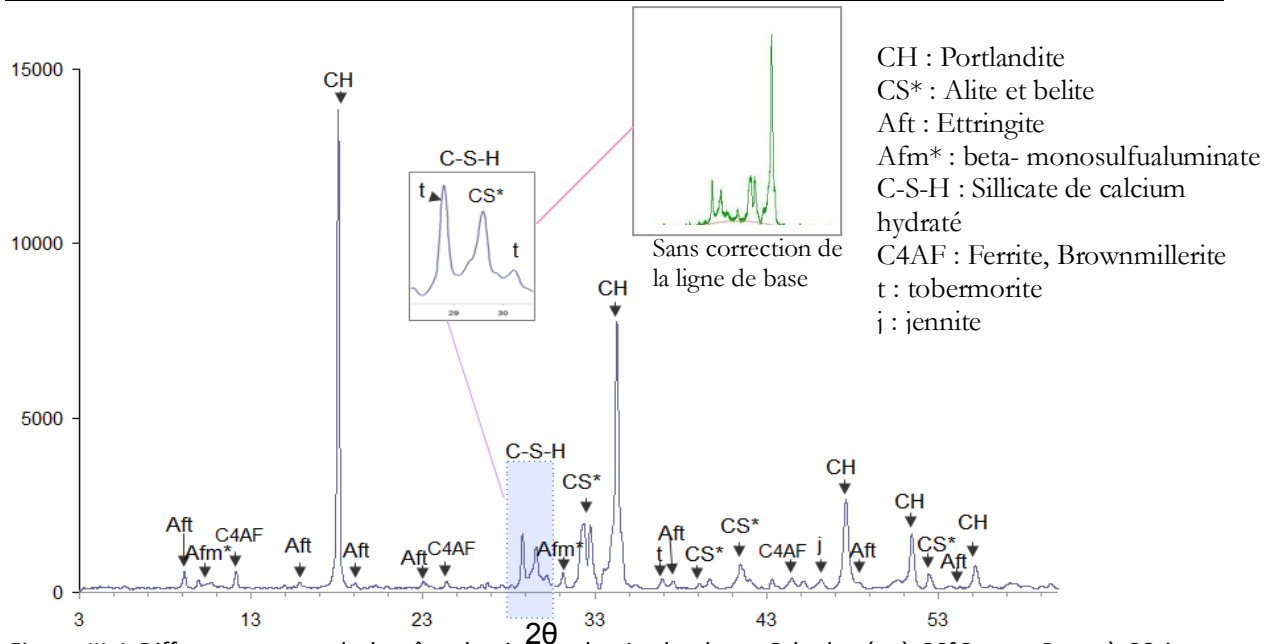


Figure III-1 Diffractogramme de la pâte de ciment durcie de classe G hydratée à 20°C sous Patm à 28 jours (correction de la ligne de base).

Les phases minéralogiques identifiées sont la portlandite (CH), l'ettringite (Aft), la brownmillérite (ferrite, C_4AF) ainsi que l'alite et la bélite (CS*). Les C-S-H sont localisés à un angle 2θ d'environ 29° , ce qui rejoint les résultats de différents auteurs [Nonat 2004 ; Lotenbach, 2006 ; Drouet, 2010]. L'amas de C-S-H est mis en évidence par la présence de tobermorite qui est un silicate de calcium naturel [Faucon 1997 ; Hewlett, 1998]. La présence de CS* en cours d'hydratation dans l'amas de C-S-H est à noter. Outre la phase cristallisée matérialisée par la présence de tobermorite, les C-S-H sont également sous forme amorphe compte-tenu de la présence d'un pic très large centré sur un angle $2\theta=29^\circ$ sans correction de la ligne de base sur le diffractogramme (voir encadré Figure III-1).

Les raies positionnées à un angle $2\theta=10^\circ$ et $2\theta=31^\circ$ sont associées à une phase dont la composition stœchiométrique est proche de celle des monosulfualuminates et possédant une structure proche de celle de l'hydrocalcite et hydrocalumite. Cette phase minéralogique est notée Afm*.

- **Rappel sur les raies d'intensité minéralogique**

Rappelons que l'intensité des raies dépend du contenu de la maille (atomes qui composent le motif), de la quantité de la phase associée à cette raie et de l'orientation préférentielle des cristallites (Chapitre II). En effet, pour exemple la portlandite (CH) observée sur le diffractogramme (Figure III-1) possède un ratio entre les raies $2\theta=18^\circ$ et $2\theta=34^\circ$ qui ne correspond pas au ratio des intensités des raies disponibles dans des bases de données minéralogiques (ratio égal à 1.35 dans la littérature et inférieur à 1.02 dans le diffractogramme présenté dans la Figure III-1). Cette différence entre ces ratios peut s'expliquer par l'orientation préférentielle des cristallites selon la direction 001. C'est pour cette raison que pour l'analyse semi-quantitative de la portlandite (CH), nous tiendrons compte non seulement de l'évolution de l'aire de la raie de portlandite principale ($2\theta=34^\circ$) mais aussi celle de la raie secondaire ($2\theta=18^\circ$) et de la troisième raie ($2\theta=48^\circ$). Ceci permettra de considérer non seulement l'évolution de la quantité de CH présente mais également de l'évolution potentielle de l'orientation préférentielle

des cristallites. La largeur des raies quant à elle est reliée au degré de cristallisation et à la taille des cristallites.

Tableau III-1 : Bilan des phases détectées sur une pâte de ciment de classe G de référence.

Phases minérales détectées	Notation cimentière	Angle 2θ
Portlandite	CH	34° (principale) 18° (secondaire) et 48°
Ferrite	C ₄ AF	12°
Silicates de calcium hydratés	C-S-H	29°
Alite et bélite	CS*	32°

1.1.2 Méthode d'analyse 'semi-quantitative' des phases minérales détectées dans les pâtes de ciment durcies.

Dans la suite de ce chapitre, nous souhaitons suivre l'évolution des quantités de phases minérales présentes dans les pâtes soumises à une variation de leur environnement. Pour cela, il est nécessaire de quantifier ces phases. Considérant que les mêmes conditions d'analyses par DRX ont été appliquées et que les échantillons ont des compositions chimiques proches puisqu'il s'agit du même type de ciment, l'évolution de l'aire des raies majeures associée aux phases minéralogiques en présence peut être corrélée à une évolution de la quantité des phases. Notez que la largeur à mi-hauteur des pics ne varie pas de manière significative ce qui signifie que l'état de cristallisation ou la taille des cristallites ne varie pas d'un échantillon à l'autre. De plus, la présence d'une raie dont l'intensité est quasi invariante d'un diffractogramme à l'autre ; la raie majeure C₄AF, (à 28 jours la majorité des C₄AF ne sont pas totalement hydratés - Figure III-2) permet de comparer les aires sans passer par une étape de normalisation (c'est à dire sans appliquer un coefficient multiplicatif à l'ensemble des intensités mesurées sur le diffractogramme pour faire correspondre les intensités des pics de la phase considérée comme invariante). Les résultats de « quantification » resteront sous forme de **variations relatives d'aires de pic**.

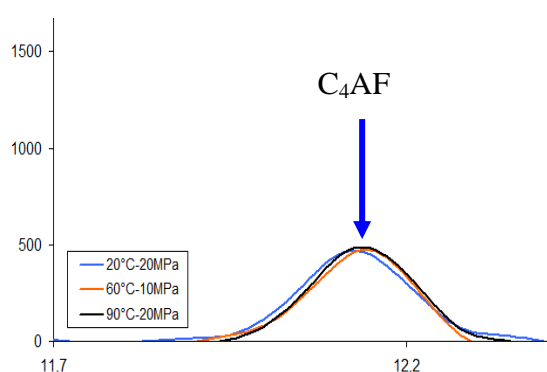


Figure III-2 : Représentation de la phase minérale C₄AF sur le diffractogramme à différentes températures d'hydratation et sous pression.

Pour aller plus loin dans la quantification, il faudrait utiliser par exemple les méthodes de Rietveld [Rietveld, 1969] ou de RIR (Relative Intensity Ratio). La méthode de Rietveld, très utilisée en particulier par les cimentiers, possède comme principale limite la nécessité de connaître toutes les phases minérales présentes dans l'échantillon (identification) ainsi que leur structure (position des atomes et composition chimique exacte). Cela s'avère complexe pour les pâtes de ciment

étudiées car la chimie et donc la structure de chacune des phases spécifiques des pâtes n'est pas connue avec exactitude. En effet, les fiches minéralogiques introduites dans la méthode de Reitvelt, disponibles dans les bases de données des minéralogistes, ne correspondent pas exactement aux minéraux présents même s'ils sont identifiés sous le même nom (e.g la méthode de Rietveld ne peut pas prendre en compte les phases Afm* dans le calcul des proportions, pour laquelle aucune fiche de structure n'est disponible). C'est pour cette raison que finalement le raisonnement a été basé sur l'évolution relative d'aires des pics et non pas sur une quantification précise des phases présentes.

1.1.3 Effet de la température

Les principales phases cristallines détectées par DRX sur le diffractogramme (Figure III-3) pour des pâtes de ciments durcies de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous P_{atm} à 28 jours sont : la portlandite (CH), l'ettringite (Aft), la katoïte (K, formule empirique $Ca_3 Al_2 (SiO_4)_{1,5}(OH)_6$) et la brownmillerite (C_4AF).

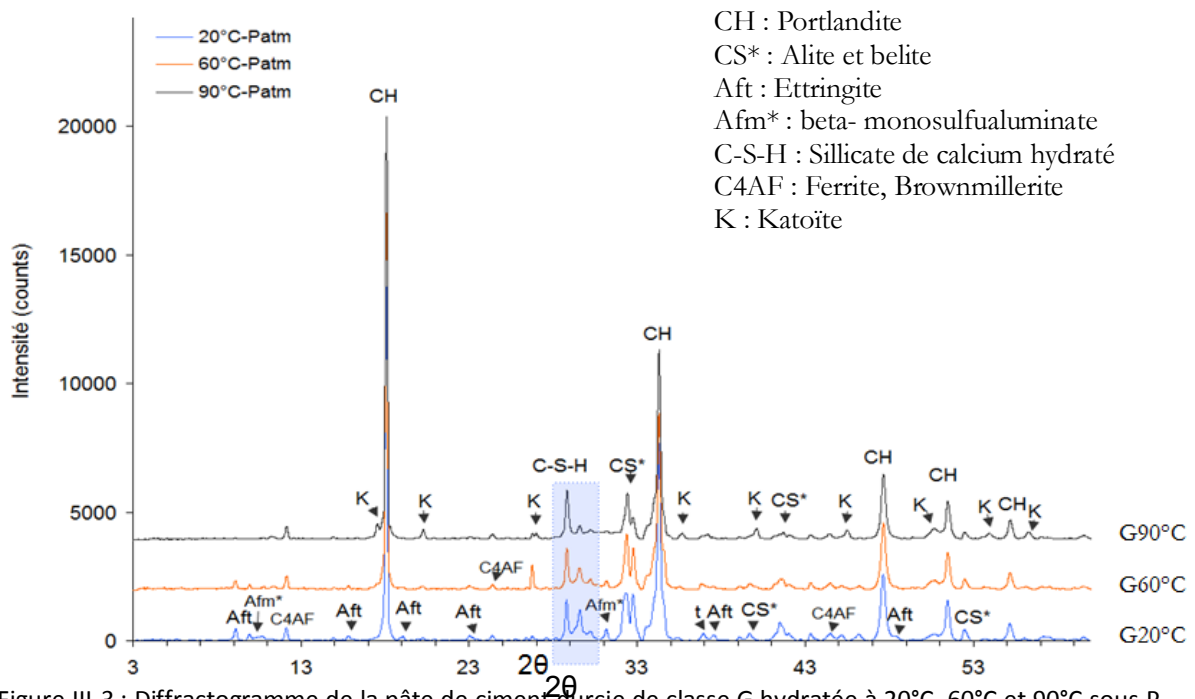


Figure III-3 : Diffractogramme de la pâte de ciment durcie de classe G hydratée à 20°C, 60°C et 90°C sous P_{atm} à 28 jours (diffractogramme corrigé de la ligne de base)

La Figure III-4 présente les valeurs des aires relatives des différentes phases minérales en présence.

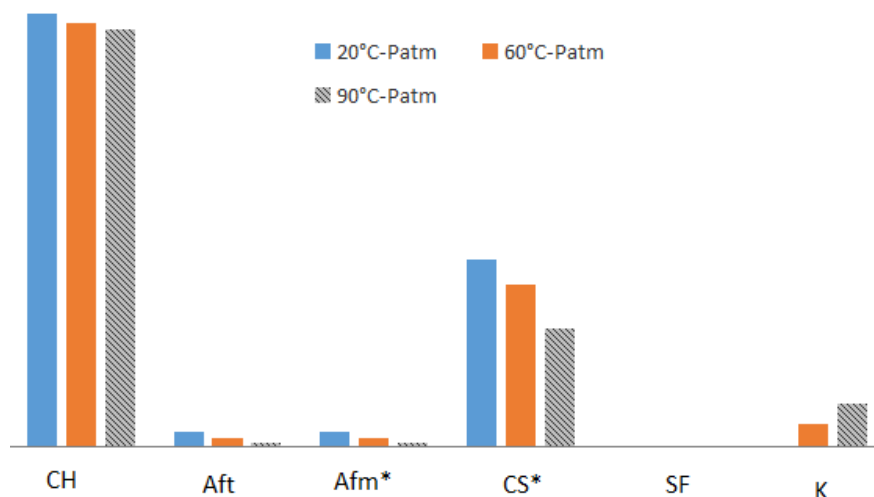


Figure III-4 : Histogramme représentatif des quantités relatives de l'intensité des phases minérales en présence dans les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous une pression atmosphérique

Premièrement, la comparaison des échantillons hydratés à 20°C, 60°C et 90°C à pression atmosphérique montre une **augmentation significative de l'intensité des raies de katoïte** avec l'augmentation de la température. A 20°C le pic de katoïte est inexistant et les raies apparaissent significativement à 60°C et 90°C.

A contrario, les raies d'Aft et d'Afm* diminuent globalement avec l'augmentation de la température (diminution de 50% de l'aire des raies associées à l'Aft entre 20°C et 60°C et diminution de 60% entre 20°C et 60°C pour l'Afm*). A noter que ces deux phases ont quasiment disparues à 90°C.

Rappelons qu'à température ambiante, les aluminates tricalciques C_3A soit $(CaO)_3(Al_2O_3)$ réagissent avec les ions SO_4^{2-} issus de la dissolution du gypse pour former généralement l'ettringite (Aft) $(C_6AS_3H_{32})$. Ensuite, les Aft réagissent avec les C_3A non hydratés à la fin de la réaction et se transforment en Afm (C_4ASqH_{12}) . Avec l'augmentation de la température, les phases aluminates semblent jouer un rôle dans le processus de formation de la katoïte et de la diminution des quantités d'Afm et Aft. De nombreux auteurs [Buck et al., 1975 ; Kjellsen et al., 1990a-b 1991a-b ; Paul et Glasser 2000] confirment ce rôle. Par exemple, Buck et al (1975) ont soumis des pâtes de ciment à une cure prolongée à 100°C et ont observé que la quantité d'ettringite diminuait sans être remplacée par les Afm mais plutôt par de la katoïte. L'alumine présente à 20° C pour former l'Afm* et l'Aft, est donc plutôt incorporée dans d'autres phases, spécialement la katoïte sous température. Ceci s'explique, en partie, par le fait qu'à partir de 60°C, l'ettringite n'est plus stable [Kjellsen et al., 1999].

Enfin, malgré la teneur relativement faible en alumine du ciment Portland (et notamment du classe G qui présente une teneur en $C_3A < 3\%$), il y a formation à 20°C de ferrite C_4AF qui conserve l'alumine sous forme relativement inerte [Paul et Glasser 2000].

Deuxièmement, l'augmentation de la température engendre une **diminution de l'intensité des raies de tobermorite et CS* caractéristiques du groupe C-S-H** à un angle $2\theta=29^\circ$. Ceci est en accord avec les données bibliographiques concernant la diminution d'hydrates formés avec l'augmentation de la température. Cependant, les résultats de DRX ne permettent pas de montrer des variations significatives de la structure des C-S-H avec la température du fait de leur caractère

partiellement amorphe. La remarque est identique pour l'intensité des raies de CS* qui diminue avec l'augmentation de la température.

Troisièmement, l'intensité des raies de Portlandite (CH) diminue légèrement avec l'accroissement de la température (d'après la raie situé à $2\theta=34^\circ$). On note cependant, que la hauteur de la raie principale ($2\theta=34^\circ$) et de la raie secondaire ($2\theta=18^\circ$) varie différemment selon la température d'hydratation appliquée. Cette évolution peut être associée à l'évolution de l'orientation préférentielle des cristallites. Pour la raie associée à la portlandite à $2\theta=48$ par exemple il n'y a pas de différence d'intensité des raies de CH en fonction de la température d'application. C'est pour cette raison que dans ce cas, une quantification fiable est difficile. Néanmoins Kjellsen et *al.*, (1990-91) n'ont également pas observé une différence majeure de quantité de portlandite avec une augmentation de la température.

Les courbes de distribution de la taille de pore mesurées sur les pâtes de ciment durcies hydratées sous température, sont présentées sur la Figure III-5a sous la forme de courbes de volumes poreux cumulés (en mm^3 par gramme de mercure injecté) et de courbes différentielles en fonction du rayon de pores de l'échantillon exprimé en nm (Figure III-5b). Afin d'aider à la compréhension des résultats la Figure III-6 présente le volume cumulé des pores selon leurs tailles en fonction de la porosité totale pour chaque pâte de ciment hydratée sous température (soit 17.1 % à 20°C, 18,9% à 60°C et 28,6% à 90°C).

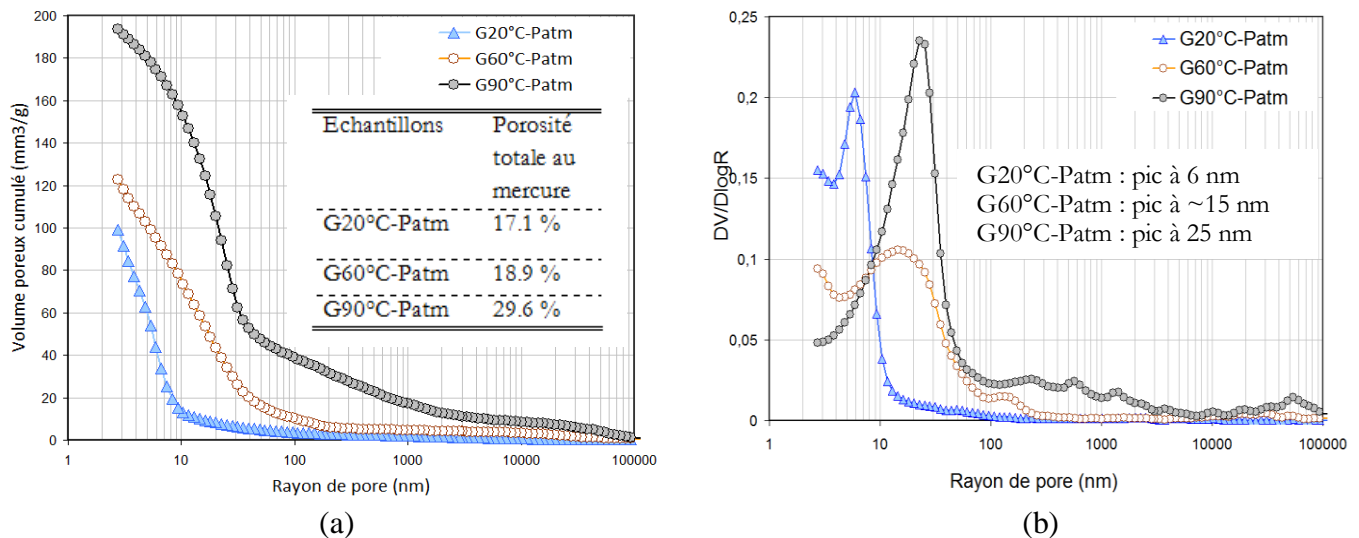


Figure III-5 : Courbes cumulées (a) et courbes différentielles (b) en fonction du rayon de pore (nm) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique à 28 jours.

Il existe plusieurs classification de la taille des pores dans la littérature [Mehta, 1986 ; Mindess et *al.*, 2002]. Compte-tenu de la porosité dans les pâtes de ciment et de la limite de détection de l'appareil (supérieur à 3 nm) nous proposons d'utiliser la classification suivant e tout au long de cette étude:

- Diamètre du pore inférieur à 10 nm : Microporité (*pores de gel et petit pore capillaire*) ;
- Diamètre compris entre 10 et 50 nm : Mésoporosité (*pores capillaire médian*) ;
- Diamètre compris entre 50 nm et 10000 nm (10 μm) : Macroporosité (*grands pores capillaires*) ;

- Diamètre supérieur à 10 μm : pouvant correspondre à la porosité engendrée au moment de la fabrication (bulle d'air).

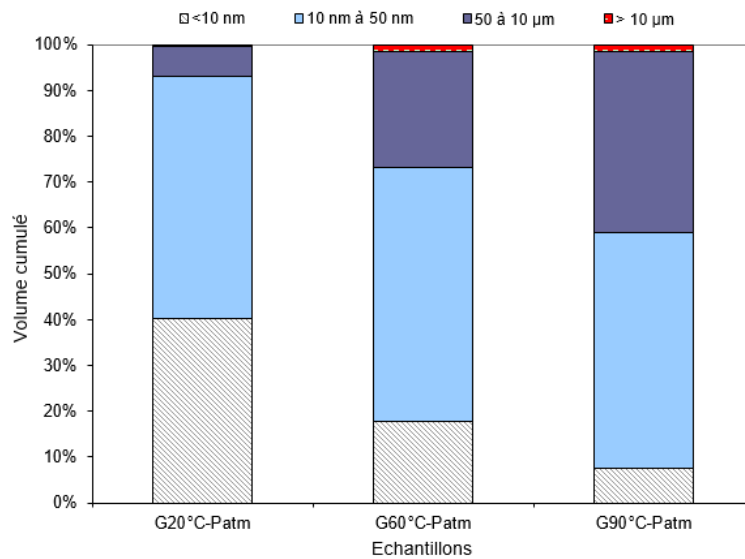


Figure III-6 : Volume cumulé des distributions poreuses des pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique à 28 jours.

Pour les trois températures d'hydratation appliquées, dans les pâtes de ciment de classe G, les mésopores sont présent majoritairement. La température influence essentiellement la microporosité et la macroporosité (voir l'encart placé à côté de la Figure III-5b. En effet, La température a pour effet une diminution de la microporosité au profit d'une augmentation de la macroporosité (Figure III-5ab). Ce résultat, clairement visible sur la Figure III-6 rejoint les données bibliographiques [Bentur, 1979]. La température engendre une porosité capillaire plus élevée à 60°C et 90°C qu'à température ambiante.

La formation prématurée du liseré de C-S-H-HD (C-S-H haute densité présenté dans le chapitre I) autour des grains anhydres provoque un ralentissement du processus d'hydratation ce qui engendre une diminution du nombre d'hydrates formés et donc une augmentation de la porosité capillaire sous température.

La porosité capillaire étant fonction du rapport E/C, plus ce dernier est faible, plus il se déplace vers les petits pores. A 20°C, la porosité capillaire se caractérise par la présence de petits pores mais avec la température, elle se déplace vers les macropores.

Le liseré de C-S-H-HD, est visible sur les images issues de l'observation au MEB (Figure III-7) qui viennent appuyer la description microstructurale et minéralogique obtenue par porosimétrie et DRX. Ces images ont été réalisées sur les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C et 90°C sous une même pression à 28 jours d'hydratation. Les grains anhydres présents à 20°C sont d'autant plus visibles à 90°C qu'ils sont entourés par une enveloppe de C-S-H haute densité (de couleur un peu plus foncée sur les Figure III-7a et b. Le gel de C-S-H basse densité est présent sous forme amorphe de couleur gris foncé (il représente environ 50 à 60 % du volume total des hydrates). Les images MEB confirment la présence de portlandite sous forme de lamelles sur la section polie. Des pores sont visibles à 20°C et 90°C ; néanmoins les macropores sont plus nombreux à 90°C qu'à 20°C ce qui rejoint les données de la porosimétrie au mercure. L'ettringite n'est pas visible sur les images MEB, bien qu'elle soit présente sur les diffractogrammes.

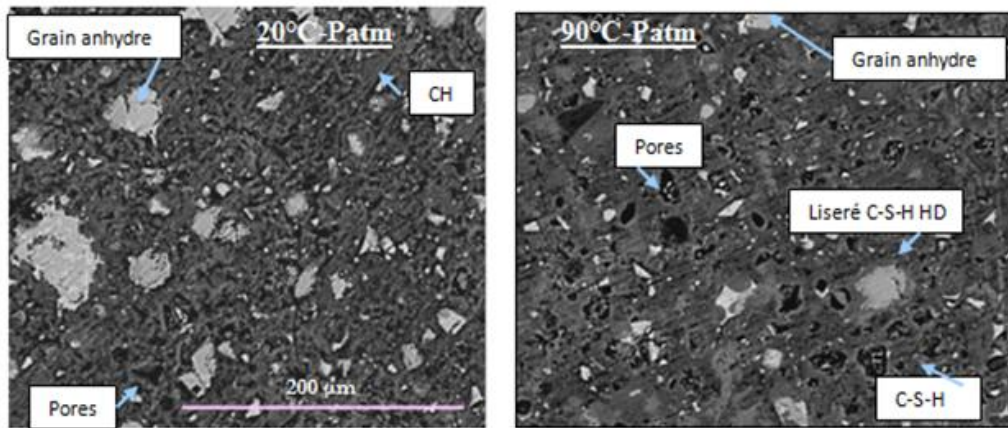


Figure III-7 : Image MEB des pâtes de ciment durcies de classe G hydratées à 20°C et 90°C à 28 jours (Mag= x800 ; HV : 20.0 kV ; spot : 5.0, Sig : BSE ; WD : 10.4 mm)

- D'un point de vue général, l'augmentation de la température entraîne une diminution des principaux hydrates formant la pâte de ciment (Aft, Aftm*)
- Légère diminution des C-S-H et CS* (pour les parties cristallisées) ;
- La katoïte se forme avec l'augmentation de la température ;
- Il n'existe pas de différences significatives de l'intensité des raies de CH ;
- Au niveau de la microstructure une augmentation de la température engendre une augmentation significative de la porosité totale, conséquence d'une augmentation de la macroporosité aux dépens de la microporosité.

1.1.4 Effet de la pression

La Figure III-8 présente les diffractogrammes des pâtes de ciment hydratées sous Patm et sous 20MPa à température ambiante ou 90°C. La Figure III-9 présente un histogramme correspondant à aux valeurs des aires relatives des phases minérales en présence.

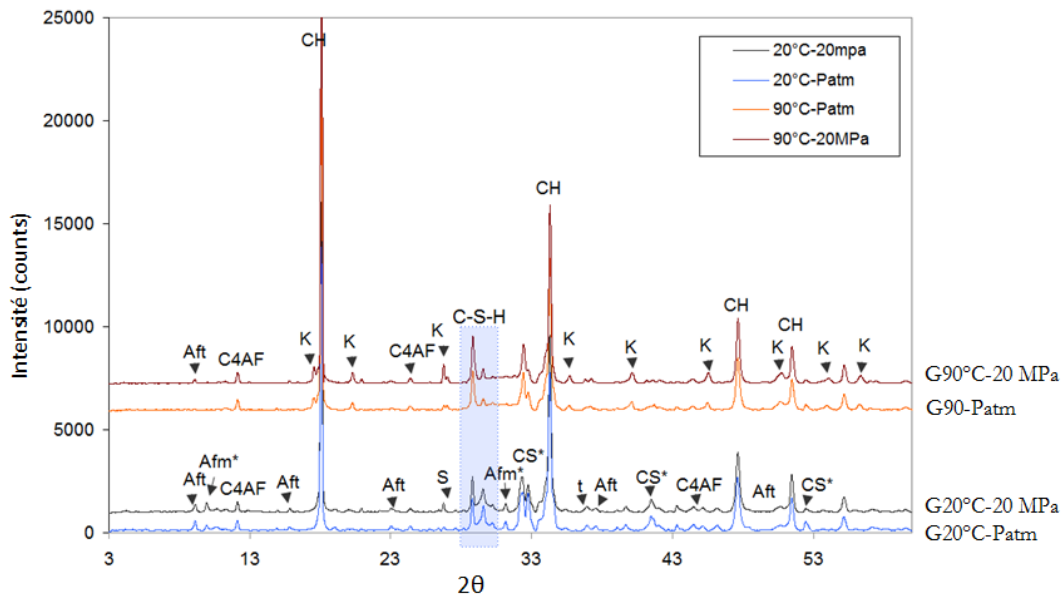


Figure III-8 Diffractogrammes de la pâte de ciment durcie de classe G hydratée à 20°C et 90°C sous Patm et 20°C-20MPa, 90°C-20MPa (correction de la ligne de base).

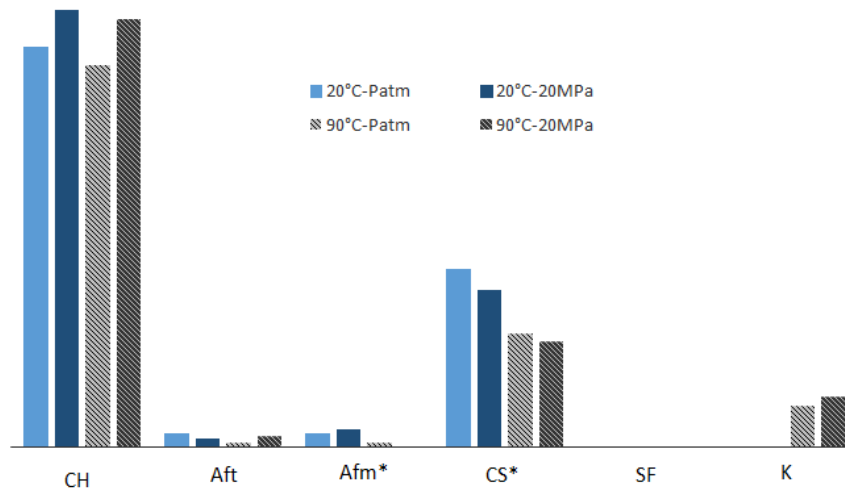


Figure III-9 : Histogramme représentatif des quantités relatives de l'intensité des phases minérales en présence dans les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C et 90°C sous pression

La confrontation des résultats des échantillons hydratés à 20°C, 60°C et 90°C à Patm et ceux hydratés sous pression de 20MPa montrent que l'intensité des raies de Portlandite augmente significativement avec l'accroissement de la pression (entre la pression atmosphérique et une pression de 20MPa, on constate une augmentation de 15% de l'intensité des CH pour 20°C, 30% pour 60°C et 25% pour 90°C) pour le pic principal ($2\theta=34$) ainsi que les autres pics associés à la portlandite, CH ($2\theta=18$, $2\theta=48$) [cf chapitre III - Paragraphe 1.1.1].

Nous avons vu précédemment que la quantité d'Aft (ettringite) diminue avec l'augmentation de la température. A 20°C, l'augmentation de la pression engendre une légère diminution de l'intensité des raies d'ettringite alors que l'intensité des raies d'Afm* augmente légèrement. *A contrario*, à 60°C et à 90°C la pression engendre une augmentation de l'intensité des raies d'ettringite de 31% pour les échantillons à 60°C et plus de 80% pour les échantillons hydratés à 90°C sous pression (en effet, à 90°C-Patm, les Aft sont quasi-inexistants). La pression accélère donc la formation d'Aft en fonction de la température.

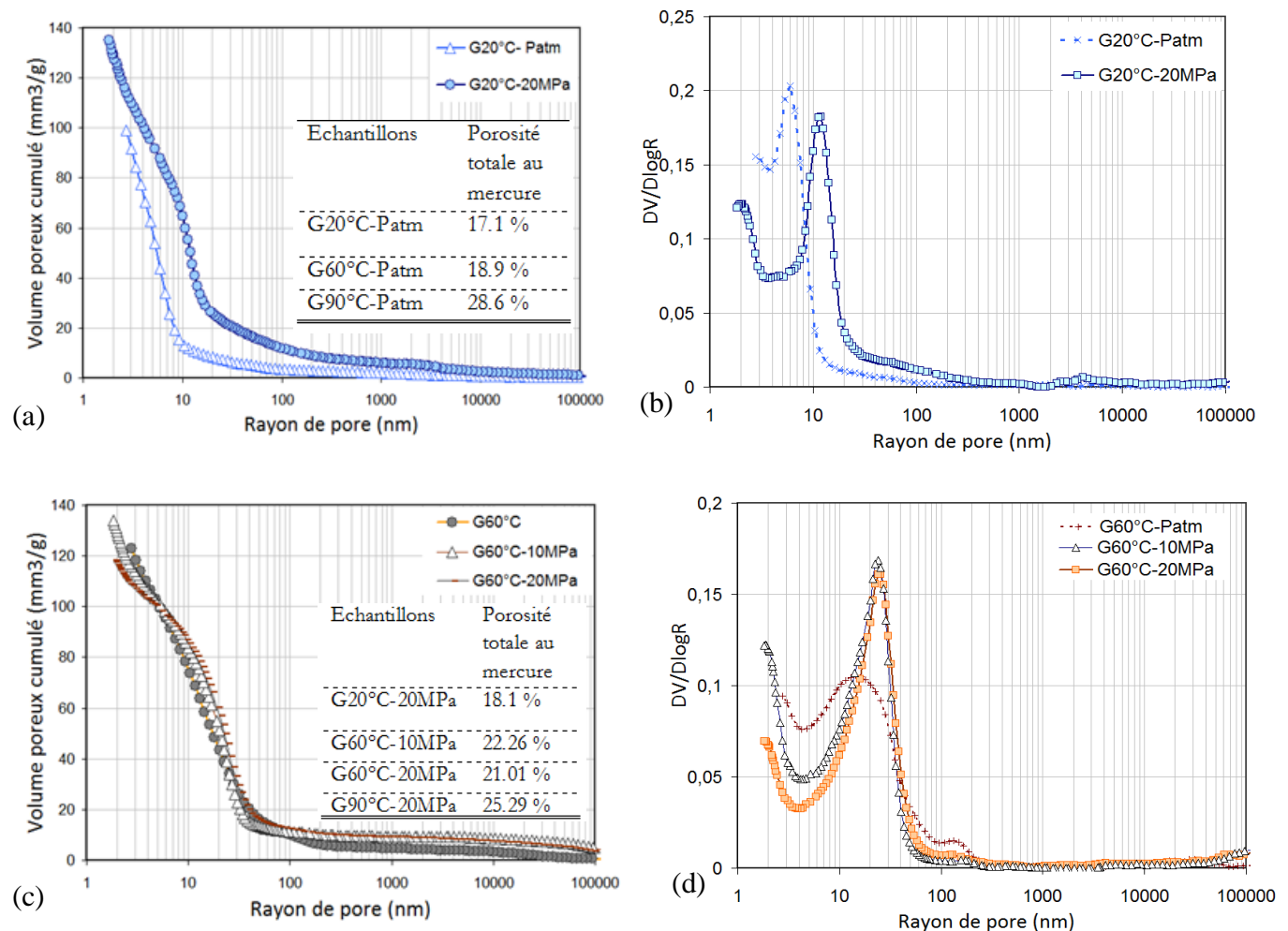
La pression a également une influence sur l'intensité des raies de katoïte qui augmente en moyenne de 25% sous une température de 90°C. Une explication serait que la pression augmente le taux de dissolution des C_3A (qui permettent de former de l'ettringite et de l'Afm* à 20°C). Sous température, la pression favorise donc la formation d'ettringite et de katoïte. Il n'existe plus de pic d'Afm* sous température et pression ce qui s'explique par le fait que l'alumine disponible ne réagit plus avec l'Aft pour former les Afm* mais va plutôt être utilisée pour la formation de katoïte [cf chapitre III - Paragraphe 1.1.3]. La pression accélérant la dissolution des C_3A , la quantité d'ettringite et de katoïte formés sera plus importante sous température et sous pression.

La pression a tendance à diminuer l'intensité des raies de CS* et des C-S-H (pour la partie cristallisée) à 20°C et légèrement à 90°C. Ceci expliquerait l'augmentation des raies de portlandite (CH) (rappelons que l'hydratation des CS* forme la portlandite). La pression a donc un effet sur la cinétique d'hydratation des CS*. Ce résultat est confirmé par Jupe et *al.* (2011) qui ont montré qu'une augmentation du taux de dissolution des C_3S sous pression engendre une formation prématurée de la Portlandite (CH).

Concernant la structure poreuse des pâtes de ciment de classe G hydratées en température et pression, la Figure III-10 et la Figure III-11 présentent les courbes cumulées et différentielles du volume de mercure en fonction du rayon de pore.

La comparaison entre les pâtes de ciment hydratées à 20°C-Patm et 20°C-20MPa montre une différence significative entre les distributions poreuses. En effet, d'après la Figure III-10 et la Figure III-11, la pression diminue la microporosité (pores inférieurs à 10 nm de diamètres) au profit d'une augmentation de la mésoporosité et de la macroporosité. Cette observation est également visible sur la Figure II-12a.

Un déplacement de la taille des pores vers une taille des pores supérieure à 10 nm est donc remarquable pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C sous une pression de 20MPa (Figure III-10 et Figure III-11 : pic à $r=6$ nm pour G20-Patm et à $r=12$ nm pour G20-20MPa).



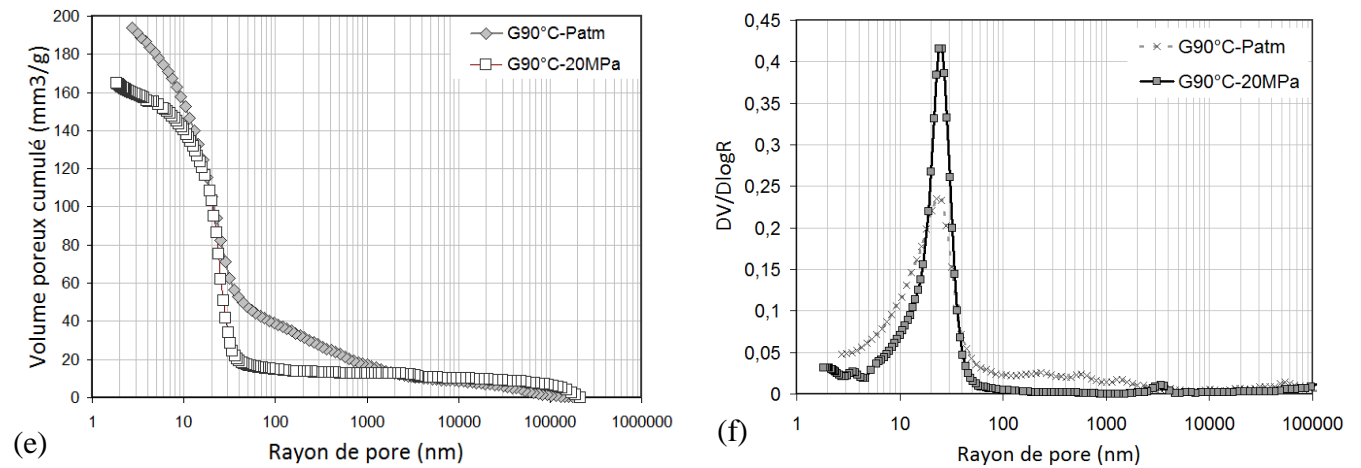


Figure III-10 : Courbes cumulées et différentielles en fonction du rayon de pore (nm) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C-Patm et 20°C-20MPa (a,b) 60°C-Patm et 60°C-20MPa (c,d) 90°C-Patm et 90°C-20MPa (e,f) à 28 jours.

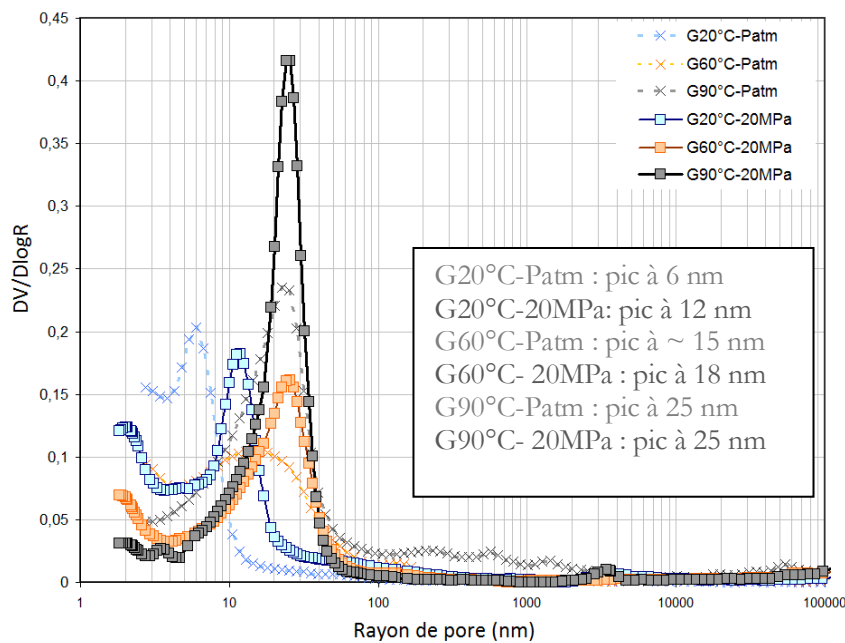


Figure III-11 : Courbes différentielles présentées en fonction du rayon de pore (nm) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique et sous 20MPa de pression à 28 jours.

A 60°C, les différences sont peu visibles entre les échantillons hydratés à pression atmosphérique et ceux hydratés sous une pression de 10MPa ou de 20 MPa, bien que l'ajout d'une pression comprise entre 10 et 20 MPa sous une température d'hydratation de 60°C, semble favoriser une légère diminution de la microporosité et de la mésoporosité au profit d'une légère augmentation de la macroporosité. De plus, de façon identique à 20°C, un léger déplacement du pic caractéristique de la famille de pores majoritaires (mésoporosité) est observable avec l'augmentation de la pression (passant d'environ 15 nm à 60°C-Patm à environ 18 nm à 60°C-20MPa) (Figure III-11). Une part importante de la porosité totale est apportée par la macroporosité. Cette dernière ayant légèrement augmenté, la porosité totale au mercure augmente donc légèrement avec l'application de la pression passant de 18.9 % sous pression atmosphérique à environ 21 % à 20 MPa.

A 90°C, la pression n'a pas d'influence sur la microporosité mais sur la mésoporosité au détriment d'une diminution de la macroporosité. Par ailleurs la pression a pour effet une disparition quasi-totale des pores supérieurs à 10 µm et une légère diminution de la porosité totale au mercure.

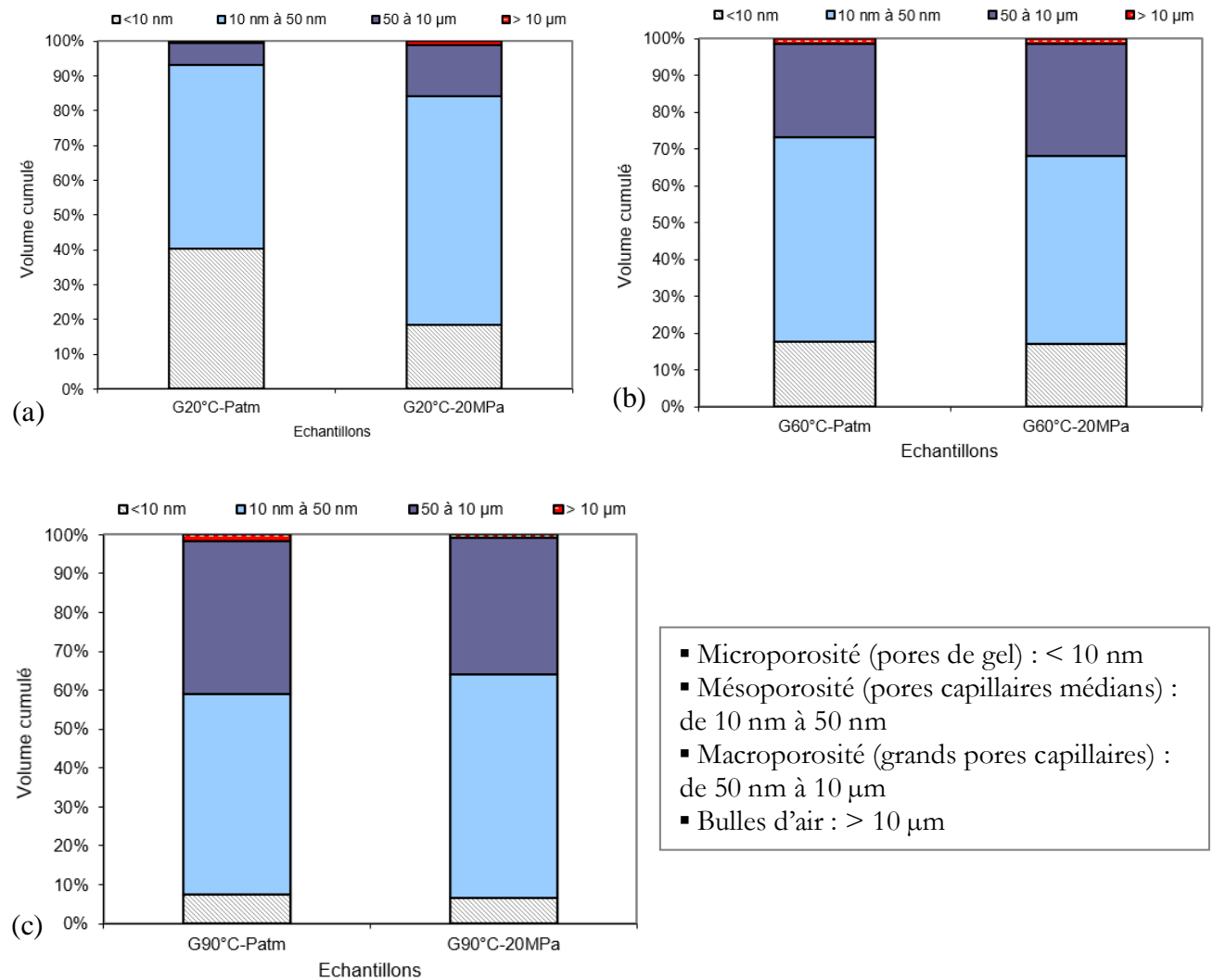


Figure III-12 : Volume cumulé des distributions poreuses des pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C-Patm et 20°C-20MPa (a) 60°C-Patm et 60°C-20MPa(b) et 90°C-Patm et 90°C-20MPa (c) à 28 jours.

Les images au microscope électronique à balayage (MEB) réalisés sur des échantillons de classe G hydratés à 20°C-Patm et 20°C-20MPa sont présentées sur la Figure III-13. De façon identique aux pâtes de ciment hydratées sous température, les C-S-H BD (basse densité) et C-S-H HD (haute densité matérialisé par un liseré noir autour des grains anhydres) sont visibles. Des pores sont visibles sur les deux échantillons : sous pression, la quantité des macropores est plus importante en comparaison avec l'échantillon hydraté sous pression atmosphérique ce qui corrobore les résultats de porosimétrie au mercure.

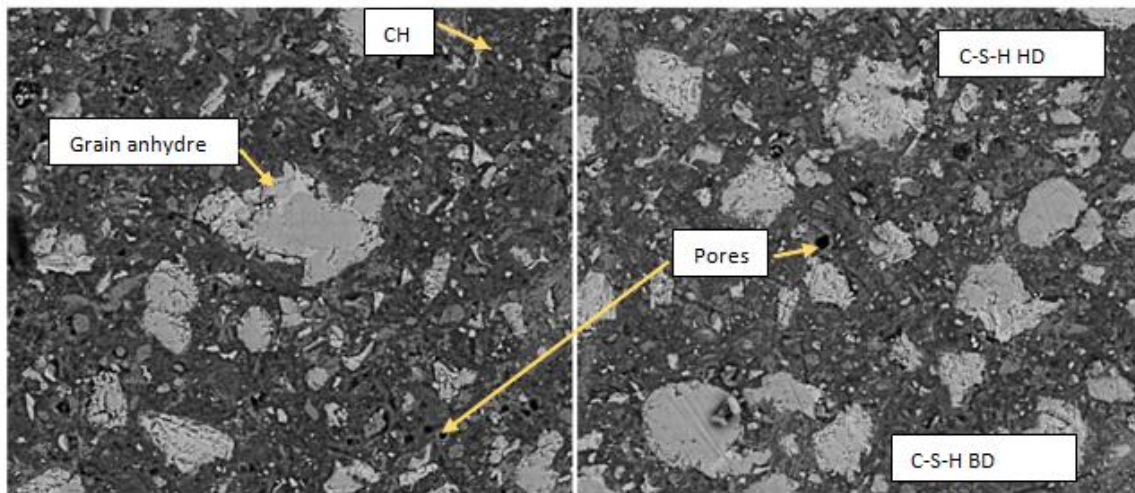


Figure III-13 : Image MEB des pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C à Patm et sous 20MPa à 28 jours (Mag= x800 ; HV : 20.0 kV ; spot : 5.0, Sig : BSE ; WD : 11.4 mm)

- la pression engendre une augmentation de la quantité des CH, une diminution des Aft et augmentation des Afm* à 20°C sous 20MPa
- Une augmentation des Aft et diminution des Afm* sous pression ET température. Ceci est à mettre en parallèle avec l'augmentation de la quantité de katoïte qui augmente sous pression.
- La pression accélérerait donc la dissolution des C_3S quel que soit la température initiale appliquée et des C_3A sous température ET pression.
- La porosité totale ne change pas significativement à 20°C sous Patm ou 20 MPa et diminue légèrement à 60°C et 90°C sous pression.
- A 20°C, la pression engendre un déplacement de pic vers les mesopores et macropores au détriment d'une diminution des micropores.
- A 60°C et 90°C, il n'y a pas de différences significatives au niveau de la distribution poreuse

1.1.5 Effet de la présence du NaCl dans le fluide environnant

- Pénétration des ions chlorures

La pénétration des ions Na^+ et Cl^- dans la pâte de ciment de classe G a été mise en évidence par des résultats EDX (détecteur en dispersion d'énergie) couplés à de l'imagerie MEB (ces concentrations sont mesurées localement en différents points repérés sur les images MEB) (Figure III-14).

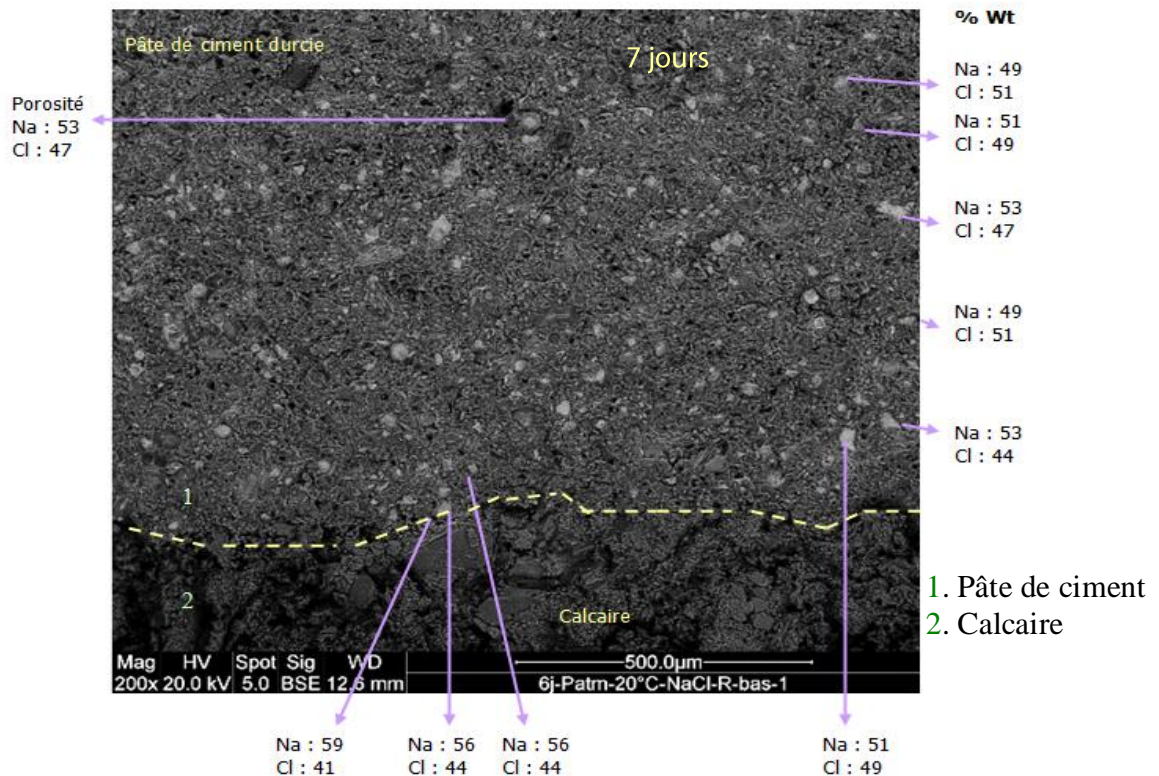


Figure III-14 : Imagerie MEB (mode électrons rétrodiffusés - contraste chimique) sur des pâtes de ciment durcies de classe G hydratées à 20°C sous pression atmosphérique avec présence de NaCl dans la solution de cure après 7 jours d'hydratation.

Après 7 jours de cure d'hydratation en présence de NaCl dans l'eau environnante (Figure III-14), il existe déjà une pénétration des ions chlorures jusqu'à une profondeur de plusieurs millimètres dans l'échantillon (*Cf* mesures par EDX). Cette pénétration des ions chlorures atteint plus de 17 mm à l'intérieur des échantillons à 28 jours d'hydratation (Figure III-15). Cela signifie que les ions chlorures sont quasi-présents dans l'ensemble de l'échantillon.

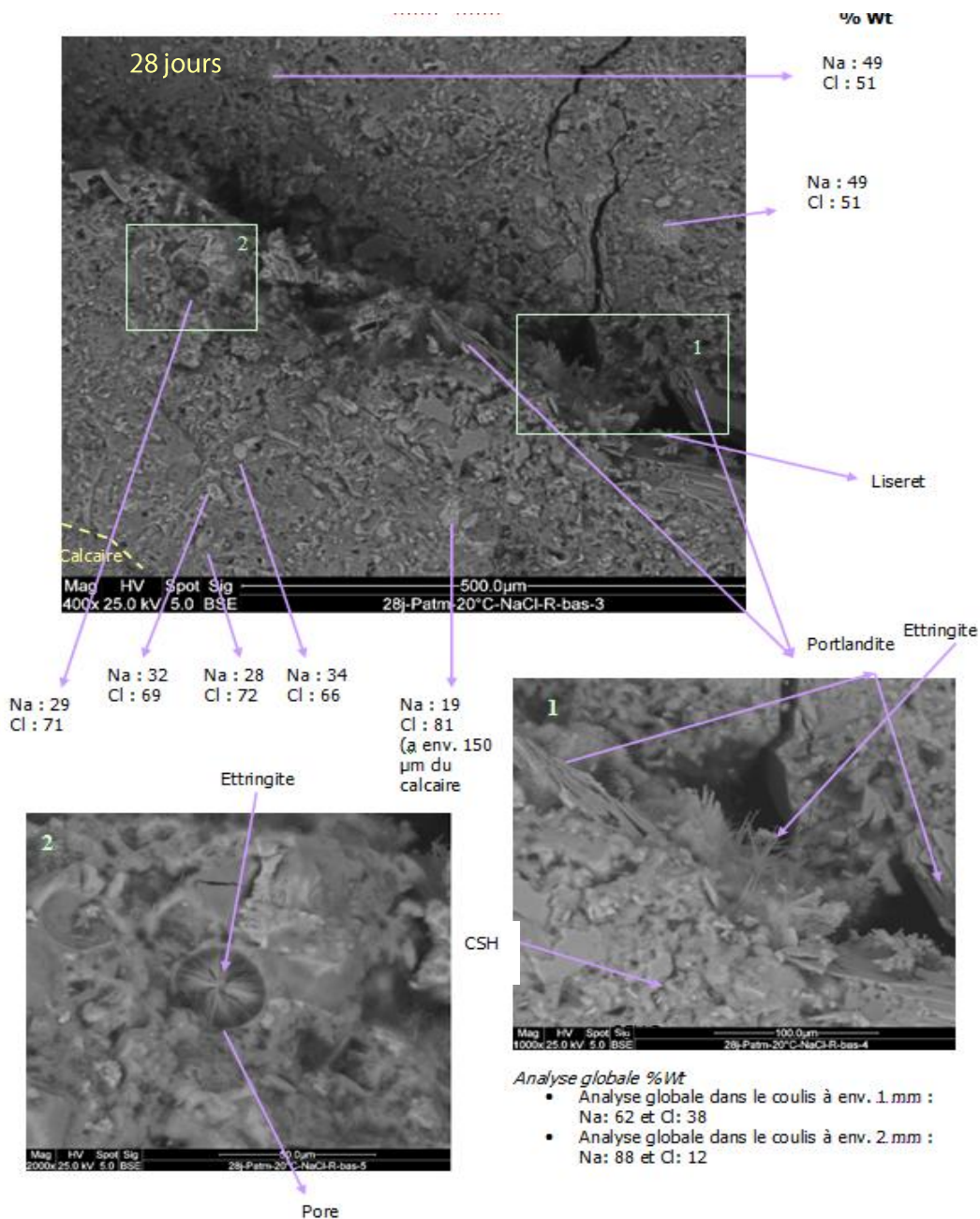


Figure III-15 : Imagerie MEB (mode électrons rétrodiffusés - contraste chimique) sur des pâtes de ciment durcies de classe G hydratées à 20°C sous pression atmosphérique avec présence de NaCl dans la solution de cure après 28 jours d'hydratation.

Minéralogie et microstructure

Les principales phases cristallines détectées par DRX à 20°C-Patm en présence de NaCl dans la solution de cure (figure III-16 et Figure III-18) sont la portlandite (CH), l'ettringite (Aft), la brownmillerite (C_4AF) et les sels de Friedel ou monochloroaluminates (SF). Outre les sels de Friedel, des phases de type silicate de Sodium SS sont également détectées.

Concernant l'évolution de l'aire des pics associée aux principales phases détectées, une diminution l'intensité des raies de portlandite (CH) est à noter en présence de NaCl. L'intensité du pic des CS*, quant à elle, diminue significativement. Les Afm* ne semblent pas se former en

présence de NaCl. D'après les données bibliographiques présentées dans le chapitre I, les sels de Friedel se forment de la manière suivante :

- les ions calcium issus de la portlandite et du gel de C-S-H réagissent avec NaCl pour former du chlorure de calcium soluble (complètement ionisé) selon la réaction (3.1) [Escadeillas et Hornain, 2008].



- les chlorures réagissent ensuite avec les C_3A (Afm^*) et les aluminates hydratés, qui forment des monochloroaluminates ou sel de Friedel, schématisé par la réaction (3.2):

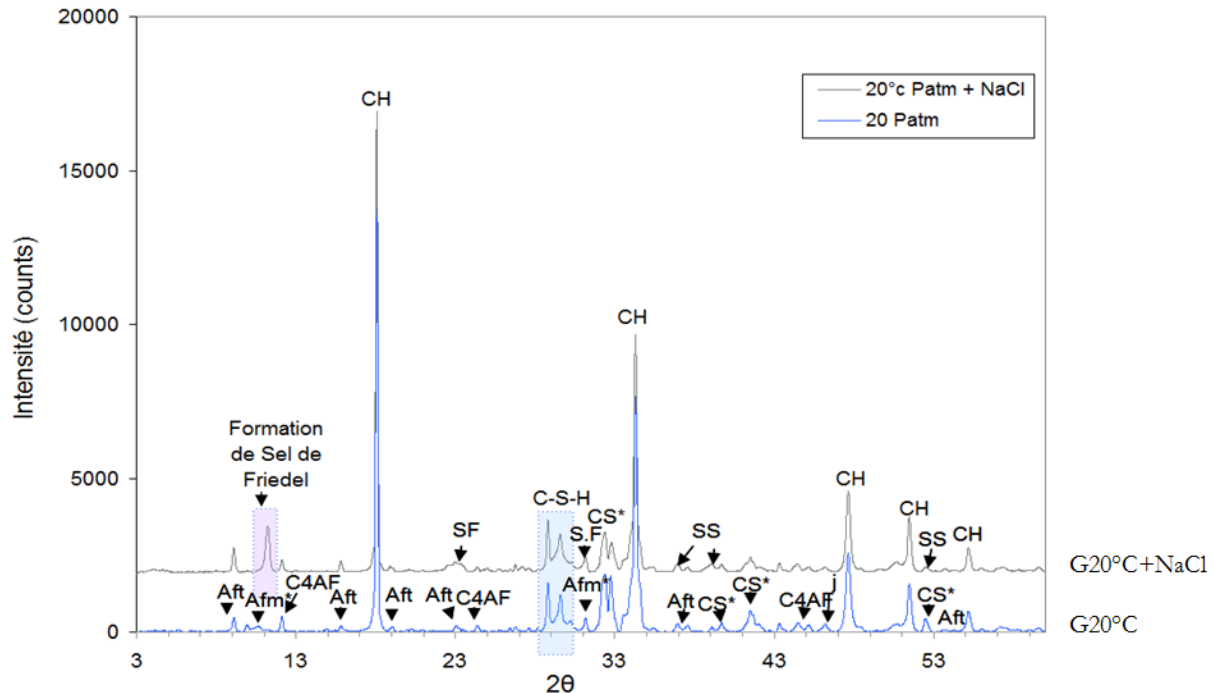
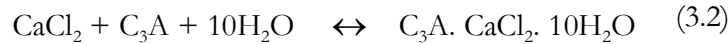


figure III-16 Diffractogrammes de la pâte de ciment durcie de classe G hydratée à 20°C sous Patm avec et sans présence de NaCl à 28 jours (correction de la ligne de base).

La première couche chargée négativement (SiO^-) adsorberait les ions chargés positivement comme les ions Na^+ ou Ca^{2+} de la solution. Ces derniers adsorbent également les ions OH- faiblement liés, donc facilement échangeables avec les ions Cl^- présents dans le milieu pour former les sels de Friedel (d'où une diminution de la quantité des raies d' Afm^* et majoritairement des raies de CS^*).

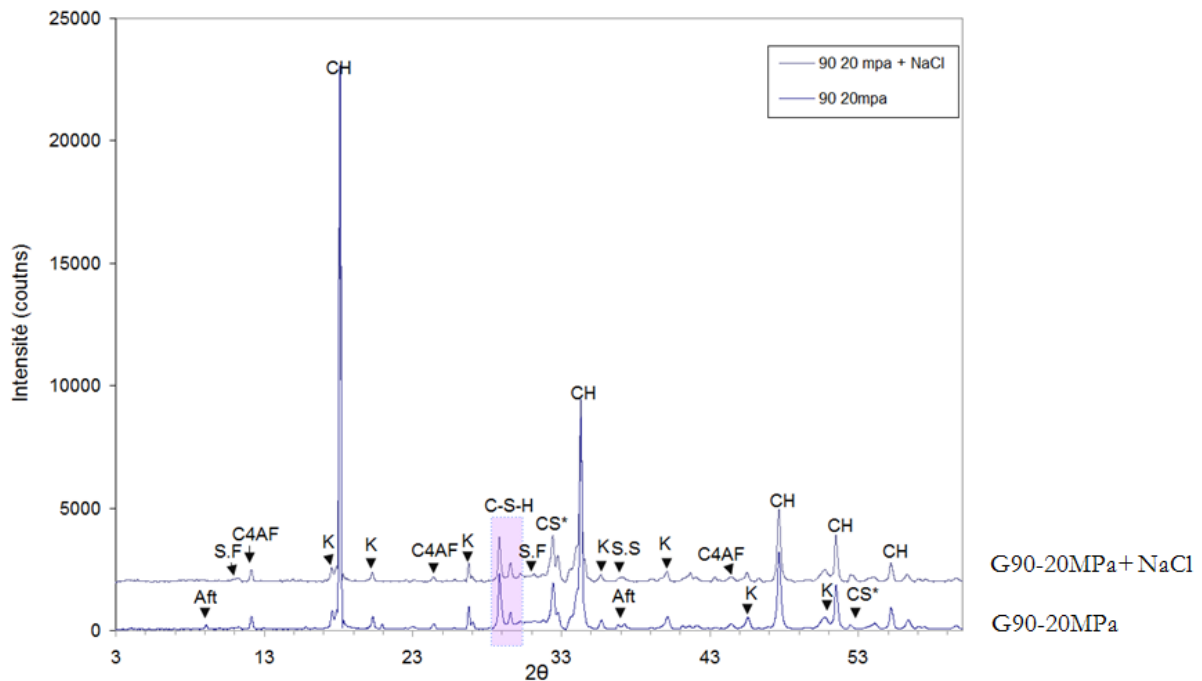


Figure III-17 Diffractogramme de la pâte de ciment durcie de classe G hydratée à 90°C-20MPa avec et sans présence de NaCl (correction de la ligne de base) à 28 jours.

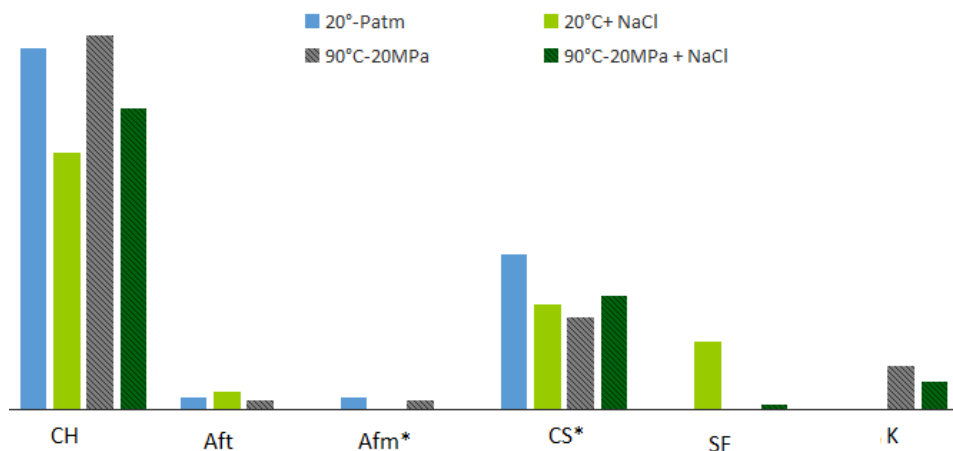


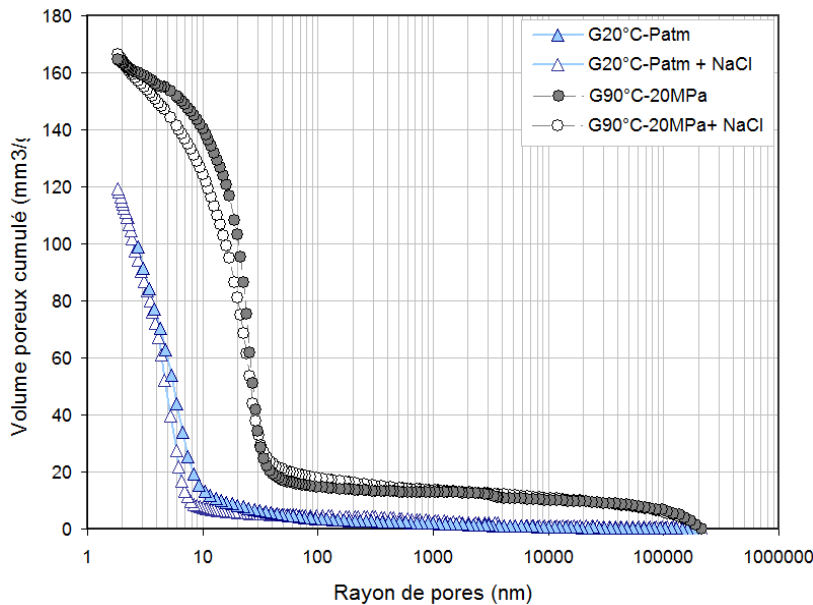
Figure III-18 : Histogramme représentatif des quantités relatives de l'intensité des phases minérales en présence dans les pâtes de ciment de classe G hydratée en présence de NaCl

Sous une température de 90°C et 20 MPa de pression (Figure III-17 et Figure III-18), la présence de NaCl diminue l'intensité de la raie principale de katoïte d'environ 30%. En effet, les sels de Friedel et la katoïte doivent se partager l'alumine présente issue des Afm* et Aft qui sont pratiquement toutes consommées car quasi-inexistantes sur le diffractogramme étudié (Figure III-17 et Figure III-18). De plus, l'intensité de la raie majeure de CH (2θ=32) diminue également en présence de NaCl. A une température de 90°C et sous une pression appliquée égale à 20 MPa, la présence de NaCl dans la solution engendre une augmentation de l'intensité des raies de CS* (ce qui expliquerait la diminution de l'intensité des raies de CH combiné, en partie, à leur consommation pour former les sels de Friedel).

La Figure III-19 et la Figure III-20 présentent les courbes cumulées du volume de mercure en fonction du rayon de pore (en nm) pour les échantillons hydratés à 20°C-Patm ou à 90°C-20MPa avec ou sans présence de NaCl (courbe bleues).

A 20°C-Patm, la présence de NaCl semble augmenter la microporosité alors que la mésoporosité diminue et la macroporosité reste relativement identique (Figure III-21a). Par ailleurs la présence de NaCl dans la solution environnante augmente légèrement la porosité totale de la pâte de ciment de 17.10% pour la pâte de ciment de classe G de référence à 19.81% pour la pâte hydratée à 20°C-Patm en présence de NaCl.

En augmentant la pression et la température, la comparaison entre les pâtes de ciment hydratées à 90°C-20MPa et 90°C-20MPa en présence de NaCl (Figure III-19 et Figure III-20-courbes noires-Figure III-21b) montrent que la présence du sel entraîne une légère diminution de la macroporosité au profit d'une légère augmentation de la microporosité (inférieure à 10nm) ainsi que l'apparition des pores supérieurs à 10 µm. La présence de NaCl favorise également une légère augmentation de la porosité totale (tableau Figure III-19). A noter que sous 20 MPa de pression et une température de 90°C ces différences sont moins significatives qu'à 20°C-Patm en présence de NaCl.



Echantillons	Porosité totale au mercure
G20°C-Patm	17.10%
G20°C-Patm+NaCl	19.81%
Echantillons	Porosité totale au mercure
G90°C-20MPa	25.29%
G90°C-20MPa +NaCl	27.59%

Figure III-19 : Courbes de volume de mercure introduit cumulé en fonction du rayon de pore (nm) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 28 jours (en bleu) à 20°C sous pression atmosphérique avec ou sans présence de NaCl et (en noir) à 90°C sous 20MPa de pression avec ou sans présence de NaCl.

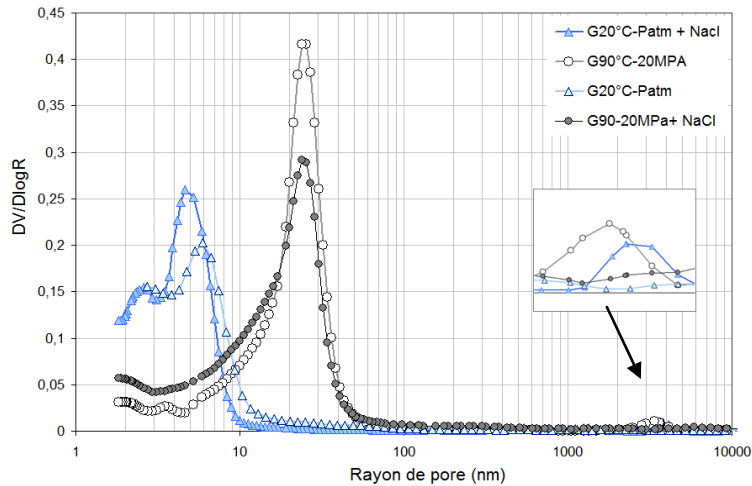
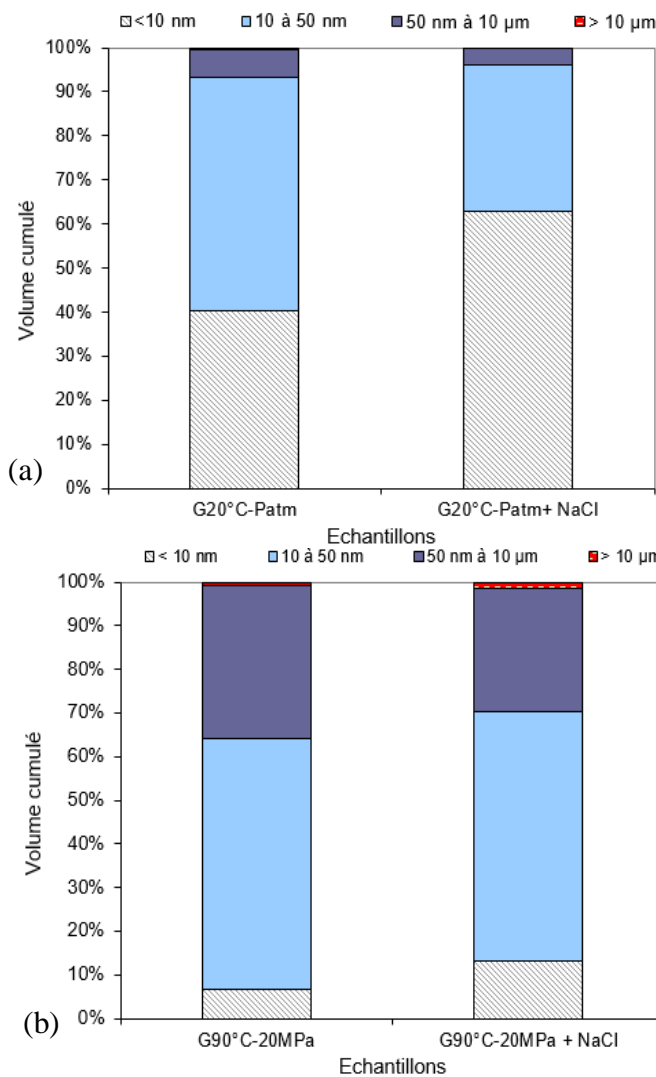


Figure III-20 Courbes différentielles présentées en fonction du rayon de pore (nm) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C-Patm et 90°C-20MPa en présence ou non de NaCl à 28 jours.



- Microporosité (pores de gel) : < 10 nm
- Mésoporosité (pores capillaires médians) : de 10 nm à 50 nm
- Macroporosité (grands pores capillaires) : de 50 nm à 10 µm
- Bulles d'air : > 10 µm

Figure III-21 : Volume cumulé des distributions poreuses des pâtes de ciment de classe G hydratées: (a) à 20°C sous pression atmosphérique avec ou sans présence de NaCl et (b) à 90°C sous 20MPa de pression avec ou sans présence de NaCl.

D'une façon générale, les tendances vont vers un léger accroissement de la microporosité en présence de NaCl pour les pâtes de ciment hydratées à température ambiante et sous 90°C. De plus, la présence de NaCl augmente également légèrement la porosité totale au mercure des pâtes de ciment de classe G quelle que soit la température et la pression d'hydratation.

- la présence de NaCl dans la solution environnante engendre une diminution de la quantité de CH et d'Afm* (qui devient quasi-inexistante) ainsi que la dissolution des CS* pour former le sel de Friedel à 20°C sous Patm.
- Sous une pression de 20MPa à 90°C, la présence de NaCl génère une diminution de katoïte et des sels de Friedel.
- Au niveau de la microstructure, la présence de NaCl engendre une augmentation de la microporosité face à une légère diminution de la macroporosité surtout visible à 20°C-Patm

1.1.6 Conclusions intermédiaires

En général, les analyses en DRX ont montré que :

- quels que soient les paramètres environnementaux pris en compte, la portlandite (CH) est toujours cristallisée et est présente de manière systématique ;
- Il y a présence d'Aft malgré une faible teneur en C_3A ;
- certaines phases minérales se développent sous contraintes environnementales alors qu'elles n'étaient pas présentes dans le matériau de référence (Katoïte par exemple). D'autres phases, en revanche, disparaissent lors de la modification des paramètres environnementaux (Aft, Afm ...).

L'augmentation de la température entraîne sur les pâtes de ciment classe G:

- L'apparition de katoïte ; phase minérale présente à 60°C et 90°C mais absente à 20°C ;
- Pas de différence significative de l'intensité des raies de Portlandite (CH) ;
- La disparition des Aft (ettringite) et Afm* (monosulfoaluminates) ;
- La diminution des C-S-H (principale phase amorphe) et CS* (Alite et Bélite).

Concernant la microstructure de la pâte de ciment de classe G, la température favorise une quantité plus élevée de macropores (déplacement de la courbe de distribution des pores vers les pores de grandes tailles). La porosité totale augmente également avec l'augmentation de la température.

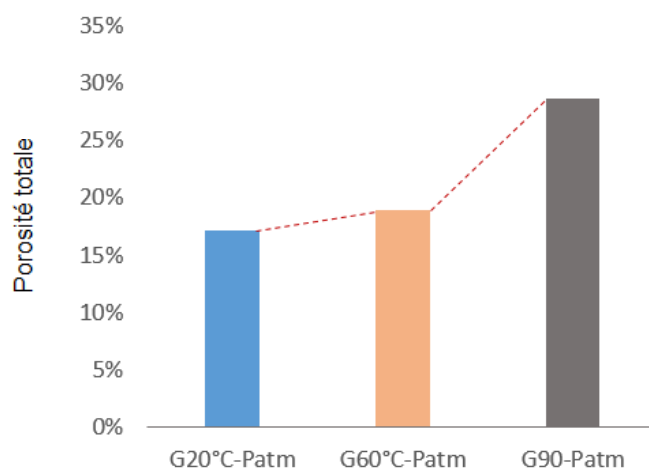


Figure III-22 Effet de la température sur la porosité totale de la pâte de ciment de classe G

L'effet de la pression sur les pâtes de ciment classe G est mis en évidence par :

- La diminution des CS* (Alite et Bélite) avec une légère augmentation des C-S-H ;
- La modification de la quantité relative des phases minérales Aft (ettringite) et Afm* (monosulfoaluminates) en fonction de la température et de la pression : à 20°C sous pression (20MPa) la quantité d'Aft diminue et celle d'Afm* augmente en comparaison avec la pâte de référence. *A contrario*, à 60°C et 90°C sous pression (10 MPa ou 20 MPa) la quantité d'Aft augmente significativement et celle d'Afm* diminue ;
- L'augmentation des phases minérales katoïte et portlandite.

A 20°C, l'application de la pression engendre une augmentation de la macroporosité et une diminution de la microporosité. A 60°C, la pression n'a pas d'effet significatif sur la distribution poreuse. A 90°C, une pression de 20 MPa engendre une augmentation de la mésoporosité face à

une légère diminution de la macroporosité. La pression d'hydratation n'a pas d'effet significatif sur la porosité totale à 20°C, et 60°C. En revanche, à 90°C sous une pression de 20 MPa la porosité totale diminue en comparaison avec une pâte de ciment hydratée à 90°C sous pression atmosphérique.

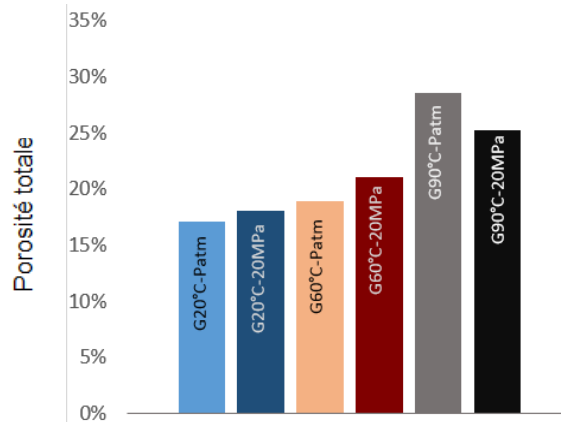


Figure III-23 Effet de la pression sur la minéralogie et la porosité totale de la pâte de ciment de classe G

L'effet de la présence de NaCl dans le fluide environnant a mis en évidence :

- (i) L'apparition de Sel de Friedel;
- (ii) La disparition des phases Afm* pourtant présentes dans le matériau de référence quelle que soit la température et la pression appliquées ;
- (iii) A 20°C-Patm légère augmentation de la quantité des phases Aft. A 90°C-20MPa en revanche, disparition des phases Aft ;
- (iv) La diminution de la portlandite (CH) ;
- (v) La diminution sous température et pression (90°C et 20 MPa) de la katoïte.

Les mesures de porosimétrie au mercure montrent une légère augmentation de la porosité totale des pâtes de ciment de classe G hydratées en présence de NaCl dans la solution quelles que soient la température et la pression d'hydratation. Une diminution de la macroporosité et une augmentation de la microporosité sont mises en évidence quelle que soit la température et la pression appliquées en présence de NaCl.

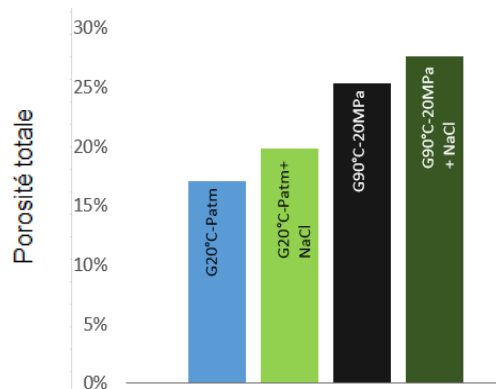


Figure III-24 Effet de la présence de NaCl sur la minéralogie et la porosité totale de la pâte de ciment de classe G

2 Minéralogie et caractérisation de la porosité de la pâte de ciment allégée en bentonite

Afin d'étudier l'évolution minéralogique et microstructurale d'une pâte de ciment allégée (appellation de chantier) qui est couramment utilisée sur des chantiers de forage de puits géothermiques, l'étude précédente portant sur les ciments de classe G a été reproduite avec un mélange de ciments de classe G auquel a été mélangé une argile de type smectite (chapitre II). Rappelons que le rapport E/C de la pâte de ciment allégée est supérieur à celui de la pâte de ciment de classe G et est égal à 0.91. Ce rapport E/C combiné à la présence d'argile devrait donc significativement influencer la microstructure.

Avant d'étudier l'effet des paramètres environnementaux sur la microstructure de la pâte de ciment allégée, il est nécessaire dans un premier temps de donner quelques repères concernant les propriétés microstructurales des argiles.

2.1 Etude des propriétés minéralogiques des montmorillonites

Les argiles font partie de la famille des phyllosilicates. Il s'agit d'alumino-silicates dits lamellaires formés de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres AlO_6 , qui s'organisent pour donner des feuillets infinis bi-dimensionnels : chaque tétraèdre SiO_4 met en commun des atomes O et OH et partage 3 sommets avec les tétraèdres voisins (Figure III-25). L'ensemble des SiO_4 constitue un assemblage plan hexagonal. Le quatrième sommet du tétraèdre est partagé avec un octaèdre AlO_6 . Le motif du réseau cristallin de chaque argile est construit sur l'assemblage de couches tétraédriques (T) et de couches octaédriques (O). L'unité structurale principale des argiles est appelée le feuillet. Il définit la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile et les propriétés physico-chimiques des argiles. Plusieurs types de feuillets existent [Gautier, 2008]. D'après la structure des feuillets argileux, on distingue principalement des argiles de type TO ou 1:1 (une couche tétraédrique + une couche octaédrique comme la kaolinite par exemple) et les argiles de type TOT ou 2:1 (une couche d'octaèdres encadrée par deux couches de tétraèdres). Les smectites (un des constituants des bentonites) possède une structure TOT.

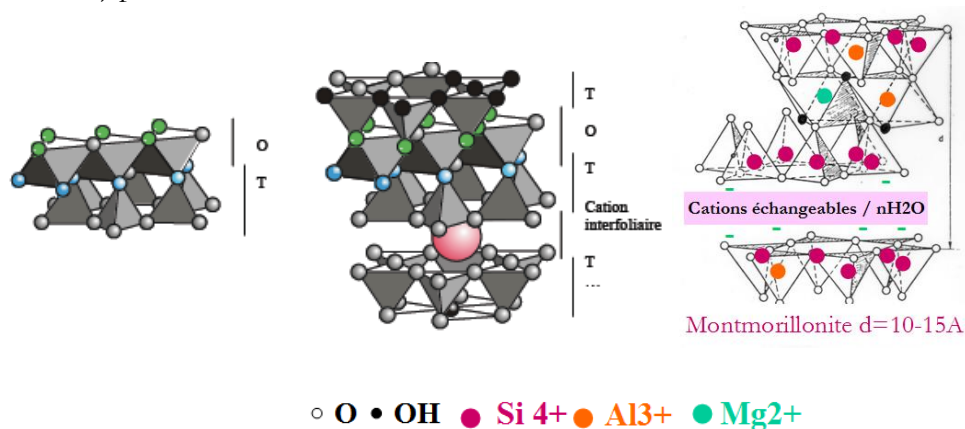


Figure III-25 : Structure TO et TOT des argiles [Le pluart, 2002]

La minéralogie de l'argile utilisée dans le cadre de cette étude est obtenue à partir du diffractogramme de rayons X sur la Figure III-26. Ce diffractogramme montre la présence

majoritaire de montmorillonite (hydraté à une couche d'eau compte tenu de la présence de la raie majeure correspondant à la diffraction des plans 001 à $d=12,5 \text{ \AA}$ – les plans 001 correspondent à la surface des feuillets). Les autres phases mineures sont l'illite et la kaolinite (Figure III-26). La réalisation de lames orientées confirme que l'argile est une argile gonflante : le pic majeur à $d=12,5 \text{ \AA}$ se déplace à $d=17,6 \text{ \AA}$ après contact avec l'éthylène glycol. Ce dernier possède la propriété de s'immiscer entre les feuillets et donc de les écarter (d'où une augmentation de la distance interfoliaire d). Un chauffage de la lame orientée à 550°C pendant 2h entraîne une fermeture de l'espace interfoliaire (déshydratation complète) avec un déplacement du pic $d=12,5 \text{ \AA}$ à $d=9,99 \text{ \AA}$. Le gonflement de l'argile dépend principalement de la charge négative développée par les feuillets d'argile : dans le cas de la montmorillonite cette charge existe mais est faible (trop élevée, les interactions deviennent très fortes, comme dans le cas de l'illite riche en potassium, les feuillets se rapprochent fortement et ne peuvent plus s'écarter les uns des autres). Le gonflement dépend en second lieu de la nature chimique des cations compensateurs et donc de leur taille et charge : plus ils sont faiblement chargés et petits, et plus l'argile sera amenée à gonfler [Le pluart 2002 ; Cabane, 2004].

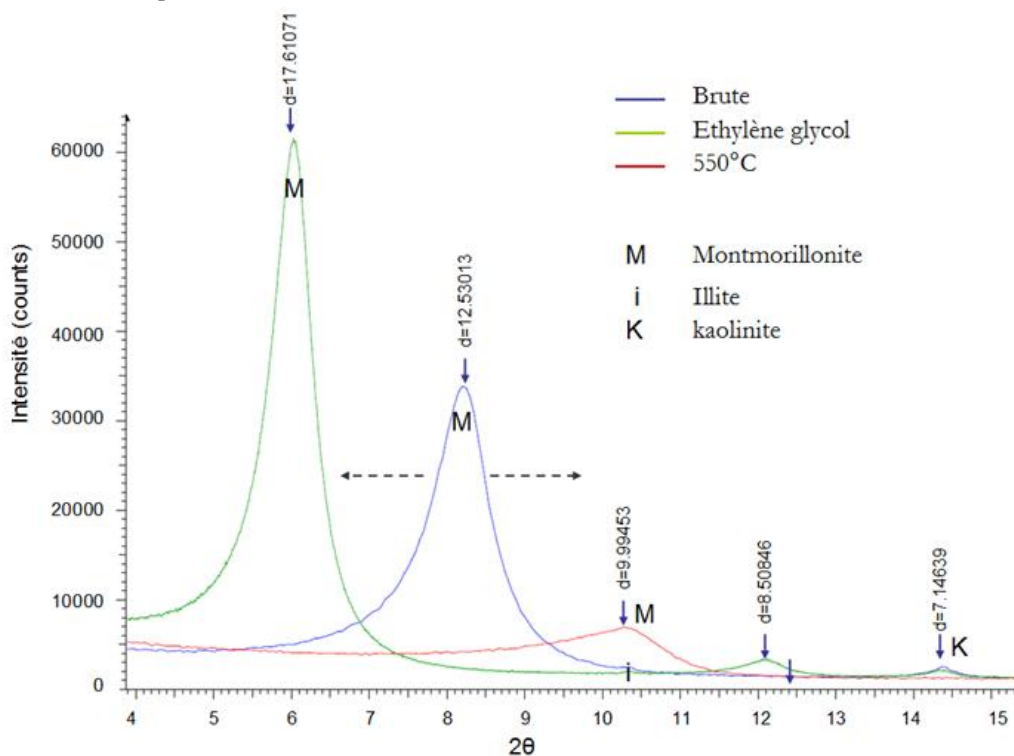


Figure III-26 : Diffractogramme de la bentonite utilisée dans notre étude (Intensité du faisceau diffractée en fonction de l'angle 2-Théta).

La montmorillonite a une formule générale du type $(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4(\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{CE})_x$. (CE correspond à la valeur de la **capacité d'échange cationique ou CEC** reliée à la charge négative développée à la surface des feuillets d'argile). La capacité d'échange cationique (exprimée en milliéquivalents par 100 g) représente la charge nécessaire pour arriver à l'électroneutralité dans le matériau argileux. La CEC de la montmorillonite se trouve entre 70 et 120 meq/100g. Elle dépend du nombre de substitutions isomorphiques dans les couches octaédriques (Al^{3+} remplacé par Fe^{2+} ou Mg^{2+}) et tétraédriques (Si^{4+} remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+}). C'est un paramètre intrinsèque à l'argile. Néanmoins, sa mesure peut varier selon le pH environnant. La charge négative portée par les surfaces basales des feuillets de montmorillonite est équilibrée par la

présence de cations dit « compensateurs » (comme Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) introduits dans l'espace interfoliaire [Le pluart, 2002, Cabane, 2004, Gautier, 2008].

2.2 Etude de la minéralogie et des propriétés microstructurales du matériau de référence

La Figure III-27, présente le diffractogramme de la pâte de ciment allégée par ajout de bentonite. Les phases minéralogiques observées sont majoritairement les mêmes que celles observées pour les pâtes de ciment de classe G à savoir :

- la porlandite (CH), l'Afm* (très faible intensité), la brownmillérite (ferrite, C_4AF) ainsi que l'alite et la bélite (CS^*). L'Aft est pratiquement absente et possède une très faible intensité ;
- Les C-S-H sont localisés à un angle d'environ 2θ égal 29° mis en évidence par la présence de tobermorite. Lorsque le diffractogramme n'est pas corrigé de la ligne de base, la présence systématique (sur l'ensemble des diffractogrammes) d'une large 'bosse' centrée sur les angles $2\theta=29^\circ$ et 33° indique la présence de phases amorphes associées à leurs formes cristallines représentatives des C-S-H.
- Il existe également la présence d'Afm* en faible quantité.

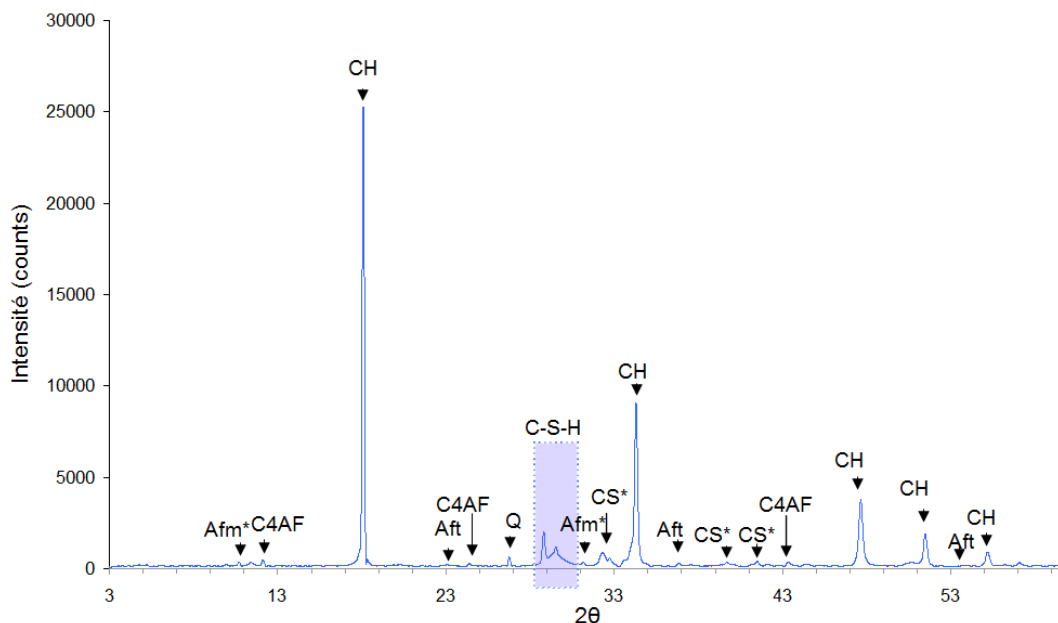


Figure III-27 : Diffractogramme de la pâte de ciment durcie allégée hydratée à 20°C sous P_{atm} à 28 jours (correction de la ligne de base).

La montmorillonite ajoutée à la pâte de ciment de classe G n'est pas détectée par DRX. Plusieurs explications peuvent être envisagées (détaillées dans le la Chapitre III- paragraphe 4) :

- **la limite de détection des appareillages** : Compte tenu de sa faible teneur soit environ 2,25% de la masse du ciment, cette quantité reste dans la limite de détection de l'appareil ;
- **La dissolution de l'argile dans la pâte de ciment allégée** : Il existe des interactions fortes et complexes entre le ciment et l'argile. La pâte de ciment allégée en argile serait le

siège d'une dissolution non négligeable de la montmorillonite causée par les conditions basiques du milieu [Savage, 2006] ;

- **La coagulation de l'argile dans la pâte de ciment** : Le comportement thixotropique de la pâte de ciment est régi par une combinaison de coagulation réversible, de dispersion et ensuite re-coagulation des particules cimentaires.

2.2.1 Effet de la température

De façon analogue à l'étude microstructurale de la pâte de ciment de classe G, les résultats de « quantifications » resteront sous forme de variations relatives d'aires de pics pour la pâte de ciment allégée en bentonite.

La Figure III-28 présente les diffractogrammes des pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C et 90°C sous pression atmosphérique. Les phases détectées par DRX sont systématiquement la portlandite (CH), l'ettringite (Aft), la katoïte (K) et la brownmillerite (Ferrite ; C₄AF).

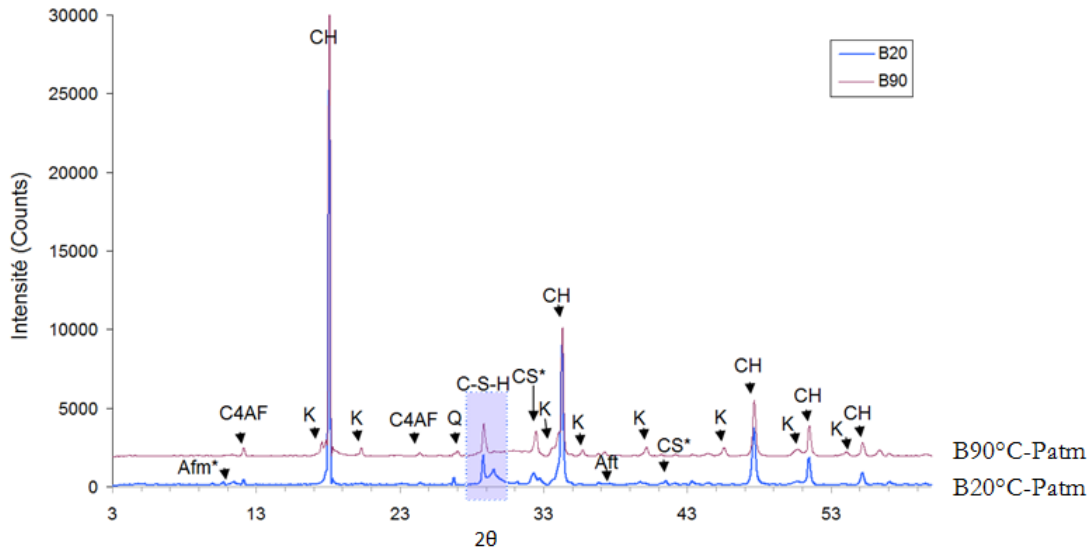


Figure III-28 Diffractogrammes de la pâte de ciment durcie allégée hydratée à 20°C et 90°C sous Patm (correction de la ligne de base).

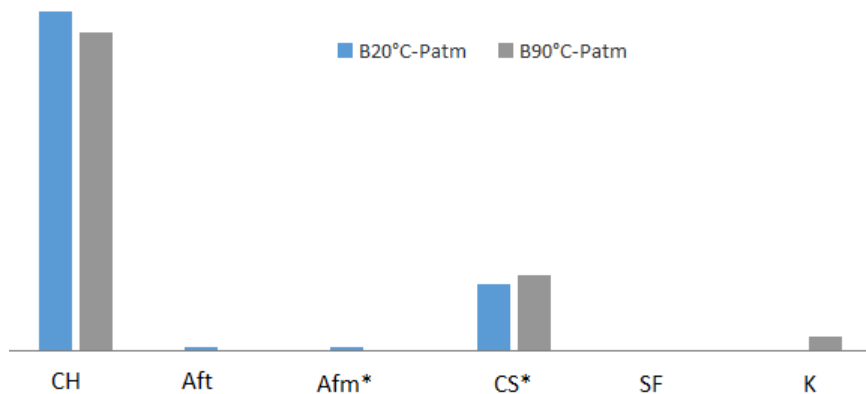


Figure III-29: Histogramme représentatif des quantités relatives de l'intensité des phases minérales en présence dans les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C et 90°C sous une pression atmosphérique.

Les résultats sont similaires à ceux issus des diffractogrammes des pâtes de ciment de classe G. En effet, les phases minéralogiques d'Afm*(monosulfualuminates) et Aft (ettringite), sont peu

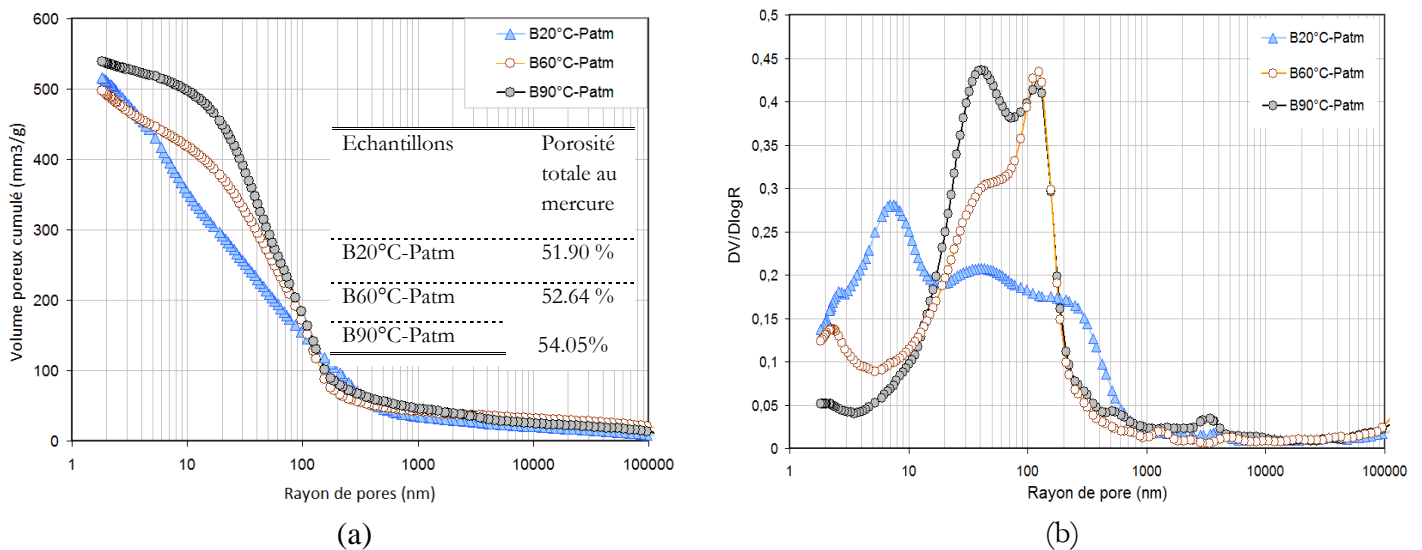
visibles à 20°C et ont totalement disparu à 90°C. Sous température la katoïte se forme en utilisant l'alumine présente dans la pâte : l'alumine va contribuer, sous l'effet de la température, à la formation de katoïte plutôt que celle d'Aft (instable sous température) et par conséquent d'Afm*. Les gels C-S-H-HD formés prématurément sous température ralentissent le processus d'hydratation des autres hydrates comme l'ettringite et l'Afm*, qui ont besoin d'alumines pour se former, en faveur de la formation de katoïte.

L'intensité des raies de CH (Portlandite) ($2\theta=34$; $2\theta=48$) est légèrement moins élevée pour les pâtes ciments allégées hydratées à 90°C qu'à 20°C sous pression atmosphérique (diminution d'environ 10% sous température).

La quantité relative des raies de CS* est quant à elle plus élevée sous température (ce qui est en accord avec la légère diminution de portlandite sous température).

L'intensité des raies représentatives de l'amas de C-S-H à $2\theta=29$ diminue en moyenne de 10% avec la température. Une élévation de température provoque donc une décalcification des C-S-H et une légère diminution de l'intensité des raies de portlandite (CH). Cela peut s'expliquer par l'adsorption des Ca^{2+} issus du milieu cimentaire par les feuillets argileux.

Les courbes de distribution de taille de pores relatives aux pâtes de ciment hydratées sous température sont présentées quant à elles sur la Figure III-30. Si la minéralogie des pâtes de ciment allégées est semblable à celle des pâtes de ciment de classe G, la microstructure en termes de famille de pores varie en fonction de la présence ou non de bentonite ainsi que de l'augmentation du rapport E/C.



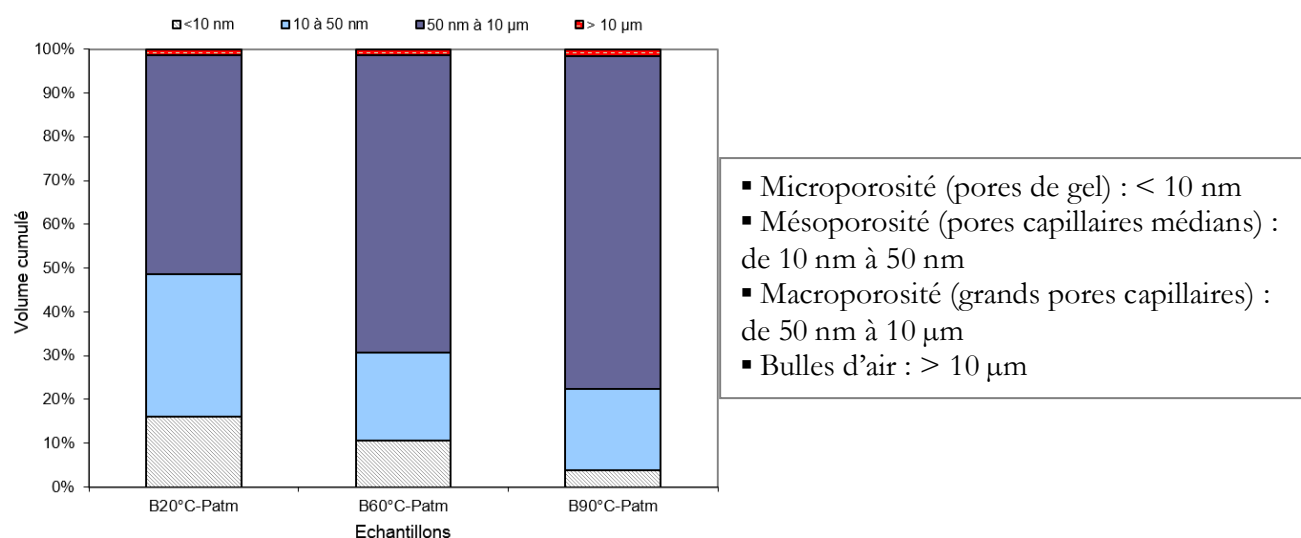


Figure III-30 : Volume cumulé des distributions poreuses des pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique à 28 jours.

Plusieurs observations sont faites à partir des Figure III-30a,b,c présentant les courbes cumulées et différentielles du volume de mercure en fonction du rayon de pore pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique :

- La porosité totale mesurée quelle que soit la température sur les pâtes de ciment allégées est très supérieure en comparaison à celle mesurée sur les pâtes de ciment de classe G. Ceci est caractéristique d'une augmentation de la porosité capillaire, conséquence d'un rapport E/C élevé ;
- A 20°C, plusieurs familles de pores sont visibles : présence d'une mésoporosité (diamètre des pores compris entre 10 et 50 nm) et d'une macroporosité (pores supérieurs à 50 nm) en quantité bien plus importante que dans le ciment de classe G classique ;
- A 60°C, une distribution de pores se détache majoritairement : il s'agit des macropores (diamètre supérieur à 50 nm). En comparaison avec le matériau de référence, il existe une diminution de la microporosité et de la mésoporosité au profit d'une augmentation de la macroporosité.
- A 90°, ce résultat est encore plus marqué : il existe une augmentation de la macroporosité face à une diminution de la microporosité et de la mésoporosité.

Ainsi, tout comme pour le ciment de Classe G, une augmentation de la température engendre une augmentation de la taille des pores (Chapitre III - Paragraphe 1.1.3)

Des images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C et 90°C sous pression atmosphérique et présentées dans la Figure III-31. De nombreux pores sont visibles aux différentes températures ainsi que les grains anhydres de tailles différentes ce qui rejoint les données de porosimétrie au mercure. Contrairement à la pâte de ciment de classe G, la portlandite est difficilement observable. En revanche, les C-S-H HD, sont visibles autour des grains anhydres concernant la pâte de ciment allégée hydratée à 90°C.

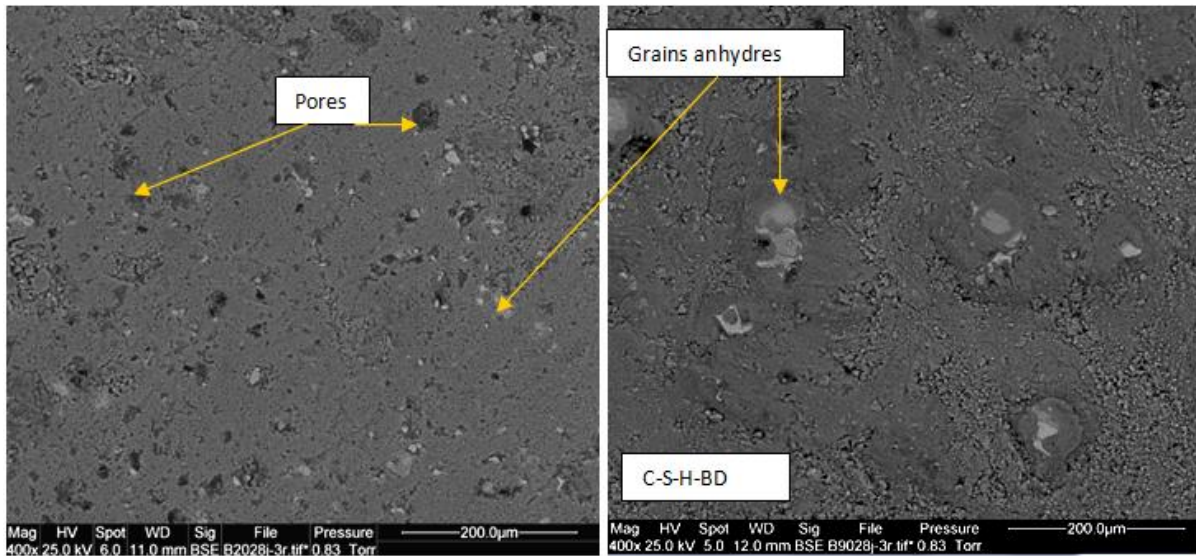


Figure III-31 : Image MEB des pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C et 90°C sous pression atmosphérique

- Apparition de la katoite avec la température ;
- Diminution de l'intensité des raies associées aux CH
- Les Aft et Afm* sont quasi-inexistants avec la température ;
- La température augmente la macroporosité alors que la microporosité diminue ;
- La porosité totale augmente avec l'accroissement de la température

2.2.2 Effet de la pression

La Figure III-32 présente les diffractogrammes issues des mesures DRX des pâtes de ciment allégées hydratées à 90°C sous pression atmosphérique à 20MPa de pression

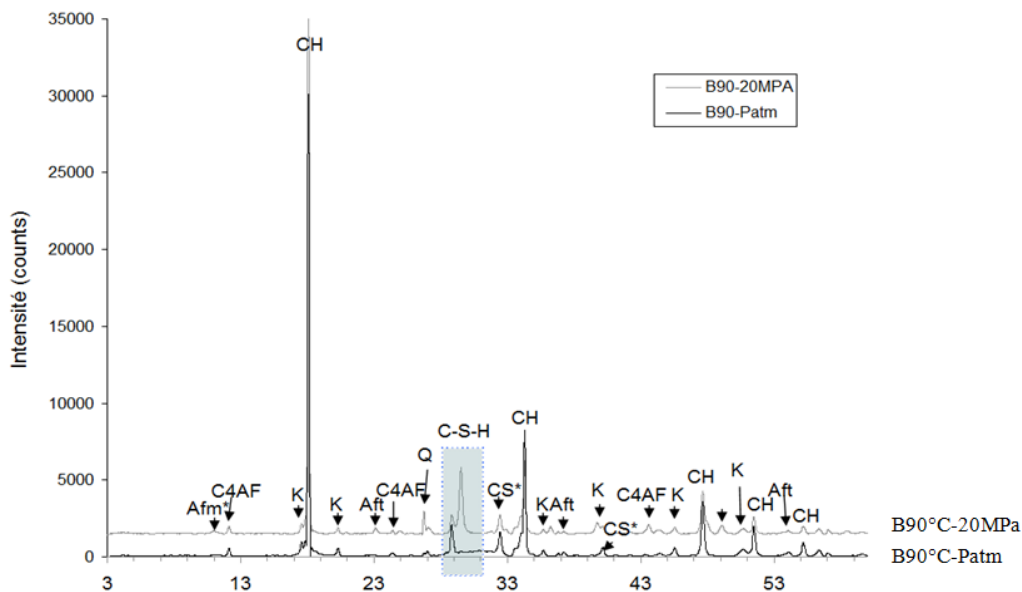


Figure III-32 Diffractogramme de la pâte de ciment allégée hydratée à 90°C sous Patm et sous 20MPa à 28 jours (correction de la ligne de base).

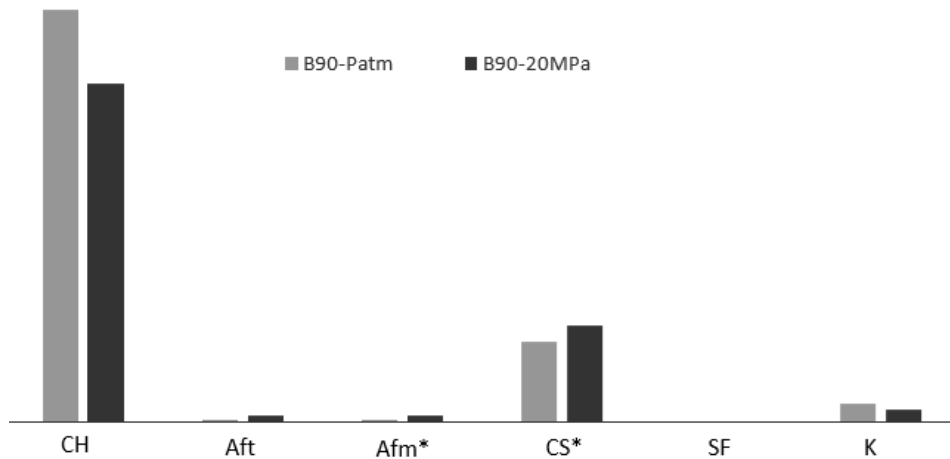


Figure III-33 : Histogramme représentatif des quantités relatives de l'intensité des phases minérales en présence dans les pâtes de ciment allégées hydratées à 90°C sous Patm et 20MPa

La comparaison des échantillons hydratés à 90°C à pression atmosphérique et ceux hydratés sous pression montrent que l'intensité des raies de Portlandite (CH) diminue avec l'accroissement de la pression (diminution de 20% sous une pression de 20MPa).

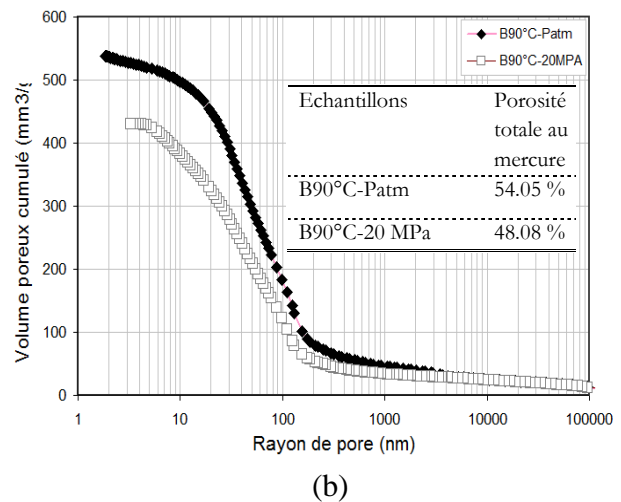
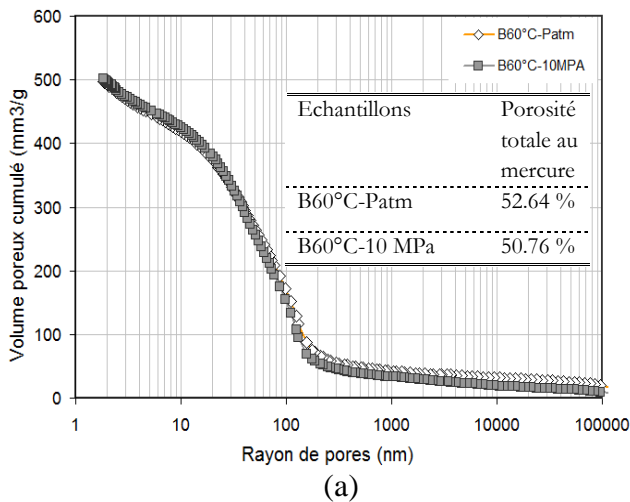
Nous avons vu qu'à 90°C à pression atmosphérique, la présence d'Aft est quasi-nulle. Cependant sous pression, une légère augmentation de l'intensité des raies d'Aft est notée. Ceci s'explique par une augmentation du degré d'hydratation sous l'effet de la pression (*cf* Chapitre I).

L'intensité des raies de katoïte diminue également d'environ 60% sous pression.

La pression n'a pas d'effet significatif sur l'intensité des raies de C₄AF.

La pression a tendance à augmenter significativement l'intensité des raies de C-S-H (pour la partie cristallisée des C-S-H). Ceci expliquerait la diminution de l'intensité des raies de portlandite en faveur de celle des C-S-H.

Les courbes de distributions de taille de pores relatives aux pâtes de ciment hydratées sous température sont présentées sur la Figure III-34a,b,c. A 60°C, la pression ne semble pas influencer significativement la quantité de pore dans la pâte de ciment. Néanmoins, d'après la Figure III-35a, une légère augmentation de la microporosité sous 10MPa de pression est visible alors que la mésoporosité diminue. A 60°C, la pression n'a pas d'influence significative sur la macroporosité (supérieurs à 50 nm).



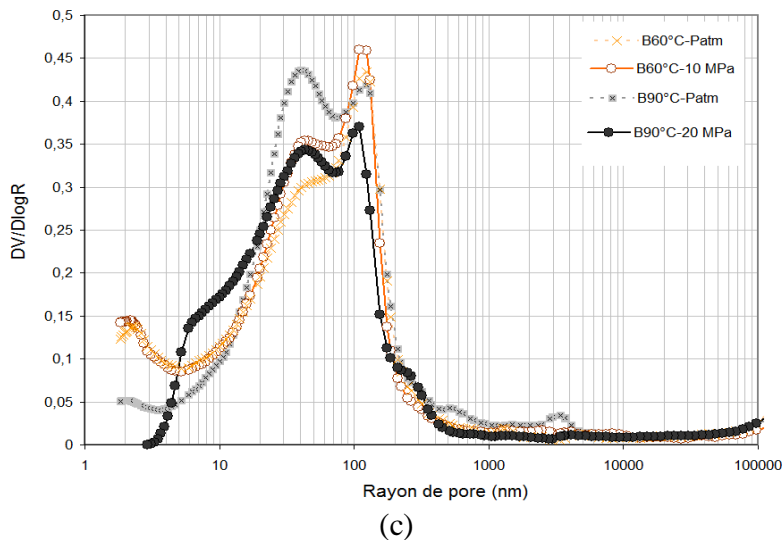


Figure III-34 : Courbes cumulées (a) (b) et différentielles (c) présentées en fonction du rayon de pore (nm) pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 60°C et 90°C sous 10MPa et 20 MPa de pression à 28 jours. A noté que pour le B90-20MPa la quantité d'échantillons était trop importante. La quantité de mercure disponible afin de réaliser la mesure a été utilisée avant d'atteindre la pression maximum et par conséquent, la distribution poreuse de plus petite taille. Ceci n'a pas beaucoup d'influence sur la porosité totale dirigée par les macropores.

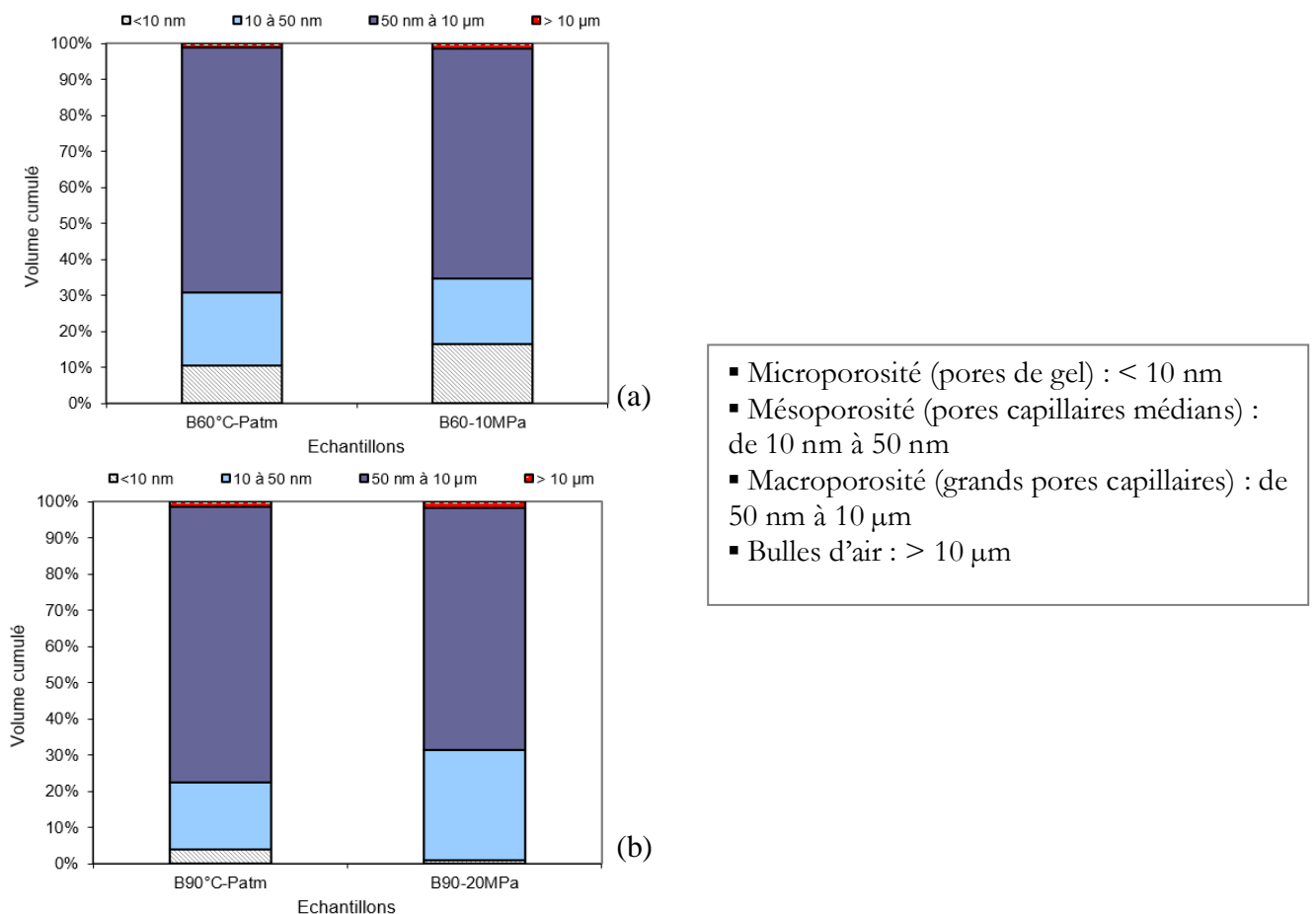


Figure III-35 : Volume cumulé des distributions poreuses des pâtes de ciment allégées hydratées à 60°C, sous pression atmosphérique et sous 10MPa de pression (a) et à 90°C sous pression atmosphérique et sous 20 MPa de pression (b) à 28 jours d'hydratation.

A 90°C, le comportement de la pâte de ciment durcie est différent. La mésoporosité (diamètre compris entre 10 et 50 nm) est plus élevée sous une pression de 20 MPa qu'à pression atmosphérique. En revanche, les macropores supérieurs à 50nm ont tendance à diminuer sous l'effet de la pression. A noter que pour B90-20MPa la quantité d'échantillons était trop importante. La quantité de mercure disponible afin de réaliser la mesure a été utilisée avant d'atteindre la pression maximum et par conséquent, la distribution poreuse de plus petite taille. Ceci n'a pas beaucoup d'influence sur la porosité totale dirigée par les macropores. Des corrections sur l'échantillon B90-Patm ont cependant été apportées sur les histogrammes pour les autres échantillons pour une meilleure comparaison.

- La pression engendre une diminution de katoite ;
- Formation d'Aft avec la température ET la pression et augmentation des C-S-H ;
- Diminution de CH avec la pression ;
- Diminution de la porosité totale avec la pression.

2.2.3 Effet de la présence de NaCl dans la solution environnante

La Figure III-36 représente les diffractogrammes des pâtes de ciment allégées hydratées avec ou sans présence de NaCl à 20°C-Patm. Les phases détectées par DRX sont systématiquement la portlandite (CH), l'ettringite (Aft), et la brownmillerite (C₄AF).

La comparaison des échantillons hydratés à 20°C-Patm avec ou sans présence de NaCl, montre que l'intensité des raies de Portlandite (CH) diminue d'environ 20% avec la présence de NaCl (consommation du Ca²⁺ pour la formation de sel de Friedel). L'ettringite, déjà en très faible quantité n'est plus présente en présence de NaCl. L'intensité des raies des sels de Friedel ainsi que celles des silicates de sodium sont d'autant plus importantes que les Aft, les Afm* disparaissent en présence de sel.

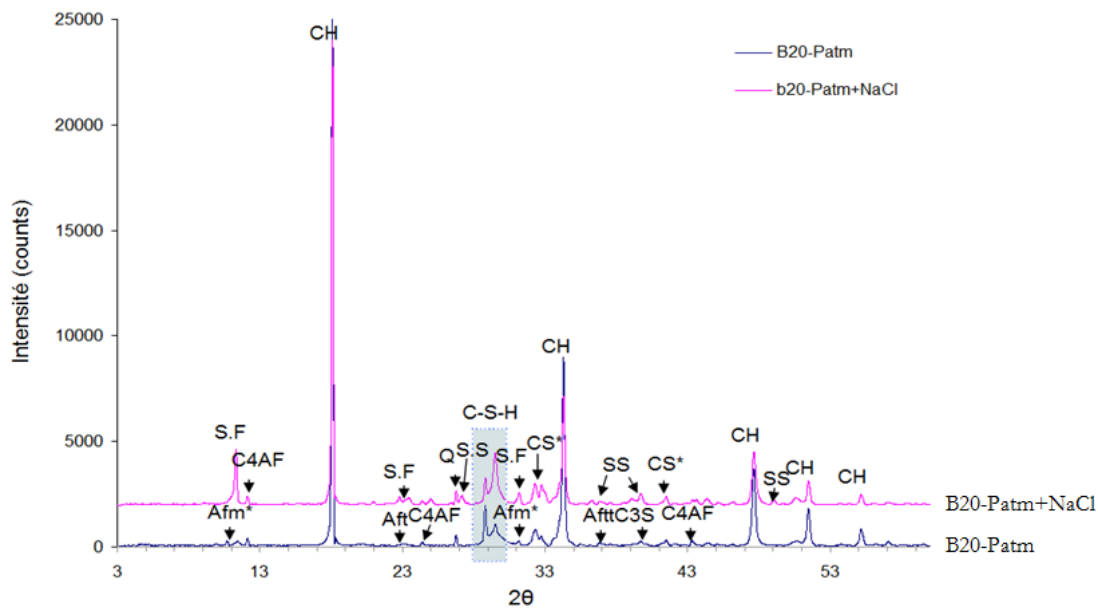


Figure III-36 Diffractogramme de la pâte de ciment allégée hydratée à 20°C-Patm avec et sans présence de NaCl (correction de la ligne de base).

La Figure III-37 représente les diffractogrammes des pâtes de ciment allégées hydratées avec ou sans présence de NaCl à 90°C-20MPa. La comparaison des échantillons hydratés à 90°C sous pression avec et sans présence de NaCl dans la solution environnante montre que l'intensité des raies de katoïte diminue d'environ 30%. L'intensité des raies d'Aft et d'Afm* (déjà peu présentes sous température et pression) sont quasi-inexistantes en présence de NaCl. L'intensité des raies de Portlandite (CH) diminue d'environ 20% avec la présence de NaCl. L'intensité des CS* augmente significativement en présence de NaCl, ainsi que celle des C-S-H (partie cristallisée).

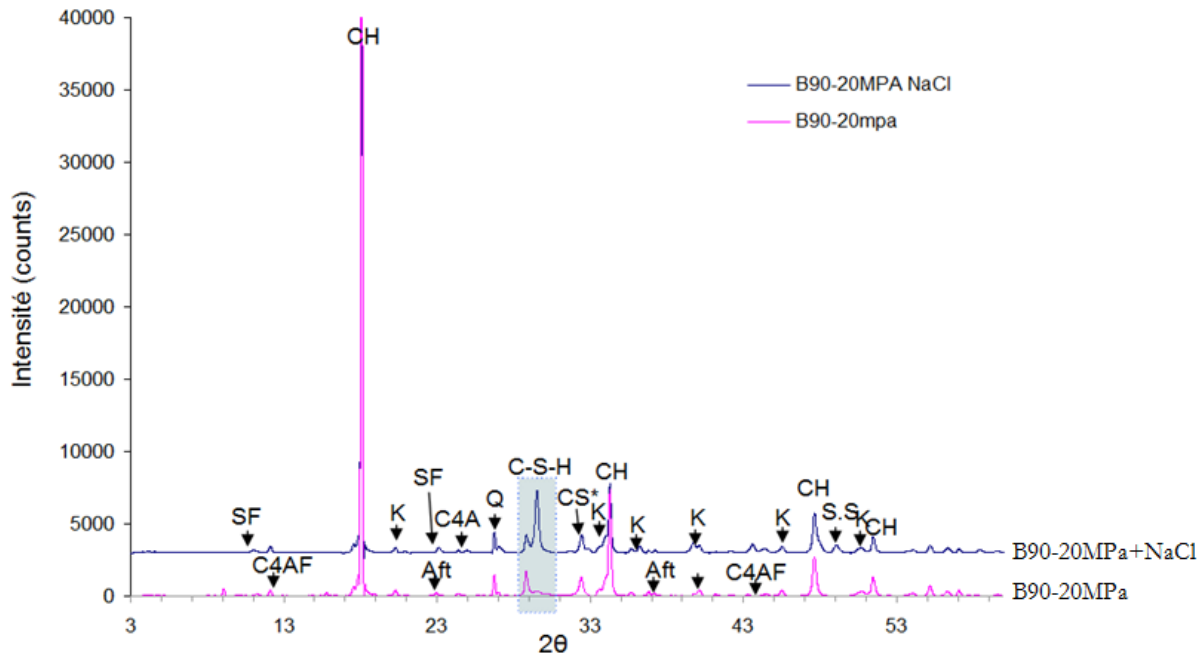


Figure III-37 Diffractogramme des pâtes de ciment allégées hydratées à 90°C-20MPa avec et sans présence de NaCl (correction de la ligne de base).

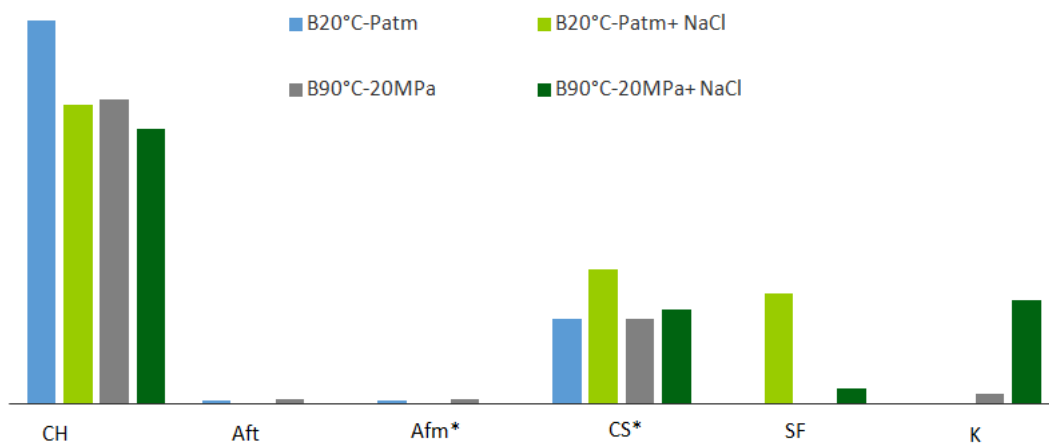


Figure III-38: Histogramme représentatif des quantités relatives de l'intensité des phases minérales en présence dans les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C -Patm et 90°C-20MPa en présence ou non de NaCl dans la solution environnante

A partir des courbes cumulées et différentielles (Figure III-39), on remarque que pour une température de 20°C à pression atmosphérique la présence de NaCl favorise l'apparition de pores compris entre 20 et 100 nm au détriment des pores supérieurs à 10 nm et inférieurs à 20 nm. A 20°C, la présence de NaCl diminue donc la fraction des micropores.

A 90°C-20MPa, la présence de NaCl augmente la formation de macropores. A noter, que pour cet essai une petite partie des valeurs au mercure des micropores n'a pas pu être prise en compte (il n'y avait plus assez de mercure pour continuer vers les micropores). C'est pour cette raison que pour la pâte de ciment B90-20MPa en présence de NaCl, nous n'avons pas pu obtenir la répartition des pores inférieurs à 10 nm. Par soucis de rigueur et pour une comparaison efficace, nous avons corrigé également la répartition des pores issue de l'échantillon B90-20MPa.

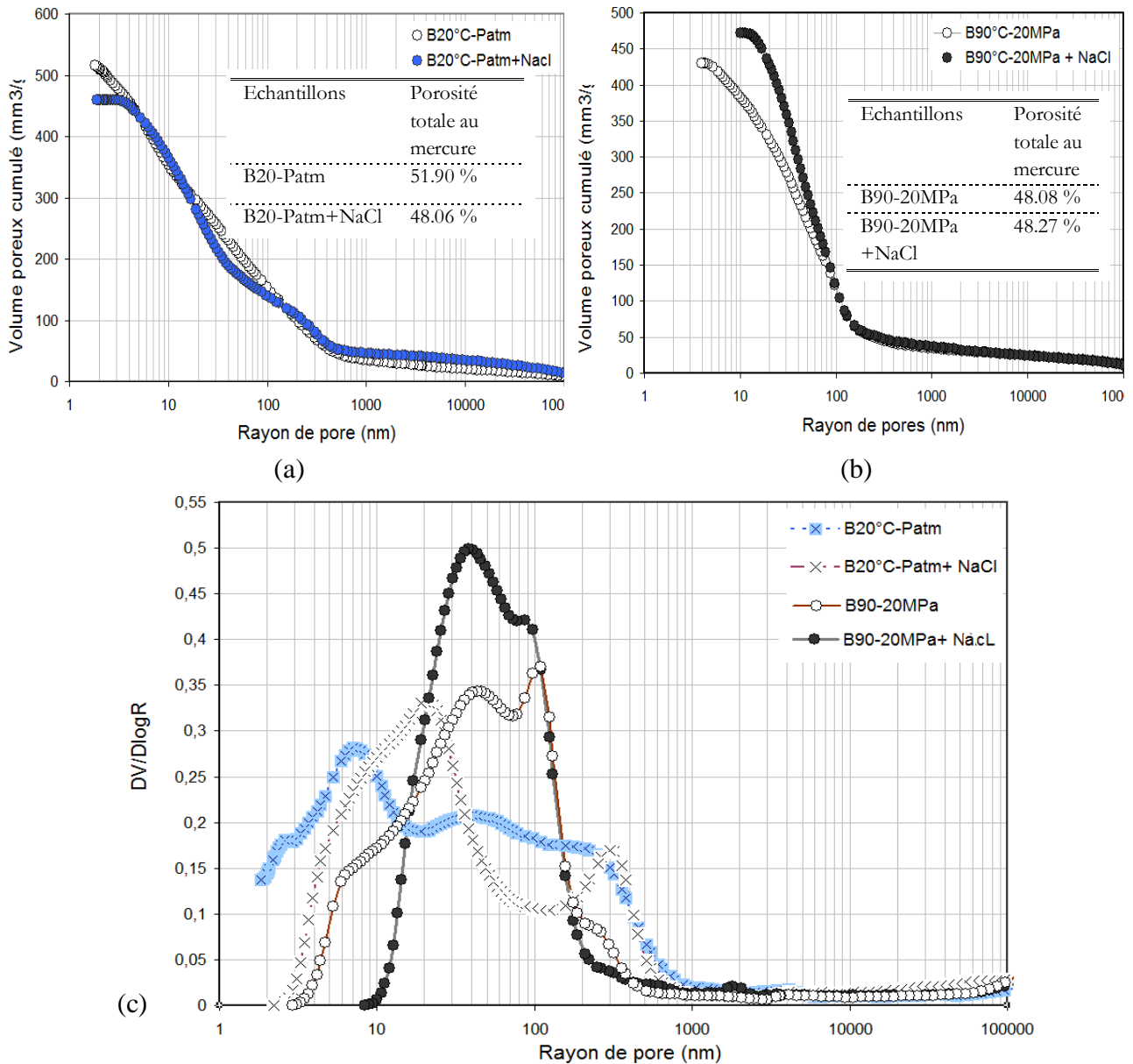


Figure III-39 : Courbes cumulées (a) (b) et différentielles (c) présentées en fonction du rayon de pore (nm) pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C-Patm (a) et 90°C-20MPa (b) avec ou sans présence de NaCl à 28 jours. A noter que pour le B90-20MPa et B90°C-20MPa+ NaCl, la quantité d'échantillons était trop importante. La quantité de mercure disponible afin de réaliser la mesure a été utilisée avant d'atteindre la pression maximum et par conséquent, la distribution poreuse de plus petite taille. Ceci n'a pas beaucoup d'influence sur la porosité totale dirigée par les macropores.

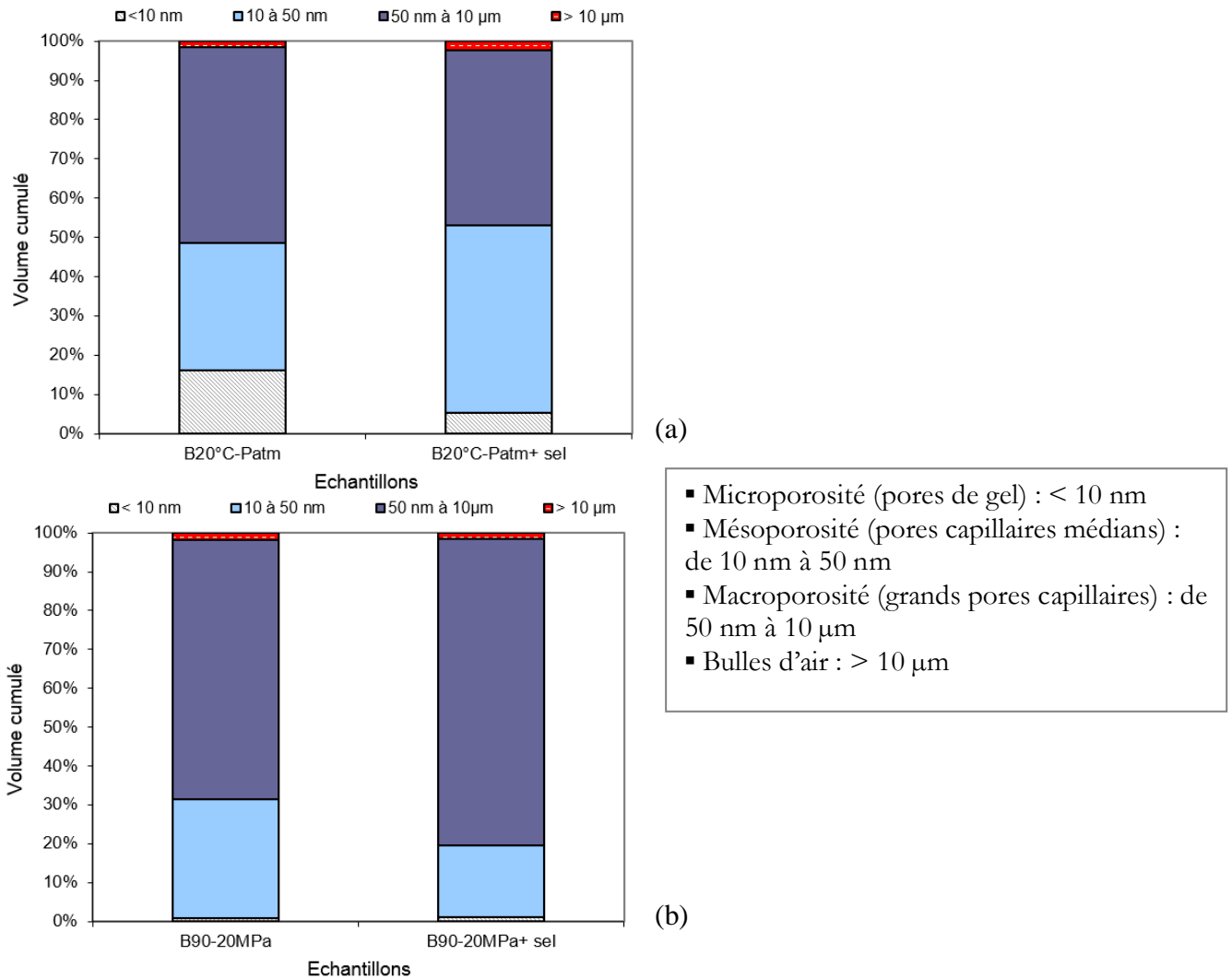


Figure III-40 : Volume cumulé des distributions poreuses des pâtes de ciment allégées hydratées à 28 jours (a) à 20°C et Patm avec ou sans présence de NaCl et (b) à 90°C à 20MPa avec ou sans présence de NaCl

Les images MEB d'une pâte de ciment allégée hydratée à 90°C sous 20MPa en présence de NaCl dans la solution environnante (Figure III-41) confirment la présence de pores ainsi que de gel de C-S-H BD. Des chloroaluminates (sels de Friedel présent sur les diffractogrammes issus des DRX) sous forme d'amas concentriques sont également visibles au MEB à un grossissement de 800 et 1600 à partir de la frontière avec le calcaire qui est matérialisée par un trait discontinu jaune. Les grains anhydres sont décelables difficilement car la coupe du matériau observé n'est pas une section polie mais une rupture.

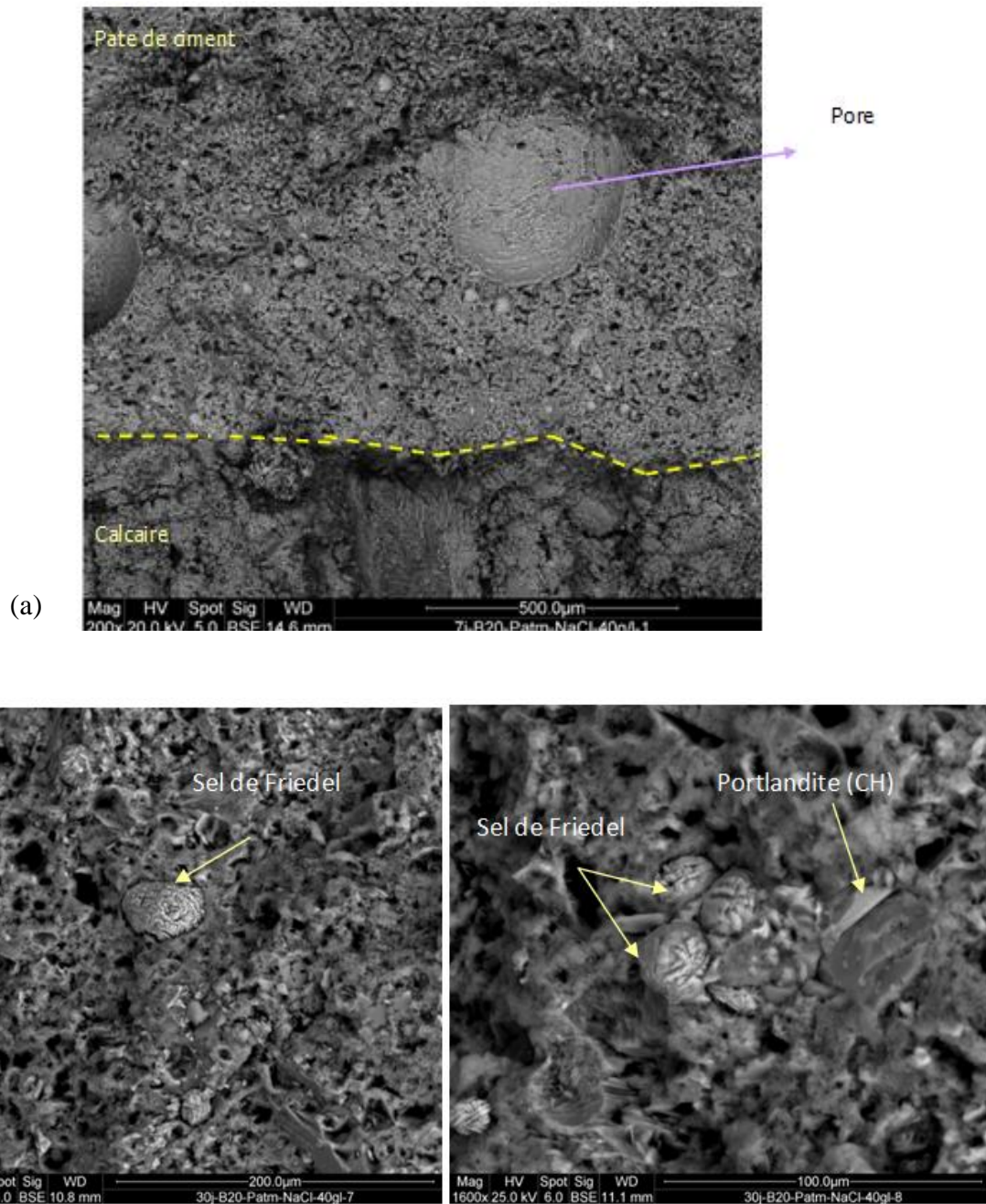


Figure III-41 : Images MEB des pâtes de ciment allégées hydratées sous une température de 90°C sous 20MPa de pression en présence de NaCl dans la solution environnante. Ruptures obtenues avec le moule en calcaire visible au bas de l'image a) Frontière marquée par un trait discontinu jaune- sels de friedel (b)

- Apparition des sels de Friedel en présence de NaCl ;
- Absence de formation d'Aft et par conséquent d'Afm* ;
- Diminution de l'intensité des raies de CH en présence de NaCl.

2.2.4 Conclusions intermédiaires

Les analyses DRX ont montré que :

- quels que soient les paramètres environnementaux pris en compte, au même titre que les pâtes de ciment de classe G, la Portlandite (CH) est toujours présente. De plus, elle est sous la forme d'une phase toujours bien cristallisée.
- certaines phases minérales se développent sous contraintes environnementales alors qu'elles n'étaient pas présentes dans le matériau de référence. D'autres phases, en revanche, disparaissent avec l'application des paramètres environnementaux. **Il ne s'agit pas toujours des mêmes phases minérales que celles observées dans la pâte de ciment de classe G.**

L'effet de la température sur les pâtes allégées a mis en évidence :

- La disparition des Aft (Ettringite) et Afm* (Monosulfoaluminates) sous température (déjà peu présente dans le matériau de référence) ;
- La légère diminution de CH (Portlandite) ;
- La formation de katoïte K.

L'accroissement de la température favorise une augmentation de la macroporosité en dépit d'une diminution de la microporosité. L'augmentation de la température favorise donc une augmentation de la taille des pores. La porosité totale, quant à elle, augmente avec l'accroissement de la température d'hydratation.

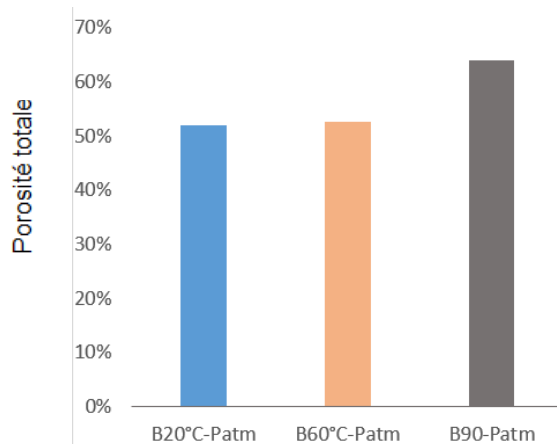


Figure III-42 : Effet de la température sur la minéralogie et la porosité totale de la pâte de ciment allégée

L'effet de la pression sur les pâtes de ciment classe G à mis en évidence :

- La formation d'Aft sous température **et** pression ;
- La diminution de katoïte ;
- L'augmentation de la formation de C-S-H ;
- La diminution des raies d'intensité de CH.

A 60°C-10 MPa une légère augmentation de la microporosité est visible alors que la mésoporosité diminue (la macroporosité reste inchangée)

A 90°C sous une pression de 20 MPa, il existe une diminution de la mésoporosité face à une augmentation de la macroporosité. La porosité totale quant à elle, diminue légèrement avec la pression appliquée à 60°C. Cette observation est d'autant plus visible à 90°C sous 20 MPa de pression.

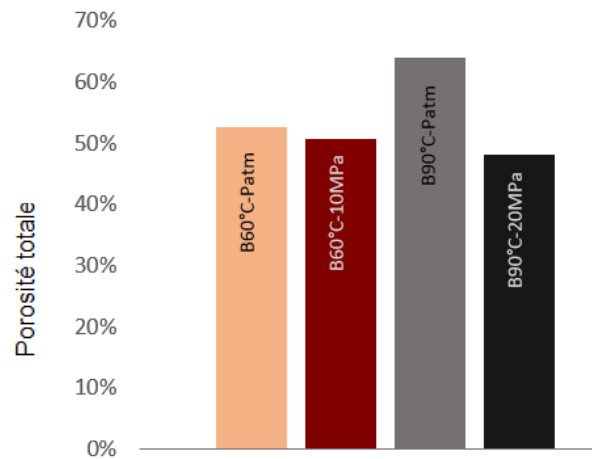


Figure III-43 : Effet de la pression sur la minéralogie et la porosité totale de la pâte de ciment allégée

L'effet de la présence de NaCl dans le fluide environnant a mis en évidence :

- (i) L'apparition de **Sel de Friedel** et de **silicate de sodium**. L'intensité des raies de Sel de Friedel est plus importante à 20°C qu'à 90°C-20MPa ;
- (ii) L'absence de formation d'Aft (ettringite) et par conséquent d'Afm* ;
- (iii) La diminution des raies d'intensité de CH quelles que soient la température et la pression appliquées.

A 20°C-Patm, la présence de NaCl dans l'eau environnante a pour effet une augmentation de la mésoporosité face à une diminution de la microporosité (la macroporosité diminue également légèrement). A 90°C, nous n'avons pas pu prendre en compte une partie de la distribution poreuse des micropores. Néanmoins, la présence de NaCl favorise l'augmentation de la macroporosité. La porosité totale est plus importante pour les pâtes de ciment hydratées sans présence de NaCl à température ambiante. A 90°C, la présence de NaCl n'a pas d'effet significatif sur la porosité totale.

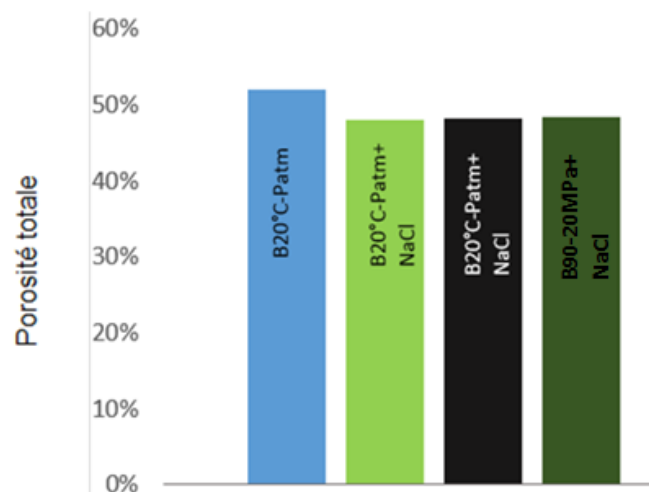


Figure III-44 : Effet de la présence de NaCl sur la minéralogie et la porosité totale de la pâte de ciment allégée

3 Comparaison des analyses microstructurales issues des pâtes de ciment de classe G et allégées en bentonite

Bien que le ciment de classe G soit une pâte de ciment de haute résistance aux sulfates (donc contenant un faible taux de C_3A), la présence d'ettringite ainsi que des Afm^* est détectée dans la pâte. L'ajout de bentonite combiné à une élévation non négligeable du rapport E/C (0.44 pour le ciment de classe G et 0.91 pour le ciment allégé), modifie profondément les quantités d'hydrates présents ainsi que la porosité de la pâte de ciment.

La montmorillonite est une argile de type smectite, ce qui implique qu'une grande quantité d'eau peut être adsorbée par l'argile ce qui a pour conséquence de modifier le rapport E/C (le gonflement de la montmorillonite peut représenter 10 à 15 fois son volume original lorsqu'elle absorbe jusqu'à 6,5 fois son poids en eau). Ce qui signifie, compte-tenu de la masse d'argile présente, que le rapport E/C initialement égale à 0.91 deviendrait après absorption égale à 0.78. Ce rapport E/C, explique, que l'intensité des raies de portlandite soit plus importante pour les pâtes de ciment allégées que pour les pâtes de ciment de classe G. En effet, l'avancement de l'hydratation à une échéance donnée devient plus important lorsque le rapport E/C est plus élevé. Ce résultat est confirmé par les études sur l'influence E/C réalisé par Chaussadent *et al.*, (2001). De plus, l'intensité des raies de CS^* pour les pâtes de ciment allégée sont plus faibles que celle des pâtes de ciment de classe G (Figure III-45), ce qui expliquerait également une quantité plus conséquente de portlandite (les CS^* hydraté forment la Portlandite).

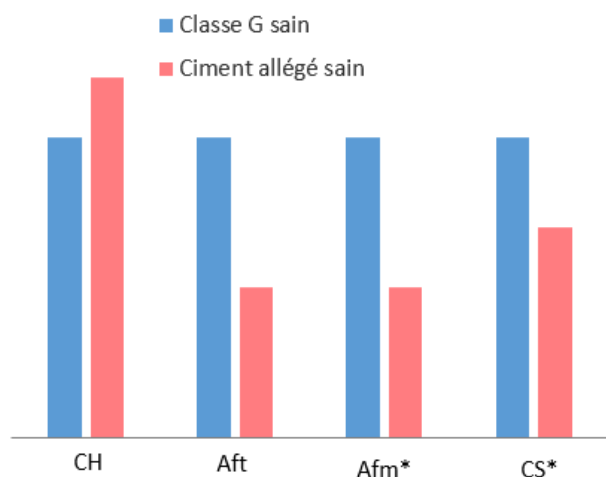


Figure III-45 : comparaison de la minéralogie entre les pâtes de ciment de classe G et la pâte de ciment allégée

Par ailleurs, compte-tenu des surfaces spécifiques élevées portant une charge négative permanente (compensées par des cations échangeables (CE) placés dans les espaces interfoliaires) et du pH basique des argiles, la montmorillonite présente un excès de charges négatives localisées en surface des feuillets. Ainsi, Ca^{2+} mais aussi Al^{3+} peuvent être adsorbés par les argiles parmi les CE, ce qui peut expliquer qu'il y ait moins d'alumine (déjà en faible quantité initialement) présente pour la formation d'Aft.

Les matériaux argileux, même en très faible quantité interagissent significativement avec le matériau cimentaire à cause de leur propriété gonflante qui change le rapport E/C. Ces interactions, sont susceptibles d'influencer la prise du ciment et la quantité d'hydrates présents dans la pâte.

La porosité est également changée lors de l'introduction de bentonite passant d'une porosité totale au mercure d'environ 15% à température ambiante et pression atmosphérique pour une pâte de ciment classe G classique, à environ 50% pour une pâte de ciment allégée aux mêmes conditions. Ceci s'explique par le rapport E/C élevée des pâtes de ciment allégées qui, même après l'introduction d'une argile gonflante, génère une porosité capillaire beaucoup plus importante que celles des pâtes de ciment de classe G (Cf chapitre I).

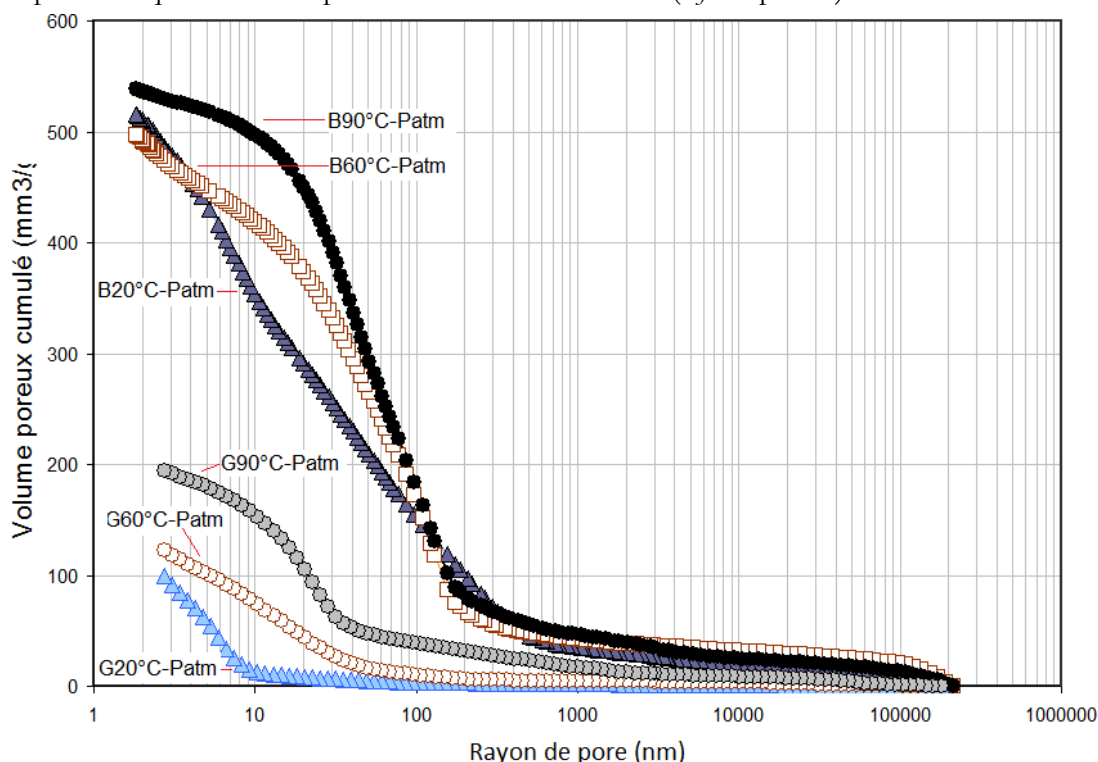


Figure III-46. Bilan des volumes poreux cumulé en fonction du rayon de pore pour les pâtes de ciment de classe G et allégée

Les phénomènes de double couche électrique et d'adsorption des argiles combinées au phénomène déjà complexe de l'hydratation des pâtes de ciment Portland rendent la minéralogie et la microstructure difficiles à appréhender.

4 Difficultés liées à l'observation de l'argile dans la pâte de ciment allégée en bentonite

- Devenir de l'argile

Nous avons observé que l'argile une fois ajoutée à la pâte de ciment n'est pas détectée en DRX ou au MEB. Pourtant, l'ajout a un impact sur le comportement de la pâte de ciment et nous

souhaiterions mieux comprendre de quelle manière en recherchant les interactions possibles entre une argile de type smectite et les pâtes de ciment Portland.

Plusieurs explications peuvent être envisagées pour expliquer que la montmorillonite n'est pas détectée comme:

- (i) la limite de détection des appareils ;
- (ii) la dissolution de l'argile dans la pâte de ciment allégée ;
- (iii) la coagulation de l'argile dans la pâte de ciment allégée ;

(i) Hypothèse 1: appareils en limite de détection

La montmorillonite peut tout simplement ne pas être détectée ni en DRX, ni au MEB (analyse locale) compte tenu de sa faible teneur soit environ 2% de la masse du ciment. Cette quantité reste dans la limite de détection des deux appareils.

Une autre approche a été l'utilisation de l'EDX couplé au MEB afin de tenter de détecter l'argile. Nous avons focalisé notre attention sur le magnésium utilisé comme traceur en partant de l'hypothèse que cet élément ne peut provenir que de la montmorillonite. Des spectres par EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) au MEB ont été réalisés sur les images correspondant à une pâte de ciment allégée hydratée à 20°C sous pression atmosphérique (Mag= x100 ; HV : 20.0 kV ; spot : 5.0, Sig : BSE ; WD : 10.4 mm). Les résultats sont présentés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Analyses semi-quantitative par EDX réalisée sur une pâte de ciment allégée hydratée à 20°C sous pression atmosphérique à 28 jours d'hydratation (quantification approximative sans passer par un étalonnage à l'aide de matrice de compositions parfaitement connue)

Elément	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Total
Wt(%)	22.65	37.33	0.19	0.56	0.80	4.71	0.34	0.42	31.66	1.34	100.00

D'après le tableau 1-5 (Cf chapitre I- Paragraphe 2.3), les quantités maximales de Mg pouvant être présentes dans la pâte de ciment de classe G sous forme de périclase MgO représente 6% massique. Dans la formulation de la pâte de ciment allégée, nous utilisons 2,25% massique d'argile. Pour 100 grammes de ciment + argile, 97.75 g représentent la masse de ciment et 2,25 g l'argile utilisée. D'après les fiches 'produit' des deux adjuvants utilisés, le Mg n'est *a priori* pas présent dans leurs compositions chimiques. Nous ne prenons donc pas en compte les adjuvants dans ce calcul simple.

La masse molaire de MgO est $M_{MgO} = 16 + 24.3 = 40.3$ g/mol. Le nombre de moles de Mg provenant du MgO contenu dans le ciment serait donc de $N_{MgO} = \frac{97.75 \times 0.06}{40.3} = 0.1455$ moles.

Par conséquent, la masse de Mg correspondant à ces moles est $m_{Mg} = 0,1455 \times 24.3 = 3.5g$.

D'après les données EDX (Tableau III-2), 0.56% de Mg sont détectés globalement dans la pâte soit environ 5.6 g (pour 100g de matériau). Ce magnésium est issu à la fois du périclase et de l'argile. Il est à noter que la concentration de Mg dans l'eau du réseau de Paris utilisée pour réaliser les pâtes de ciment est inférieure 6 mg/L soit avec E/C de 0.916 pour la pâte de ciment allégée une quantité d'eau de 89.54 cm³ soit 0.0895 L ce qui représente 0.05 mg de Mg pour 100 g de matériau – cette quantité est négligée dans le calcul. Compte tenu des caractéristiques connues du matériau et sachant que le Mg contenu dans le périclase représente 3.5g, environ **2.1g** de Mg

proviendrait de l'argile. Connaissant la formule générale de la montmorillonite soit $(Al_{2-x}Mg_x)Si_4(O_{10})(OH)_2(CE)_x$ et en estimant sa CEC à 100 meq /100g, $CE = 0.8$ [Thomas 1999], il y aurait 0.8 mol de Mg par mole de montmorillonite or la masse molaire de la montmorillonite est $M_{Mont} = 384.75$ g/mol. Dans 2.25 g de montmorillonite, le nombre de mole de montmorillonite est $5.85 \cdot 10^{-3}$ moles, qui contiennent $4.7 \cdot 10^{-3}$ mol de Mg soit **0.114** g de Mg.

Ce résultat obtenu par le calcul ne correspond pas à la quantité escomptée de 2.1g. Cela peut s'expliquer soit par la présence d'une source non identifiée de Mg dans le mélange, soit par une incertitude élevée sur la valeur donnée par l'EDX qui reste une méthode de mesure semi quantitative ou encore par la présence de montmorillonite présente de façon coagulée (agrégation de nombreuses particules localement dans la zone analysée). Cependant le MEB n'a pas permis d'observer ces agrégats.

(ii) Hypothèse 2: l'argile est dissoute dans la pâte de ciment allégée.

Le pH fortement basique dans la pâte de ciment allégée peut modifier considérablement la chimie de la montmorillonite ajoutée. Parmi les réactions possibles, il y a la perte de capacité de gonflement, les variations de porosité lorsque le matériau argileux est compacté, la composition minéralogique, ou la capacité de sorption [Savage, 1997, 2006]. Plusieurs études ont montré que le degré d'altération de la montmorillonite est sensible à un certain nombre de facteurs, tels que les propriétés de dissolution de la montmorillonite (proche de l'équilibre), la variation de ses propriétés de transport (porosité, perméabilité) avec le temps, la composition des fluides interstitiels du ciment et les types de minéraux présents. Les alumino-silicates de calcium par exemple, peuvent être des produits de l'interaction entre l'argile et le ciment [Adler, 2001 , Savage et al., 2006 , Gaucher et al., 2004 et Vieillard et al., 2004].

Plusieurs études, notamment pour le stockage de CO_2 ou le stockage des déchets nucléaires, ont montré que des interactions ont lieu entre le ciment et la bentonite. Ces interactions sont très complexes, et pour la plupart actuellement étudiées dans plusieurs laboratoires mondiaux. Savage (2006) propose par exemple le processus d'interaction présenté dans la (Figure III-47)

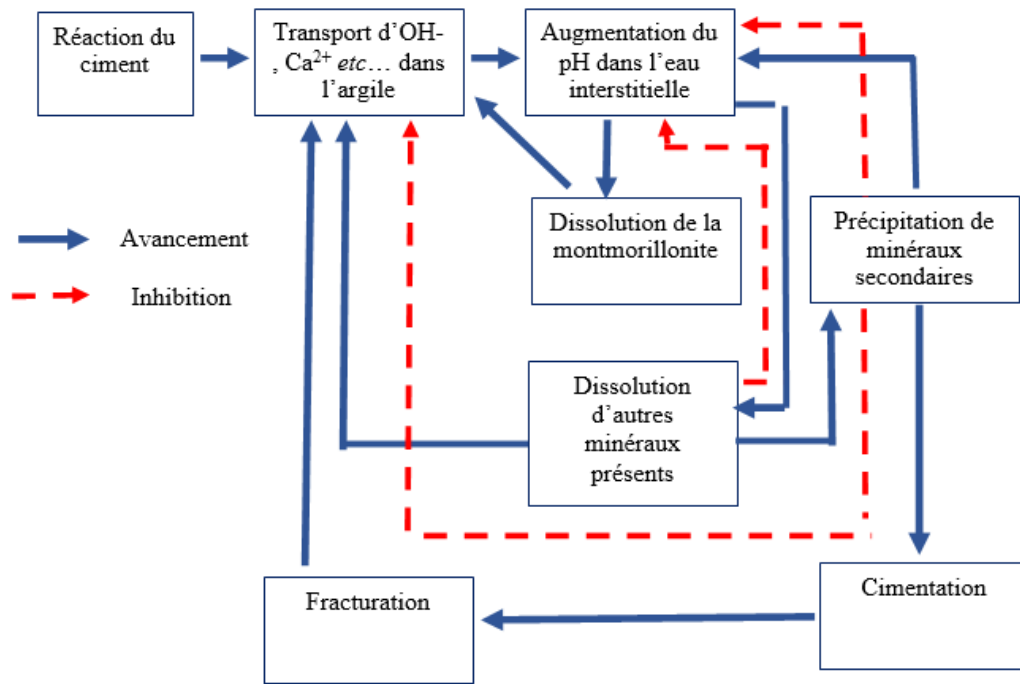
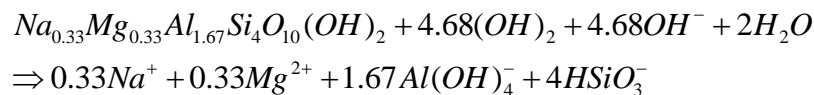


Figure III-47. Interaction argile-Montmorillonite [modifié d'après Savage, 2006]

L'étape de dissolution des minéraux primaires, peut déboucher sur la formation d'autres types de minéraux dits minéraux secondaires. D'après Savage (2006) « ces minéraux peuvent à la fois favoriser et/ou empêcher la dissolution de la montmorillonite. Par exemple, en milieu basique, la dissolution de la montmorillonite dans un fluide interstitiel hyperalcalin peut être formulée comme suit » :



Ceci implique que la dissolution d'une mole de montmorillonite consomme 4,68 moles de OH⁻ [Karlsson et al, 1999 cité par Savage 2006]. La précipitation des minéraux secondaires contribuera au final à la consommation ou la production de OH⁻. Toujours d'après Savage (2006), la précipitation de tobermorite augmente la capacité tampon (elle ramène le pH basique vers les pH neutres) et diminuera la quantité de montmorillonite dissoute alors que d'autres précipitations peuvent générer, à l'inverse, des OH⁻ et éventuellement augmenter la dissolution de la montmorillonite. D'après l'auteur, les quantités et les types de minéraux secondaires formés peuvent avoir un effet important sur le degré d'altération de la bentonite.

Les conditions hyperalcalines dans les pâtes de ciment conduisent également à une dissolution accélérée des silicates et aluminosilicates. Pas moins de 60% (pH température pression) de la bentonite pourrait être dissoute et/ou remplacée par des minéraux secondaires tels que des hydrates de silicate de calcium, ou encore les silicates lamellaires [Savage, 2006].

En conclusion, la pâte de ciment allégée en argile serait le siège d'une dissolution non négligeable de la montmorillonite causée par les conditions basiques du milieu. La teneur initiale étant faible, la dissolution peut faire disparaître partiellement l'argile et rendre la fraction encore présente non détectable. Les résultats d'EDX présentés précédemment montrent que s'il y a dissolution totale de la montmorillonite, les éléments dissous ne se sont pas répartis de manière homogène dans la pâte. Par ailleurs, une déstructuration ou désorganisation partielle ou totale de la structure cristalline de la montmorillonite lors de la dissolution peut également entraîner la quasi-disparition du pic associé au minéral au niveau du diffractogramme.

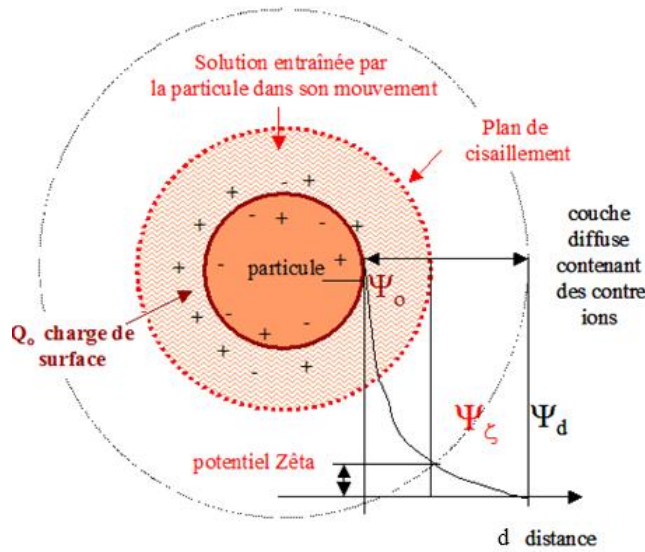
(iii) Hypothèse 3 : l'argile est présente mais de façon coagulée.

Les interactions entre feuillets argileux et le milieu aqueux environnant, dont les caractéristiques (pH, concentration et nature des cations en présence...) sont variables et influencent la stabilité colloïdale du système argile-eau (colloïdale car la taille des particules argileuses est typiquement $< 1-2 \mu\text{m}$). La stabilité colloïdale, dépend fortement de la charge électrique existante à l'interface entre les particules et le milieu liquide [Gautier, 2008]. Cette charge peut provenir comme nous l'avons décrit précédemment des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques (phénomène lié au processus géologique de formation de l'argile). Cette charge négative permanente est présente sur les faces basales des feuillets. Les faces latérales quant à elles, constituent le bord des feuillets (faces où l'argile croît ou se dissout) et présentent des charges variables (positives, négatives ou neutres) selon le pH du milieu.

L'étude des conditions de stabilité ou d'agrégation des suspensions colloïdales d'argile passe par la description et la quantification des forces d'attraction et de répulsion dans le système ou potentiel d'interaction [Luckham et Rossi, 1999]. En effet, lorsque l'argile (solide) est mise en contact avec l'eau (un électrolyte), une différence de potentiel apparaît entre la surface du solide chargé et un point du liquide à une distance d de la surface (Figure III-48). Dans une montmorillonite, les cations compensateurs sont attirés par la surface négative des feuillets afin de rétablir l'électroneutralité du mélange. De même sur les faces latérales, les cations et les anions s'organisent avec les molécules d'eau selon la charge variable portée par ces surfaces. Cette population d'ions peut être séparée en deux couches:

- Une couche fortement structurée et 'immobile' liée à la surface de l'argile appelée **couche de Stern** (cf Chapitre I – Paragraphe 2.13.1.3)
- Une couche de cations mobiles au-delà de la couche de Stern appelée **couche diffuse**.

Ces deux couches constituent le modèle de la double couche électrique. Ces couches sont « séparées » par un plan de cisaillement (ou plan d'Helmutz). Le potentiel sur ce plan est assimilé au potentiel électrocinétique ou **potentiel zêta** de la particule en mouvement dans la solution sous l'action d'un champ électrique [Duc et al., 2007]. Le potentiel zêta est évaluée par zétamétrie ou électrophorémétrie.



$$\Psi = \psi \exp(\kappa x) \text{ avec } \kappa^{-1} \text{ épaisseur de double couche}$$

Figure III-48. Schéma de la solution structurée autour d'une particule d'oxyde chargée en suspension (Duc, 2002)

Le milieu cimentaire est un milieu riche en ions Ca^{2+} . Le rôle de Ca^{2+} est important à comprendre afin d'expliquer le phénomène de coagulation qui peut exister dans la pâte de ciment. D'après la littérature [Thomas 1999], le pH basique entraîne une charge de surfaces globalement négatives qui, théoriquement devraient être propices à une dissolution (des couches alumineuses) et donc une dispersion des ions. Cependant, lors de l'hydratation ce n'est pas toujours le cas ; les particules de ciment sont elles-mêmes dans un état coagulé sous forme d'hydrates dans la pâte. Pendant l'hydratation des C_3S , les concentrations en calcium peuvent atteindre jusqu'à 20 et 35 mmol/L [Nachbaur, 1998]. Pour de telles concentrations, le potentiel zêta des C_3S serait alors positif mais trop faible (environ 20 mV) pour causer une réelle dispersion des particules. Nous savons que le clinker est composé de nombreuses phases minérales. De ce fait, les particules acquièrent des charges électrostatiques de grandeurs voire de signes différents. Lors de l'hydratation, des particules voisines de charges opposées vont être le siège de forces attractives élevées rendant possible un attachement des particules entre elles pouvant former un réseau structuré.

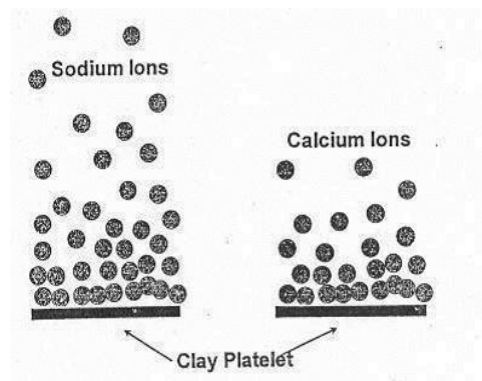


Figure III-49 : Comportement de sodium et de calcium attaché à des particules d'argile (Hanson et al., 1999)

$$Qd = 0.1174I^{1/2} \sinh(\psi \times 19.46) \text{ avec } \kappa^{-1} \text{ épaisseur}$$

$$\text{de la double couche et } \kappa = \left[\frac{2e^2 F^2 I 10^3}{\epsilon \epsilon_0 RT} \right]^{1/2} \text{ pour une}$$

température de 25°C, on obtient

$$Qd = 0.1174I^{1/2} \sinh(\psi \times 19.46)$$

Qd : Densité de charge surfacique [$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$]

I Force ionique du milieu [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

z Valence de l'électrolyte

ϵ Constante diélectrique de l'eau [78.5 à 25°C]

ϵ_0 Permittivité du vide [$8.854 \cdot 10^{-12} \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]

F Constante de Faraday [$8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

R Constante des gaz parfait [$8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

T Température [K]

La présence de calcium dans la double couche favorise une contraction de cette dernière compte tenu de la valence de l'ion calcium (+2) contrairement par exemple au sodium (+1) qui est plutôt en faveur d'une augmentation de l'épaisseur de double couche et donc en faveur de la dispersion des particules argileuses. De plus, la présence de forte concentration en ions dans le milieu cimentaire lors de l'hydratation engendre également une contraction forte de la double couche en faveur de la coagulation des particules (Figure III-49). Cela se traduit par une diminution en valeur absolue du potentiel zéta de -40 mV à -20 mV (environ) en présence de Ca^{2+} (plus le potentiel zéta est proche de zéro et plus les particules sont dans un état coagulé). Noter que la dissolution de la bentonite mélangée avec le ciment permet la libération d'ions notamment des trivalents tels que l'aluminium dont l'effet sur le phénomène de coagulation tel que celui du calcium sera encore plus marqué compte tenu de sa charge

En conclusion, le comportement thixotropique de la pâte de ciment est régi par une combinaison de coagulation réversible, de dispersion et ensuite re-coagulation des particules de ciment [Elvar Wallevik, 2005]. L'état coagulé reste une hypothèse compatible avec les observations au MEB car ces observations sont locales et il est possible que les surfaces observées ne comprennent pas d'agrégats argileux. Ces agrégats argileux peuvent cependant être de petite taille et dans ce cas non observables aux grossissements permis par le MEB (sans haute résolution) ce qui est compatible avec les mesures EDX couplée à l'imagerie qui montrent une forte concentration de Mg ce qui suggérerait une présence d'argile en plus grande quantité (dans un état coagulé par exemple) sur la surface observée par rapport au reste de la matrice. Noter qu'un adjuvant anti-sédimentation a été utilisé pour la fabrication des pâtes. Utilisé à faible dose, cet adjuvant n'empêche pas le phénomène de coagulation de se produire mais il le retarde (on peut imaginer qu'il limite également la taille des agrégats argiles qui potentiellement pourraient se former).

5 Résultats des mesures de perméabilité

Nous avons vu dans le chapitre II que la perméabilité est définie comme la capacité d'un matériau à se laisser traverser par un fluide. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étanchéité des pâtes de ciment utilisées dans les puits géothermiques. Ces puits traversent différentes couches géologiques de natures différentes. Une double cimentation est souvent nécessaire pour protéger les nappes aquifères (Albien-Néocomien). C'est pour cette raison que l'eau a été choisie comme fluide de mesure pour la perméabilité.

Rappelons que la méthode du Pulse Test (*cf* chapitre II – Paragraphe 5.4.3) a été utilisée pour les mesures. Le principe du Pulse-Test est basé sur l'évaluation de la désintégration d'un petit changement de pas de la pression imposée à une extrémité d'un échantillon. Une augmentation soudaine de la pression du fluide dans le réservoir en amont déséquilibre le système et provoque un écoulement de fluide à partir de ce réservoir, à travers l'échantillon dans le réservoir en aval pour équilibrer les pressions dans l'échantillon et dans les réservoirs. La perméabilité de l'échantillon est ensuite analysée à partir de la cinétique de la décroissance de la pression dans le réservoir en amont et la croissance de pression dans le réservoir aval. Cette méthode a été développée par Brace et *al.*, 1968.

La Figure III-50 présente un résultat typique obtenu avec la méthode du pulse test. Il est possible d'observer une décroissance de la pression amont alors que la pression aval est croissante. Les deux courbes s'équilibrent en un point à un temps t et une pression P_f . La réponse des pressions en amont et en aval n'est pas symétrique contrairement aux résultats obtenus par Brace et *al.*, (1968) (*cf* chapitre II - Paragraphe 5.4.5) qui montre une symétrie. Cette asymétrie s'explique par l'effet de la compressibilité du matériau et celle de la phase solide ainsi que de la porosité qui sont supposées négligeables dans la relation de Brace et *al.*, (1968)

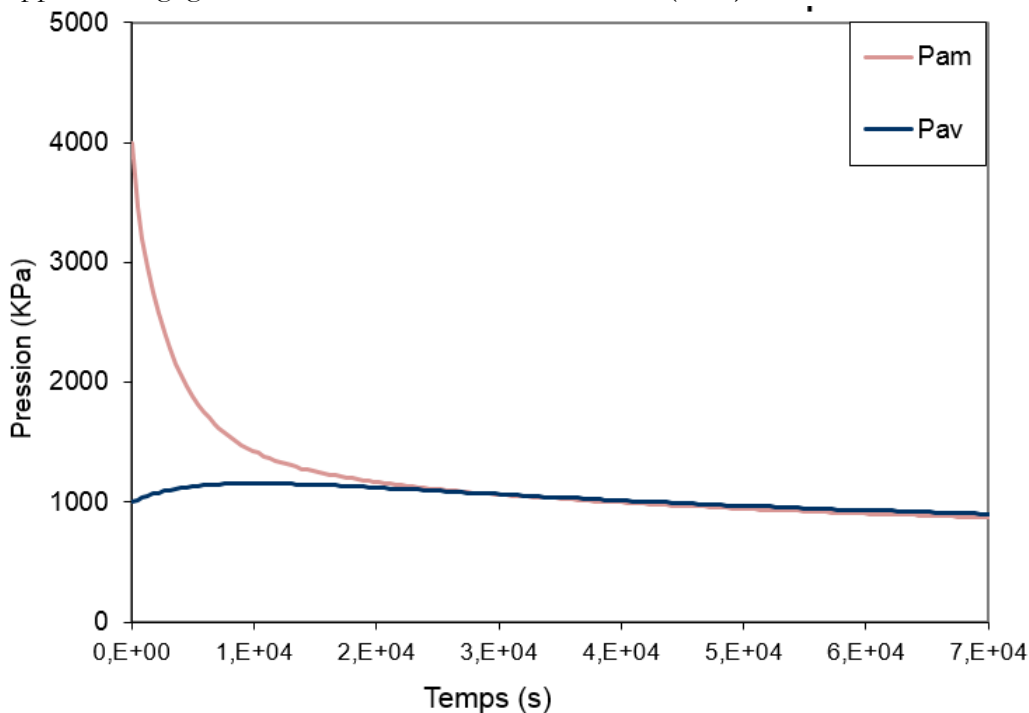


Figure III-50 : Courbes représentatives d'un résultat typique avec la méthode du pulse test

De plus d'après la Figure III-50, nous pouvons observer que les courbes amont et aval convergent lentement et finissent par diminuer conjointement. Ceci peut être caractérisé par une micro-fuite.

Néanmoins nous avons utilisé pour le calcul de la perméabilité, la relation de Brace présentée

dans le chapitre II et donné par :
$$k = a \frac{\eta \beta_f L}{S \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)}$$

Une comparaison relative peut être réalisée (Tableau III-3) car les essais ont tous été réalisées dans les mêmes conditions mais des précautions sont à prévoir quand à la comparaison avec d'autres résultats.

Tableau III-3 : Résultats des mesures de perméabilité des pâtes de ciment de classe G et allégées

Pâte de ciments	Echantillons	Perméabilité (m ²)
Classe G	G20-Patm	1,56 x 10 ⁻²⁰
	G60-Patm	4.09 x 10 ⁻¹⁹
	G20-20 MPa	2.19 x 10 ⁻²¹
	G60-10 MPa	1.08 x 10 ⁻¹⁹
	G90-20 MPa	6.21 x 10 ⁻²¹
	G20-Patm + NaCl	1.48 x 10 ⁻²⁰
	G90-20 MPa+ NaCl	3.9 x 10 ⁻²⁰
Allégée	B20-Patm	5.4 x 10 ⁻¹⁹
	B60-Patm	3.14 x 10 ⁻¹⁷
	B90-Patm	1.17 x 10 ⁻¹⁷
	B60-10 MPa	1.74 x 10 ⁻¹⁷
	B90-20 MPa	2.23 x 10 ⁻¹⁹

Premièrement, les perméabilités de la pâte de ciment allégée sont d'une manière générale plus élevées que celles des pâtes de ciment de classe G. Ceci s'explique par les résultats microstructuraux. En effet, la porosité totale au mercure est plus élevée pour la pâte de ciment allégée que pour la pâte de ciment de classe G.

Deuxièmement quelle que soit la pâte de ciment étudiée, l'accroissement d'une température d'hydratation pendant la cure engendre une augmentation des valeurs de perméabilité. Une nouvelle fois, ces résultats peuvent être mis en parallèle avec les résultats microstructuraux qui révèlent une augmentation de la porosité totale accessible au mercure avec l'augmentation de la température d'hydratation.

L'effet de la pression et du NaCl sont moins significatif que l'effet de la température. Néanmoins, de manière générale, l'application d'une pression d'hydratation pendant la cure à pour conséquence une diminution des valeurs de perméabilité d'un ordre de grandeur. A 20°C, il n'y a pas de différences significatives des valeurs de perméabilités en présence de NaCl dans la solution environnante. A 90°C-20 MPa la présence de NaCl engendre une augmentation des valeurs de perméabilité d'un ordre de grandeur (s'explique par une légère augmentation de la porosité totale).

5.1 Prise en compte des compressibilités du matériau

Il s'avère que dans la méthode d'analyse de l'essai pulse test développée par Brace *et al.* (1968), la compressibilité du squelette et celle de la phase solide ne sont pas prises en considération. Les résultats expérimentaux obtenus pour la pâte de ciment, présentés ci-dessus, montre un effet important des compressibilités dans la réponse observée en terme de la dissipation de la pression. Afin de prendre en compte ces effets, une analyse numérique 1D à l'aide de la méthode des différences finies est présentée dans la suite de ce paragraphe. La diffusion de la pression est donnée par l'équation suivante [Brace *et al.*, 1968]:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k}{\beta\eta} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

où β est le coefficient d'emmagasinement ($\beta = \beta_d - \beta_s + \phi(\beta_f - \beta_s)$).

Si R_1 le réservoir en amont sa compressibilité C_{R1} , s'écrit :

$$C_{R1} = -\frac{1}{V_1} \left(\frac{dV_1}{\partial P} \right)$$

Avec V_1 , le volume du réservoir 1. De façon similaire, la compressibilité du réservoir 2, est donnée par :

$$C_{R2} = -\frac{1}{V_2} \left(\frac{dV_2}{\partial P} \right)$$

En suivant la même démarche que Hsieh *et al.* (1981) en prenant compte de la compressibilité du réservoir et celle du fluide le remplissant, la condition aux limites pour le réservoir an amont est donnée par :

$$\frac{dP_f}{dt} = \frac{-kS}{\eta V_1 (\beta_f - C_{R1})} \cdot \frac{dP_f}{dx} \Big|_{x=0}$$

De façon similaire pour le réservoir en aval on a :

$$\frac{dP_f}{dt} = \frac{kS}{\eta V_1 (\beta_f - C_{R1})} \cdot \frac{dP_f}{dx} \Big|_{x=L}$$

Une solution numérique peut être obtenue à l'aide de la méthode des différences finies. Cette solution numérique peut être validée en la comparant avec une solution analytique proposée par Hsieh *et al.* (1981) :

$$R1 \quad \frac{P}{P_0} = \frac{1}{1+\gamma} + \frac{\gamma}{1+\gamma} \exp \left[-\frac{\alpha\tau(1+\gamma)}{\gamma} \right] \quad (1)$$

$$R2 \quad \frac{P}{P_0} = \frac{1}{1+\gamma} - \frac{1}{1+\gamma} \exp\left[-\frac{\alpha\tau(1+\gamma)}{\gamma}\right] \quad (2)$$

$$\text{Avec } \alpha = \frac{Kt}{L^2\beta} \quad \text{et} \quad K = \frac{k\gamma_f}{\eta}$$

$$\tau = \frac{\beta AL}{C_{R1}} \quad \gamma = \frac{C_{R2}}{C_{R1}}$$

Où β compressibilité du matériau [kPa⁻¹]

C_{R1} compressibilité du réservoir 1 [kPa⁻¹]

C_{R2} compressibilité du réservoir 2 [kPa⁻¹]

k : perméabilité [m²]

η : viscosité du fluide [kPa.s]

Pour un réservoir rigide nous avons :

$$C_{R1} = \beta_f \gamma_f V_1 \text{ avec } \beta_f \text{ la compressibilité du fluide et } V_1 \text{ volume dans réservoir 1}$$

De la même façon pour le réservoir 2 on a :

$$C_{R2} = \beta_f \gamma_f V_2$$

Si $\gamma = 1$ et si $\beta \rightarrow 0$ alors $\alpha\tau = \frac{KA t}{C_{R1} L}$ alors l'équation (1) devient :

$$P = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp\left(-2 \frac{kAt}{\beta_f V_1 L \eta}\right) \right] P_0$$

Et l'équation (2) devient

$$P = \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \exp\left(-2 \frac{kAt}{\beta_f V_1 L \eta}\right) \right] P_0$$

La Figure III-51 montre la comparaison entre la solution numérique et la solution analytique. Les deux courbes se superposent ce qui valide le modèle.

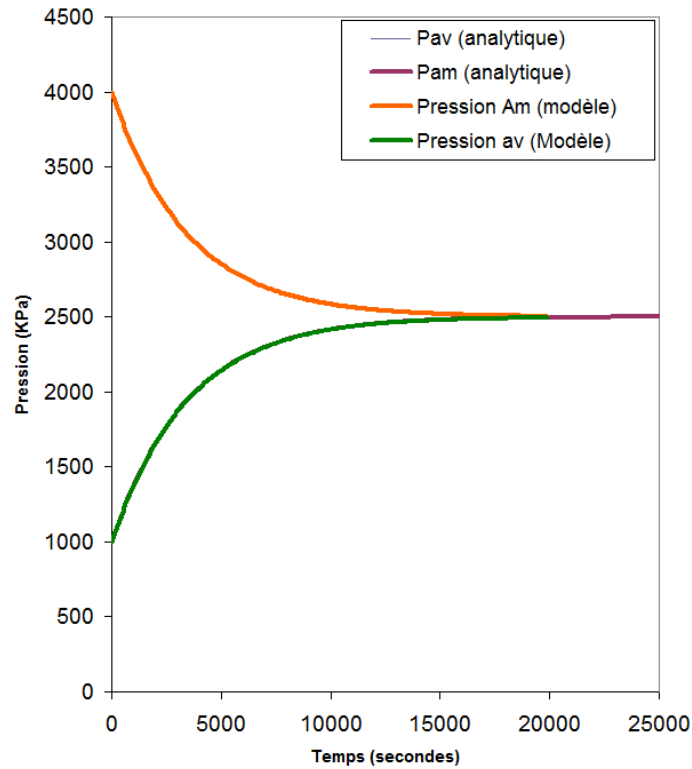


Figure III-51 : Comparaison entre les données analytiques et les valeurs issues de la solution numérique

5.2 Comparaison des résultats expérimentaux avec la solution analytique

La solution numérique a été comparée aux données expérimentales. Ces résultats sont présentés dans la Figure III-52.

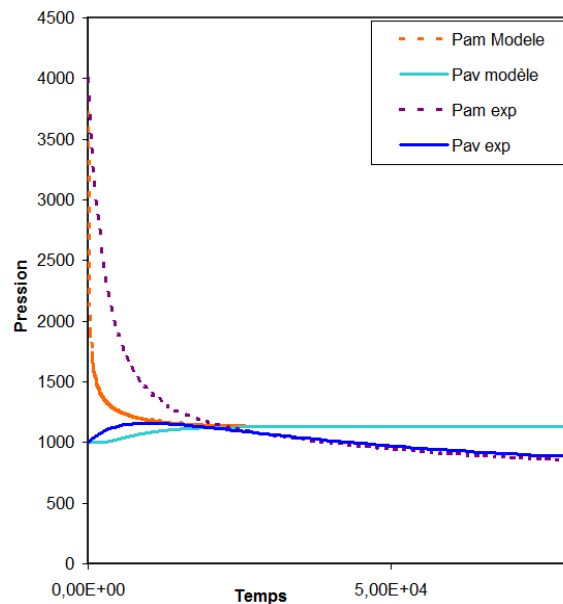


Figure III-52 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés

Les pressions amont et aval présentées correspondent à des pressions calculées pour une perméabilité égale à 10^{-19} m^2 . La compressibilité du matériau β a été prise égale à $4.6 \cdot 10^{-7} \text{ kPa}^{-1}$, la

compressibilité des réservoirs est négligeable et égale à 10^{-26} kPa⁻¹, la viscosité de l'eau est égale à 10^{-6} kPa.sec. La perméabilité mesurées lors de l'essai Pulse test correspond également à 10^{-19} m². La remarque générale est que les deux courbes représentant les pressions amonts et avales ne suivent pas la même évolution. La convergence de la pression dans le réservoir amont avec la pression dans le réservoir aval est prématurée en fonction de celle issue des pressions de l'analyse numérique. Cette convergence prématurée accompagnée d'une diminution de la pression des deux réservoirs peut s'expliquer par une micro-fuite dans les deux réservoirs. C'est pour ces raisons que l'exploitation des données issues des mesures de perméabilité est à prendre avec modération

6 Conclusions du Chapitre

La diffraction aux rayons x a été appliquée pour identifier les phases minérales en présence d'une part, et pour comparer leur quantité relative d'autre part. La porosité au mercure a permis d'étudier la distribution poreuse des pâtes ainsi que de connaître leur porosité totale. Tandis que l'imagerie au MEB a mis en évidence la morphologie et la présence des hydrates et produits formés. Enfin la perméabilité a permis d'étudier l'état d'étanchéité des pâtes.

- × D'une manière générale, la portlandite est toujours présente et bien cristallisée dans les deux pâtes de ciments étudiées.
- × La katoïte se forme avec l'augmentation de la température et sa quantité augmente également avec la température. Sous pression pour les pâtes de ciment de classe G l'intensité des raies de katoïte augmentent significativement tandis qu'elles diminuent pour la pâte de ciment allégée (effet du rapport E/C combiné à la présence d'argile).
- × Les sels de Friedel se forment avec la présence de NaCl dans la solution environnante. Cependant l'effet couplé de la température et la pression engendre une diminution significative de l'intensité des raies des sels de Friedel quelle que soit la pâte de ciment considérée.

- × D'un point de vue microstructurale la température engendre une augmentation de la porosité.
- × La pression quant à elle a peu d'effet sur la distribution poreuse bien qu'une augmentation de la mésoporosité et macroporosité est à noter.
- × La présence de NaCl engendre une augmentation de la microporosité pour les pâtes de ciment de classe G tandis qu'elle engendre une augmentation de la mésoporosité et macroporosité pour les pâtes de ciment allégées.

- × Une comparaison des résultats de perméabilité a été réalisée et a montré qu'une augmentation de la température engendrait une augmentation des valeurs de perméabilités conséquence d'un accroissement de la porosité.
- × Il n'a pas été montré d'influence significative de la pression sur les valeurs de la perméabilité.
- × En revanche, bien qu'il n'y est pas de différence significative en présence de NaCl à 20°C pour les résultats de perméabilité, sous température et pression la présence de NaCl engendre une augmentation des valeurs de perméabilité conséquence d'une augmentation de la macroporosité
- × Une analyse numérique a été proposée afin de prendre en compte l'effet de la compressibilité du matériau dans la réponse observée en termes de la dissipation de la pression.
- × Les résultats ont mis en évidence la présence de micro-fuites

- **Conclusion en relation avec le chantier.**

Les résultats microstructuraux ont montré que la katoïte et les sels de Friedel étaient de bons indicateurs de l'état des pâtes de ciment dans les puits car ils sont tous deux représentatifs des conditions environnementales : la température et la présence de NaCl. La porosité est également un bon indicateur de l'état des pâtes de ciment dans les puits. Ces paramètres doivent cependant être combinés avec d'autres issus des propriétés physiques et mécaniques.

Chapitre IV. Propriétés thermiques, physiques et mécaniques des pâtes de ciment durcies utilisées dans un puits géothermique

Dans une première partie, ce chapitre s'intéresse aux propriétés thermiques des différentes pâtes de ciment durcies issues du laboratoire : Pâtes de ciment de classe G et pâte de ciment allégée en bentonite. Plus précisément, ce chapitre vise à étudier l'évolution des propriétés thermiques en fonction des paramètres environnementaux appliqués. Rappelons que différents couples de température et de pression ont été appliqués sur les pâtes de ciment issues du laboratoire pendant 7 jours d'hydratation puis remis dans des bains à 20°C sous pression atmosphérique. Les pâtes de ciment de classe G et allégées ont été hydratées :

- A 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique afin d'étudier **l'effet de la température** ;
- Sous une pression de 20 MPa avec des températures de 20°C, 60°C et 90°C ou au couple de pression/température 60°C-10MPa (en rapport avec les conditions réelles du milieu) **afin d'étudier l'effet de la pression** ;
- En présence de NaCl pour les couples pression/température 20°C- P_{atm} et 90°C-20MPa afin d'étudier **l'effet de la présence de NaCl dans la solution environnante**.

Dans une seconde partie, ce chapitre est consacré à la caractérisation de l'évolution des propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment durcies à différents âges d'hydratation (issues du chantier et du laboratoire) dans des conditions de température et de pression différentes.

Enfin, les propriétés physiques et mécaniques obtenues sont ensuite confrontées aux propriétés microstructurales présentées dans le Chapitre III. Les différentes relations existantes entre les propriétés mécaniques, physiques et microstructurales seront également étudiées.

1 Propriétés thermiques des pâtes de ciment durcies de classe G et allégées en bentonite

Cette première partie du chapitre IV, vise à comprendre et mesurer l'éventuelle évolution des propriétés thermiques en fonction des conditions environnementales (température, pression et présence de NaCl dans la solution environnante) appliquées aux pâtes de **ciment gâchées au laboratoire (pâte de ciment de classe G et allégée)**. Nous nous intéresserons aux valeurs de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique (paramètre mesurable), ainsi que celles de la chaleur spécifique (paramètre calculé : rapport entre la conductivité thermique et la diffusivité thermique) et enfin de la capacité calorifique (paramètre calculé : rapport entre la chaleur spécifique et la densité du matériau) et de leur évolution en fonction des paramètres environnementaux appliqués. La conductivité thermique, reste néanmoins, la propriété la plus étudiée et la plus utilisée dans la connaissance des propriétés thermiques. Les essais ont été réalisés à 28 jours d'hydratation sur les pâtes de ciment hydratées sous différentes conditions environnementales et fabriquées en laboratoire.

- Rappel lexical du chapitre II

Conductivité thermique, (λ) [W/m.°C] : La conductivité thermique est **un paramètre mesuré** qui traduit la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur par conduction. La chaleur se propage à l'intérieur du matériau de particule à particule. C'est une donnée intrinsèque à chaque matériau qui caractérise uniquement ses performances isolantes.

Diffusivité thermique (a) [m²/h] : La diffusivité thermique **est un paramètre mesuré** et correspond à la vitesse avec laquelle la chaleur se propage par conduction dans un corps. Elle fait intervenir la conductivité thermique, (λ) et la capacité thermique d'un matériau et s'exprime en m²/heure. Plus la valeur de diffusivité thermique est faible, plus le front de chaleur mettra du temps à traverser l'épaisseur du matériau, et donc, plus le temps entre le moment où la chaleur est arrivée sur une face d'un mur et le moment où elle atteindra l'autre face est important. C'est une grandeur de l'inertie thermique.

Chaleur spécifique (C_s) [Wh/m³. °C] : La chaleur spécifique (**paramètre calculé**) d'un matériau est la quantité de chaleur (énergie) nécessaire pour élever d'un degré centigrade (ou Kelvin) une masse d'1 kg de ce matériau. Elle rend compte de la capacité d'un matériau à stocker la chaleur par rapport à sa masse. Elle s'obtient par le rapport de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique (λ / a)

Capacité calorifique (C) [Wh/m³. °C] : La capacité calorifique est la quantité de chaleur que peut emmagasiner un matériau par rapport à son volume. Elle est définie par la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 °C la température de 1 mètre cube du matériau. **Elle s'exprime par le rapport de la densité par la chaleur spécifique d'un matériau (ρ / C_s)**. Plus la capacité thermique est élevée, plus la quantité de chaleur que peut stocker le matériau est grande. Généralement ce sont les matériaux les plus lourds qui possèdent la plus grande capacité calorifique.

1.1 Propriétés thermiques de la pâte de ciment durcie

A chaque mode de transport thermique (conduction, convection, rayonnement...) est associée une ou plusieurs grandeurs physiques (conductivité-diffusivité thermique...). La pâte de ciment présente des irrégularités structurales en raison de la présence d'une distribution poreuse différente (Chap III). L'arrangement de ces pores influence les transferts thermiques dans la pâte de ciment. Les facteurs structuraux et environnementaux propres à la pâte de ciment durcie peuvent être susceptibles d'influencer la conductivité thermique du matériau cimentaire au même titre que la composition du matériau, l'âge du matériau, la température et les conditions de conservation ou encore la teneur en eau. À noter que l'âge du matériau, influence peu les valeurs de conductivité thermique. En effet plusieurs auteurs [Missenard, 1965 ; Kim *et al.*, 2003 ; Bastian *et Khelidji*, 1995] ont montrés que la variabilité des valeurs de la conductivité thermique entre 3 et 180 jours était inférieure à 5%.

1.2 Evolution des propriétés thermiques en fonction de la température d'hydratation

1.2.1 Pâte de ciment de classe G

Nous avons vu que la conductivité thermique traduit la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur par conduction est régie par la loi de Fourier. La chaleur spécifique quant à elle est un bon moyen de mettre en évidence les transitions de phases à l'état solide. En effet, lorsqu'une pâte de ciment est chauffée, la chaleur est diffusée dans le matériau et la température s'élève. En abaissant la température extérieure, cette chaleur est restituée au milieu extérieur. La chaleur spécifique mesure la compétition entre la transmission et l'inertie thermique. C'est donc le rapport entre la conductivité thermique et la diffusivité thermique. La Figure IV-1a,b présente les valeurs de conductivité thermique et de la chaleur spécifique en fonction de la température d'hydratation d'une pâte de ciment de classe G (hydratée pendant 7 jours à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique puis mis dans un bain à 20°C). Les valeurs sont issues des pâtes de ciment hydratées à **28 jours**. Le Tableau IV-1 présente le récapitulatif des valeurs obtenues pour chaque température d'hydratation.

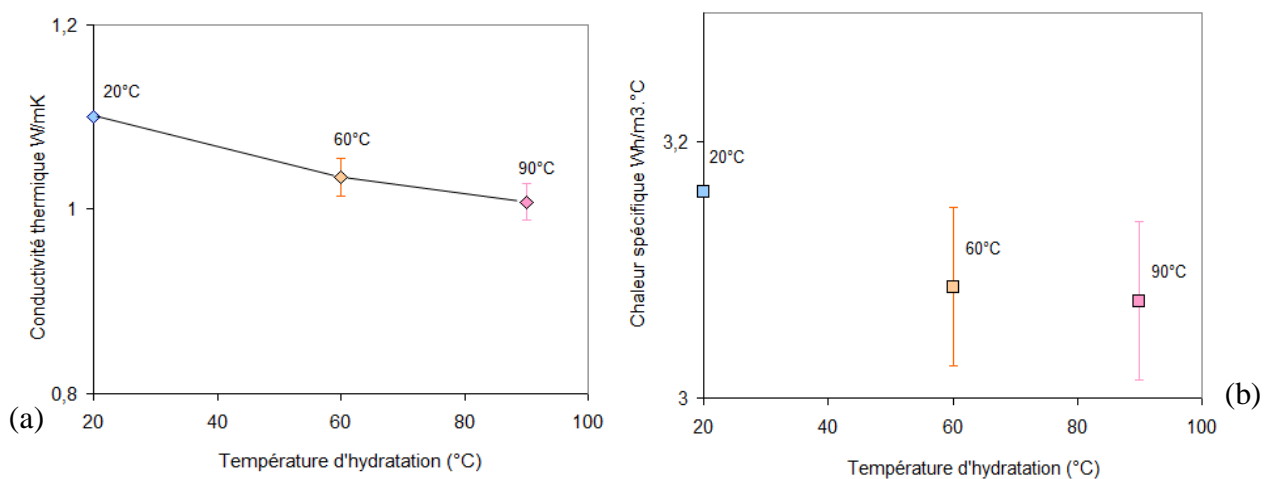


Figure IV-1 Valeur de conductivité thermique a) et de la chaleur spécifique b) en fonction de la température d'hydratation pour une pâte de ciment de classe G hydratée sous température à Patm.

Tableau IV-1 Propriétés thermiques des pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C à pression atmosphérique à 28 jours

Ech.	G20°C-Patm			G60°C-Patm			G90°C-Patm		
	Moy.	Ecart-type	Inc.	Moy.	Ecart-type	Inc.	Moy.	Ecart-type	Inc.
Conductivité thermique	1.10	0.002	0.18%	1.02	0.02	2.35%	1.01	0.02	1.98%
Diffusivité thermique	0.35	0.002	0.47%	0.33	0.02	5.27%	0.33	0.02	5.09%
Chaleur spécifique	3.16	0.009	0.28%	3.09	0.11	3.55%	3.08	0.09	2.97%

La conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la température d'hydratation (Figure IV-1a). Cette diminution n'est pas significative pour les valeurs des pâtes de ciment hydratées à 60 et 90°C-Patm car elle correspond à la variabilité des mesures représentées dans le Tableau IV-1. Cependant une diminution significative est observable entre 20°C et 60 ou 90°C. Cela signifie qu'un ciment hydraté à température ambiante transmet plus facilement la chaleur qu'un matériau hydraté sous température. La chaleur spécifique quant à elle, diminue également légèrement avec l'augmentation de la température (Figure IV-1b). Cependant cette diminution est peu significative car elle correspond à la variabilité des mesures. Cette diminution de la conductivité thermique observée sur la Figure IV-1a peut être mise en parallèle avec les données microstructurales (Chap III). En effet, il a été étudié dans le chapitre III que l'augmentation de la température d'hydratation engendre une augmentation de la distribution poreuse des pores capillaires de grande taille (macroporosité). Cela se traduit également par une augmentation des valeurs de porosité totale avec l'accroissement de la température d'hydratation. La pâte de ciment étudiée étant complètement saturée, la quantité d'eau présente dans les pores est par conséquent supérieure dans l'échantillon hydraté à 90°C que celui hydraté à 20°C. La conductivité thermique de l'eau (environ égale à 0.58) étant bien plus faible que celle du ciment (environ égale à 1.3 pour un rapport E/C=0.40), cela se traduit par une diminution de la conductivité thermique avec l'augmentation de la porosité totale conséquence d'un accroissement de la température d'hydratation (Figure IV-2).

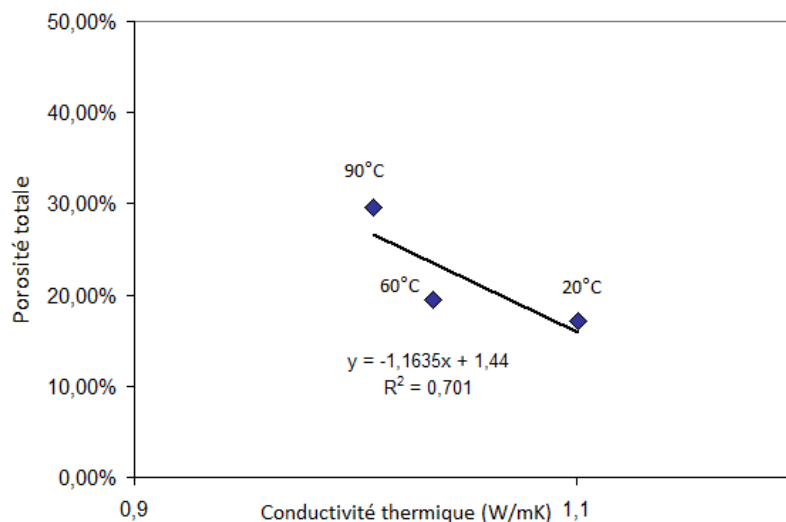


Figure IV-2 : Porosité totale (%) en fonction de la conductivité thermique pour des pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique

1.2.2 Pâte de ciment allégée en bentonite

La Figure IV-3a,b présente les valeurs de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique en fonction de la température d'hydratation d'une pâte de ciment allégée hydratée à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique. Le Tableau IV-2 présente le récapitulatif des valeurs obtenues pour chaque température à 28 jours d'hydratation.

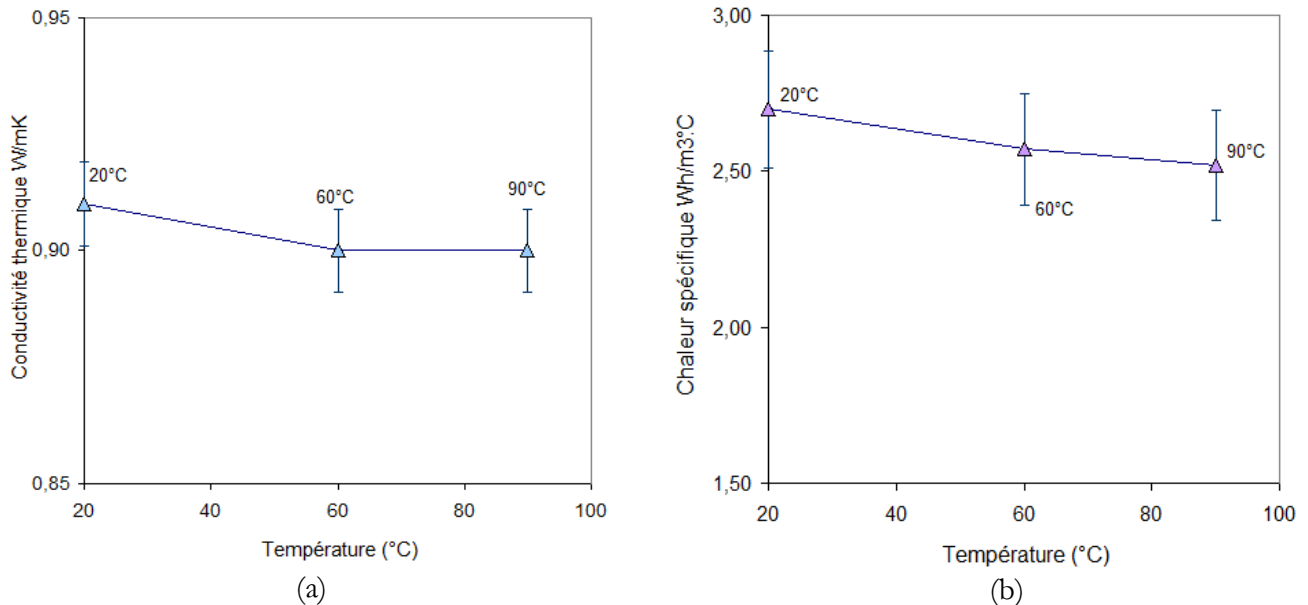


Figure IV-3 : Valeur de conductivité thermique a) et de la chaleur spécifique b) en fonction de la température d'hydratation pour une pâte de ciment allégée hydratée à 20°C , 60°C et 90°C à Patm.

Tableau IV-2 : Propriétés thermiques des pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C, 60°C et 90°C à pression atmosphérique mesurées à 28 jours

Ech.	B20°C-Patm			B60°C-Patm			B90°C-Patm		
	Moy.	Ecart-type	Inc.	Moy.	Ecart-type	Inc.	Moy.	Ecart-type	Inc.
Conductivité thermique	0.91	0.01	1.39%	0.90	0.02	2.09%	0.90	0.01	0.96%
Diffusivité thermique	0.34	0.03	8.57%	0.35	0.03	7.50%	0.37	0.02	4.12%
Chaleur spécifique	2.70	0.20	7.30%	2.57	0.17	7.71%	2.52	0.09	3.57%

Premièrement, les conductivités thermiques des pâtes de ciment allégées sont d'une manière générale plus faible que celles des pâtes de ciment de classe G. Cela est la conséquence du rapport E/C plus élevée pour la pâte de ciment allégée (égale à 0.91 contre 0.44 pour la pâte de ciment de classe G). En effet le ciment a une conductivité thermique plus élevée que celle de l'eau. Les données de Missenard (1965) et Barbu et *al.*, (1960) et Mindess (1981) confirment ce résultat. Mindess (1981) par exemple, obtient pour des pâtes conservées en conditions saturées en eau possédant des rapports E/C égaux à 0.40, 0.50 et 0.60 des valeurs de conductivité thermique de 1.3, 1.2 et 1 W.m⁻¹K⁻¹. D'après la Figure IV-3a, la température n'a pas d'effet significatif sur les valeurs de conductivité thermique. Cette observation rejoint les conclusions de Xu et *al.*, (2000) qui précisent que le type de cure endogène imposée au jeune âge ne modifie pas considérablement la valeur de la conductivité thermique pour une pâte de ciment ayant un rapport E/C égal à 0.70

A cause de son rapport E/C élevée la pâte de ciment allégée possède une porosité totale très élevée en comparaison avec celle de la pâte de ciment de classe G (e.g environ 52% pour la pâte de ciment allégée hydratée à 20°C contre 17.1% pour la pâte de classe G). D'après l'étude microstructurale, les distributions poreuses des pâtes de ciment allégées sont majoritairement constituées de mésopores et de macropores. Compte tenu du rapport E/C élevé (égale à 0.91 donc presque égale à 1) et sachant que d'après Klemm et Klemm, 1997, la conductivité thermique de l'eau augmente avec un accroissement de température (Tableau IV-3) les variabilités entre la pâte de ciment allégée entre les différentes températures sont très faibles comparées à la pâte de ciment de classe G entre 20°C et 90°C.

Tableau IV-3 : Valeurs de conductivité thermique en fonction de la température de l'eau [Klemm et Klemm, 1997]

Température de l'eau (°C)	λ (W/mK)
0	0.57
10	0.59
20	0.60
30	0.62
40	0.63

La température imposée au moment de la prise du ciment et pendant sa cure, n'a donc pas d'effet sur les propriétés thermiques d'une pâte de ciment allégée et hydratée sous température.

1.3 Evolution des propriétés thermiques en fonction de la pression d'hydratation

1.3.1 Pâte de ciment de classe G

La Figure IV-4a,b présente les valeurs de conductivité thermique et de chaleur spécifique en fonction de la pression d'hydratation appliquée sur une pâte de ciment de classe G. Le Tableau IV-4 présente le récapitulatif des valeurs obtenues pour chaque pression d'hydratation imposées.

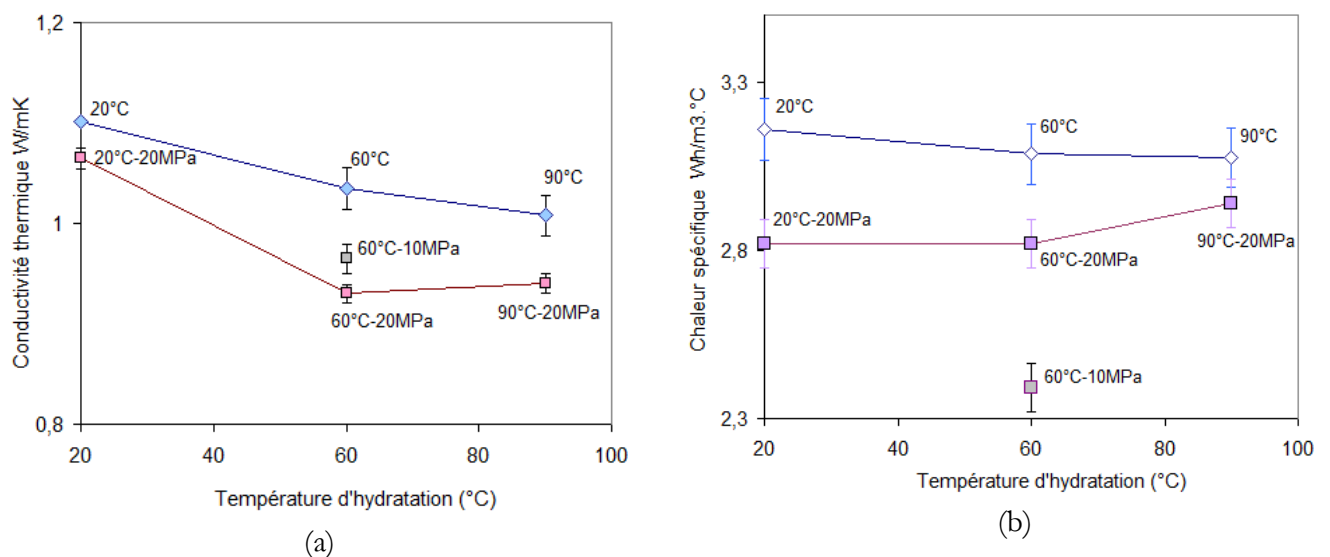


Figure IV-4 : Valeur de conductivité thermique a) et de la chaleur spécifique b) en fonction de la température d'hydratation pour une pâte de ciment de classe G hydratée à 20°C, 60°C et 90°C à pression atmosphérique et sous 20 MPa.

Tableau IV-4 : Propriétés thermiques de la pâte de ciment de classe G hydratée à 20°C, 60°C et 90°C sous une pression de 20MPa

Ec h.	G20°C-20MPa			G60°C-10MPa			G60°C-20MPa			G90°C-20MPa		
	Moy.	Ecart -type	Inc.	Moy.	Ecart- type	Inc.	Moy.	Ecart -type	Inc.	Moy.	Ecart- type	Inc.
λ	1.07	0.01	0.65%	0.97	0.02	2.06%	0.93	0.01	0.75 %	0.94	0.01	1.06 %
a	0.38	0.01	2.63%	0.40	0.02	5.10%	0.33	0.02	6.06 %	0.32	0.02	6.25 %
Cs	2.82	0.11	3.76%	2.39	0.09	3.92%	2.82	0.15	5.36 %	2.94	0.17	5.78 %

Les pâtes de ciment ont été hydratées à trois températures à 20MPa. A 60°C des éprouvettes supplémentaires ont été hydratées à 10 MPa (représentatives des conditions du puits à cette température). Nous pouvons remarquer que sous pression et sous température la conductivité thermique diminue significativement entre 20°C et 60°C et 90°C (Figure IV-4a) conséquence d'un accroissement de porosité totale (Figure IV-5). Entre 60°C et 90°C sous une pression de 20MPa, il n'existe pas de différence significative (les valeurs sont dans la variabilité des mesures égale à environ 1%). De plus, lorsque l'influence de la pression est prise en considération sur les propriétés thermiques de la pâte de ciment de classe G, il est intéressant d'observer une diminution significative des valeurs de conductivité thermique avec l'augmentation de la pression pour des températures de 20°C, 60°C et 90°C (diminution de 18 %). A titre indicatif, la conductivité thermique évolue de 1.10 à 20°C-Patm à 1,07 W/mK à 20°C-20MPa. Elle évolue de 1.02 W/mK pour une pâte de ciment classe G hydratée à 60°C sous pression atmosphérique à 0.97 W/mK sous 10 MPa et à 0.93 W/mK sous 20 MPa. Notez que ces différences sont peu élevées et des interrogations demeurent sur les variations mesurées c'est-à-dire si elles sont significatives ou non. Néanmoins, ces différences peuvent s'expliquer grâce aux données microstructurales. En effet, une application de la pression engendre une légère augmentation de la porosité totale pour les pâtes de ciment de classe G hydratée à 20°C et 60°C, la conductivité thermique de l'eau étant plus faible que celle du ciment, une diminution des valeurs de conductivité thermique est observée. A l'inverse, à 90°C sous une pression de 20 MPa, la porosité totale est légèrement plus faible que sous pression atmosphérique. Ceci n'a pas d'influence significative sur les valeurs de la conductivité thermique qui diminue avec l'augmentation de la pression d'hydratation. Rappelons que les valeurs entre 60°C et 90°C sont dans la variabilité des mesures.

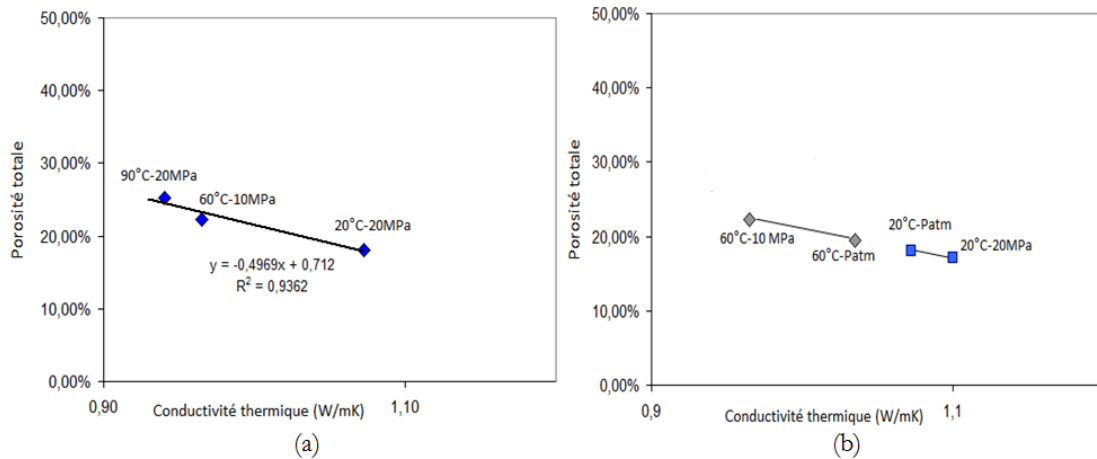


Figure IV-5 : Conductivité thermique en fonction de la porosité totale pour des pâtes de ciment de classe G hydratées sous pression (a) et pressions atmosphériques (b)

La Figure IV-4b illustre une diminution des valeurs de chaleur spécifique avec la pression d'hydratation appliquée à la pâte de ciment de classe G sous des températures d'hydratation de 20°C et de 60°C. **A 90°C la pression imposée pendant l'hydratation n'a pas d'influence significative sur les résultats de chaleur spécifique.** Une diminution est à noter mais elle correspond aux variabilités de 3 et 6% des données à 90°C-Patm et 90°C-20MPa. A 60°C, il est possible de remarquer que les valeurs de chaleur spécifique sont inférieures sous 10 MPa de pression que sous 20 MPa. Cette différence est due à la diffusivité thermique qui est plus importante à 10MPa à 60°C qu'à 20MPa. Cela signifie que la pression engendre une inertie thermique supérieure au transfert thermique.

- De 20°C à 90°C : diminution de la conductivité thermique d'environ 10% avec la pression. Ce qui peut être en accord avec l'augmentation de la porosité totale des échantillons avec un accroissement de la température.
- Diminution de la chaleur spécifique également observé à 20°C et 60°C sous 20 MPa de pression

1.3.2 Pâte de Ciment allégée en bentonite

Le Tableau IV-5 présente les valeurs de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique et de la chaleur spécifique d'une pâte de ciment allégée hydratée à 90°C sous pression atmosphérique et sous une pression d'hydratation de 20MPa (représentatif d'un puits de forage géothermique).

Tableau IV-5 : Propriétés thermiques de la pâte de ciment allégée hydratée à 90°C à pression atmosphérique et sous une pression de 20MPa

Ech.	B90°C-Patm			B90°C-20MPa		
	Moy.	Ecart-type	Inc.	Moy.	Ecart-type	Inc.
Conductivité thermique	0.90	0.01	0.96%	0.83	0.02	2.81%
Diffusivité thermique	0.37	0.02	4.12%	0.27	0.02	6.05%
Chaleur spécifique	2.52	0.09	3.57%	3.12	0.10	3.35%

D'après le Tableau IV-5, la pression engendre une diminution significative des valeurs de conductivité thermique passant de 0.90 W/mK à pression atmosphérique à 0.83 W/mK sous 20 MPa de pression (diminution de 10%). La diffusivité thermique diminue également entre la pression atmosphérique et à 20 MPa. Cela engendre une augmentation de la chaleur spécifique avec la pression d'hydratation. Cela signifie qu'une augmentation de pression engendre une diminution de transfert de chaleur au milieu extérieur ainsi que de l'inertie thermique du matériau. Les résultats sont difficilement corrélables avec la microstructure.

1.4 Evolution des propriétés thermiques en fonction de la présence de NaCl dans le fluide environnant

1.4.1 Pâte de ciment de classe G

La Figure IV-6a,b présente les valeurs de conductivité thermique et de chaleur spécifique en présence de NaCl dans l'eau environnante pendant l'hydratation de la pâte de ciment de classe G. Rappelons que la pâte de ciment a été hydratée à 20°C-Patm et à 90°C-20MPa en présence d'une teneur de 40 g/l de NaCl dans l'eau environnante pendant 7 jours. Puis les pâtes ont été placées dans des bains à 20°C sous pression atmosphérique contenant une concentration de 40 g/l de NaCl (renouvelée toutes les deux semaines). Le Tableau IV-6 présente le récapitulatif des valeurs obtenues avec ou sans présence de NaCl.

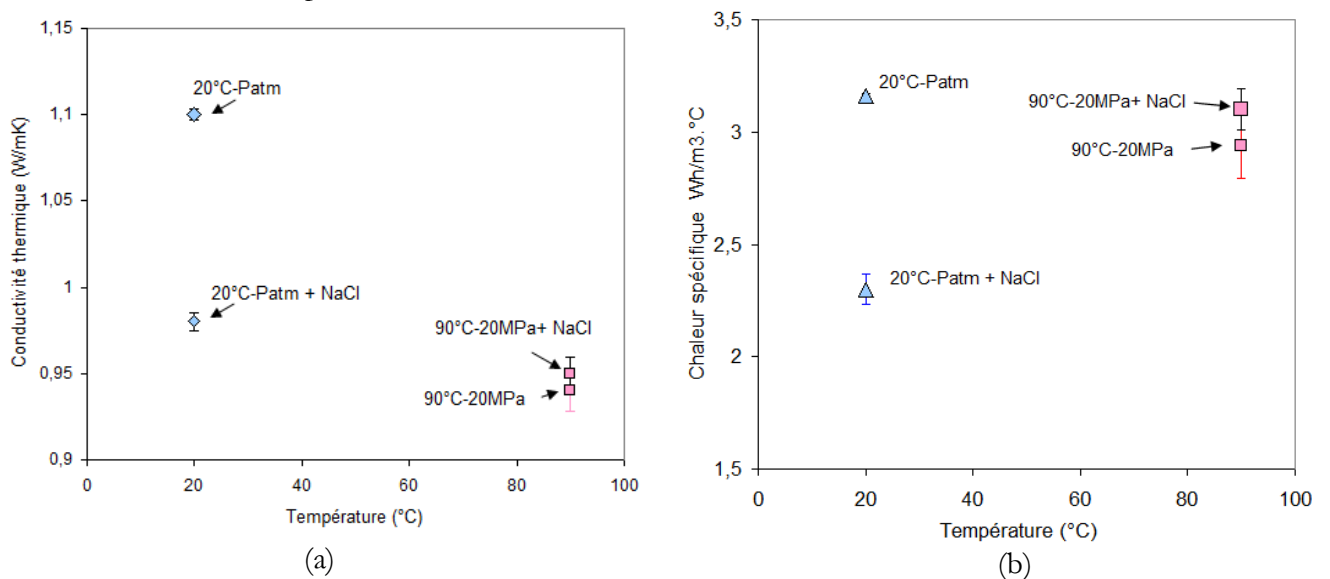


Figure IV-6 : Valeur de conductivité thermique a) et de la chaleur spécifique b) en fonction de la température d'hydratation pour une pâte de ciment de classe G hydratée à 20°C-Patm ou 90°C-20MPa en présence de NaCl.

Tableau IV-6 : Propriétés thermiques de la pâte de ciment de classe G hydratée 20°C-Patm ou 90°C-20 MPa en présence de NaCl dans la solution environnante

Ech.	G20°C-Patm + NaCl			G90°C-20MPa + NaCl		
	Moy.	Ecart-type	Inc.	Moy.	Ecart-type	Inc.
Conductivité thermique	0.98	0.004	0.45%	0.95	0.01	0.98%
Diffusivité thermique	0.41	0.01	1.64%	0.31	0.01	4.56%
Chaleur spécifique	2.30	0.09	3.80%	3.10	0.12	3.91%

A 20°C, la présence de 40 g/l de NaCl dans l'eau environnante favorise une diminution de 12% de la conductivité thermique qui passe de 1.10 W/mK 0.98 W/mK en présence de NaCl (Figure IV-6a). Cela signifie que la transmission de la chaleur du matériau vers le milieu extérieur diminue en présence de NaCl en comparaison avec la pâte de ciment de référence. De plus d'après la Figure IV-6b, il est possible de remarquer une diminution significative de la chaleur spécifique pour la pâte de ciment de classe G hydratée en présence de NaCl dans la solution. Ceci s'explique par une augmentation des valeurs de diffusivité thermique en présence de NaCl alors que celles de la conductivité thermique diminuent.

Si nous nous intéressons maintenant aux pâtes de ciment hydratées à 90°C-20MPa avec ou sans présence de NaCl, il n'y a pas de différence significative dans les valeurs de conductivité thermique. Les mêmes observations peuvent être faites pour les valeurs de chaleur spécifique à 90°-20MPa. La présence de NaCl à 90°C-20MPa n'a donc pas d'influence significative sur la conductivité thermique et la chaleur spécifique.

A 20°C, la présence de 40 g/l de NaCl dans l'eau environnante favorise une diminution de la conductivité thermique (donc du transfert thermique) qui passe de 1.10 W/mK à 0.98 W/mK en présence de NaCl.

A à 90°C sous une pression de 20 MPa, la présence de NaCl n'a pas d'effet significatif sur les valeurs de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique

1.4.2 Pâte de ciment allégée en bentonite

La Figure IV-7a et la Figure IV-7b présentent les valeurs de conductivité thermique et de chaleur spécifique en présence de NaCl dans l'eau environnante pendant l'hydratation de la pâte de ciment allégée.

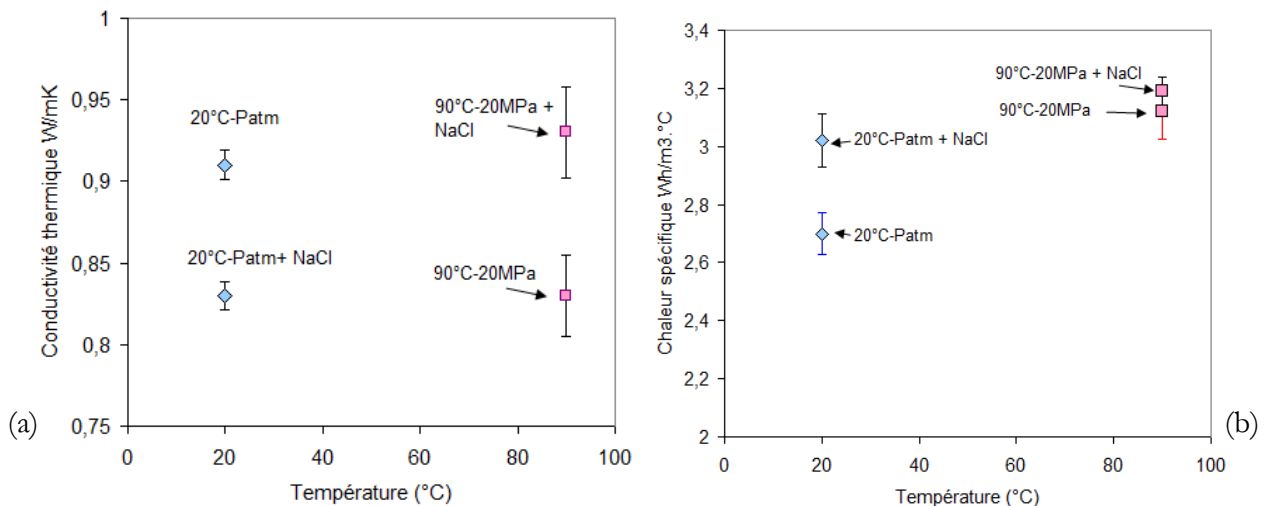


Figure IV-7 Valeur de conductivité thermique a) et de la chaleur spécifique b) en fonction de la température d'hydratation pour une pâte de ciment allégée hydratée à 20°C-Patm ou 90°C-20MPa en présence de NaCl

Tableau IV-7 : Propriétés thermiques de la pâte de ciment allégée hydratée 20°C-Patm ou 90°C-20 MPa en présence de NaCl dans la solution environnante

Ech.	B20°C-Patm + NaCl			B90°C-20MPa + NaCl		
	Moy.	Ecart-type	Inc.	Moy.	Ecart-type	Inc.
Conductivité thermique	0.83	0.01	0.67%	0.93	0.004	0.43%
Diffusivité thermique	0.27	0.01	4.96%	0.29	0.01	1.99%
Chaleur spécifique	3.02	0.14	4.52%	3.19	0.05	1.56%

La présence de NaCl diminue significativement la conductivité thermique de la pâte de ciment allégée à 20°C-Patm (diminution de 11%) (Figure IV-7a). A *contrario*, A 90°C sous une pression de 20MPa, la présence de NaCl augmente la conductivité thermique de la pâte de ciment allégée de 12% . La chaleur spécifique quant à elle (Figure IV-7b), augmente avec la présence de NaCl à 20°C-Patm. En revanche, la présence de NaCl n'a pas d'effet significatif sur les valeurs de la chaleur spécifique à 90°C-20MPa. Cela s'explique par une diffusivité thermique plus importante en présence de NaCl.

1.5 Conclusions intermédiaires

Afin de prendre en compte toutes les propriétés thermiques des pâtes de ciment étudiées en laboratoire, la capacité calorifique a été évaluée. Il s'agit de la quantité de chaleur [Wh/m³.°C] que peut emmagasiner un matériau par rapport à son volume. Plus précisément, elle est définie par la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 °C la température de 1 mètre cube du matériau. Elle est donnée par la relation suivante : $\frac{\rho}{C}$ avec ρ , la masse volumique du matériaux et C sa chaleur spécifique en Wh.m³K. Plus la capacité thermique est élevée, plus la quantité de chaleur que peut stocker le matériau est grande.

Tableau IV-8 : Calcul de la capacité calorifique en fonction des valeurs de densité et de la chaleur spécifique d'une pâte de ciment de classe G hydratée à différentes température et pression avec ou sans présence de NaCl

Echantillon	Masse volumique (kg/m ³)	Chaleur spécifique (Wh.m ³ K)	Capacité calorifique (Wh.m ³ K)
G20°C-Patm	2011	3.16	636
G60°C-Patm	1965	3.09	636
G90°C-Patm	1902	3.08	617
G20°C-20MPa	2019	2.82	716
G60°C-10MPa	1948	2.39	816
G60°C-20MPa	1973	2.82	699
G90°C-20MPa	1970	2.94	670
G20°C-Patm + NaCl	2000	2.30	869
G90°C-20MPa + NaCl	1948	3.10	628

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- la température d'hydratation influence peu la conductivité thermique et la capacité calorifique de la pâte de ciment de classe G. A noter qu'une légère diminution des propriétés thermiques est tout de même observable avec une élévation de la température.
- La pression d'hydratation diminue significativement la conductivité thermique et augmente significativement la capacité calorifique quelques soient les températures d'hydratation appliquées.
- La présence de NaCl dans la solution interstitielle n'a pas d'influence significative avec une température de 90°C mais à température ambiante et pression atmosphérique, la présence de NaCl a tendance à diminuer la conductivité thermique et augmenter significativement les valeurs de la capacité calorifique.

Ceci signifie, bien que l'influence soit très faible, que plus la température d'hydratation est élevée et moins la pâte de ciment de classe G transmet et emmagasine la chaleur.

A *contrario*, une pression appliquée engendre un stockage plus important de chaleur dans la pâte de ciment de classe G qui transmet moins de chaleur par conduction quel que soit la température d'hydratation. La présence de NaCl a un effet significatif à 20°C-Patm en augmentant la capacité de stockage et en diminuant la capacité de transmission de la chaleur de la pâte de ciment de classe G.

Résultats bilan pour la pâte de ciment allégée :

Tableau IV-9 : Calcul de la capacité calorifique en fonction des valeurs de densité et de la chaleur spécifique d'une pâte de ciment allégée hydratée à différentes température et pression avec ou sans présence de NaCl

Echantillon	Densité	Chaleur spécifique (Wh.m ³ K)	Capacité calorifique (Wh.m ³ K)
B20°C-Patm	1549	2.70	573
B60°C-Patm	1547	2.57	601
B90°C-Patm	1593	2.52	632
B90°C-20MPa	1594	3.12	510
B20°C-Patm + NaCl	1579	3.02	522
B90°C-20MPa + NaCl	1628	3.19	510

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- la température d'hydratation n'a pas ou très peu d'influence significative sur la conductivité thermique et la capacité calorifique de la pâte de ciment allégée.
- La pression d'hydratation diminue significativement les propriétés thermiques (conductivité thermique et capacité calorifique) de la pâte de ciment allégée.
- La présence de NaCl dans la solution interstitielle a tendance à diminuer la conductivité thermique et la capacité calorifique de la pâte de ciment allégée. A 90°C et sous pression la présence de NaCl augmente significativement la conductivité thermique de la pâte de ciment allégée. En revanche, la présence de NaCl n'a pas d'effet significatif sur la capacité calorifique.

En résumé, la température d'hydratation n'a pas d'effet significatif sur les propriétés thermiques de la pâte de ciment allégée. A *contrario*, une pression appliquée engendre un stockage moins important de chaleur dans la pâte de ciment allégée qui transmet également moins la chaleur par conduction. A 20°C-Patm en présence de NaCl, la pâte de ciment allégée transfère et stocke moins de chaleur que la pâte de ciment allégée de référence. En revanche avec une température d'hydratation élevée (90°C) et sous 20MPa, la présence de NaCl n'a pas d'effet significatif sur l'emmagasinement de la chaleur mais augmente considérablement la capacité de la pâte de ciment allégée à transmettre la chaleur dans le milieu.

- **Conclusion en relation avec le chantier.**

La mesure de la conductivité thermique est largement utilisée dans le milieu industriel. Quand il était possible, nous avons essayé de corréliser les données microstructurales à celles des valeurs obtenus par mesure de conductivité thermique. Dans le cas des pâtes de ciment allégées, les corrélations sont d'autant plus difficiles que plusieurs paramètres ont été appliqués et souvent couplés (présence d'argile, application d'une température et d'une pression d'hydratation ou encore présence de NaCl). Ce qui rend difficile la connaissance de l'effet de tel ou tel paramètre sur les valeurs de conductivité thermique. De plus, la présence d'argile qui, même en faible quantité, possède des propriétés thermiques particulières lorsqu'elle est saturée et mise sous température (et dépendant qui plus est du type d'argile), rendent difficile toute généralisation.

2 Propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment utilisées dans les puits géothermiques

Cette partie vise à étudier l'évolution des propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment géothermiques (issues du chantier mais aussi du laboratoire) en fonction du temps d'hydratation afin d'en tirer des relations permettant de connaître la résistance mécanique d'une pâte de ciment à un temps souhaité. Ce chapitre a également comme objectif de mettre en lumière des relations permettant de tenter de corréler les résultats des mesures non destructives avec ceux de mesures destructives. Cette corrélation permettrait, après validation, de s'affranchir de la réalisation d'un nombre important d'essais destructifs (e.g résistance à la compression, module de Young) en utilisant les résultats des essais non destructifs (e.g fréquence de résonance, vitesse du son..).

2.1 Evolution des propriétés physico-mécaniques avec le temps d'hydratation

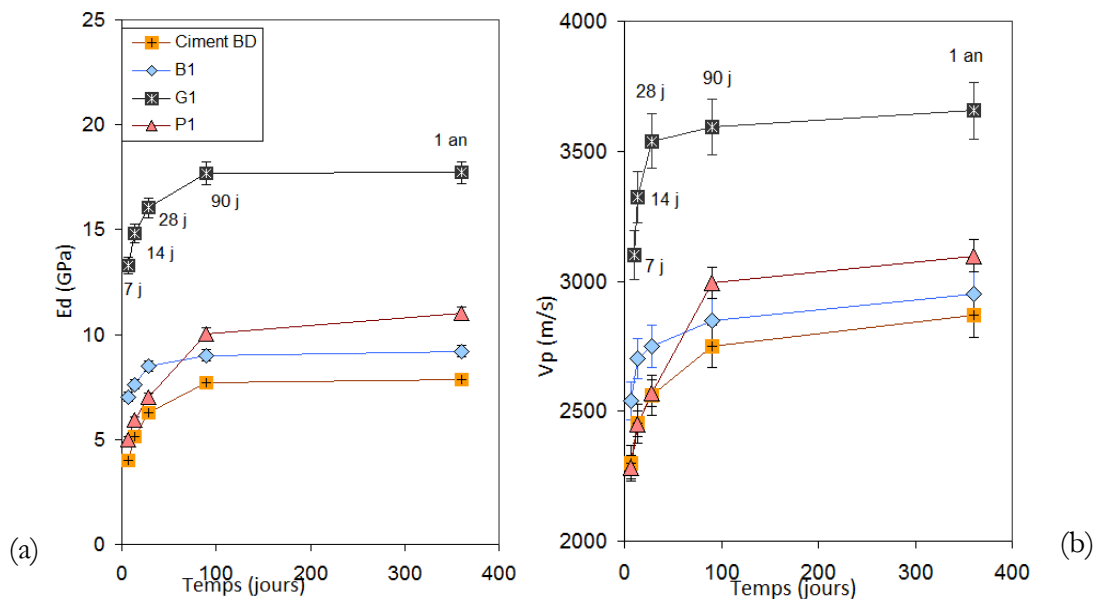
2.1.1 Ciments provenant du chantier

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'évolution des propriétés physico-mécaniques au cours du temps des pâtes de ciment issues du chantier à savoir les pâtes de ciment de classe G, pouzzolanniques, allégées en bentonite et un ciment dit de « basse densité ». Ces ciments ont été récupérés pendant les différentes étapes de cimentation réalisées pendant le chantier d'un puits géothermique (chapitre II). Les coulis ont été mis dans des moules à la sortie du malaxeur, des coups de piquage ont été réalisés, la densité a été mesurée et les moules ont été mis dans des bacs contenant de l'eau puis ramener au laboratoire afin de réaliser les différentes mesures en accord avec le programme expérimental (chapitre II). Le Tableau IV-10 présente les notations utilisées dans la suite de cette partie et la densité de chaque pâte de ciment étudiée. Les caractéristiques de ces différents ciments sont présentées dans le chapitre II (lorsque les données nous ont été communiquées).

Tableau IV-10 : Valeur de la densité et des différentes notations utilisées

Type de ciment	Notation	Densité
Class G (1 ^{ère} cimentation)	G1	1.85
Class G (2 ^{ème} cimentation)	G2	1.88
Class G (3 ^{ème} cimentation)	G3	1.90
Allégée (1 ^{ère} cimentation)	B1	1.58
Allégée (2 ^{ème} cimentation)	B3	1.60
Pouzzolannic (1 ^{ère} cimentation)	P1	1.65
Ciment basse densité	Ciment BD	1.20

La Figure IV-8a,b,c présente les propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment présentées dans le Tableau IV-10 issues du chantier en fonction du temps d'hydratation. Les valeurs des propriétés physico-mécaniques d'une pâte de ciment Portland augmentent avec le temps d'hydratation. Cependant suivant la nature du ciment étudié, l'évolution de ces propriétés dans le temps est différente.



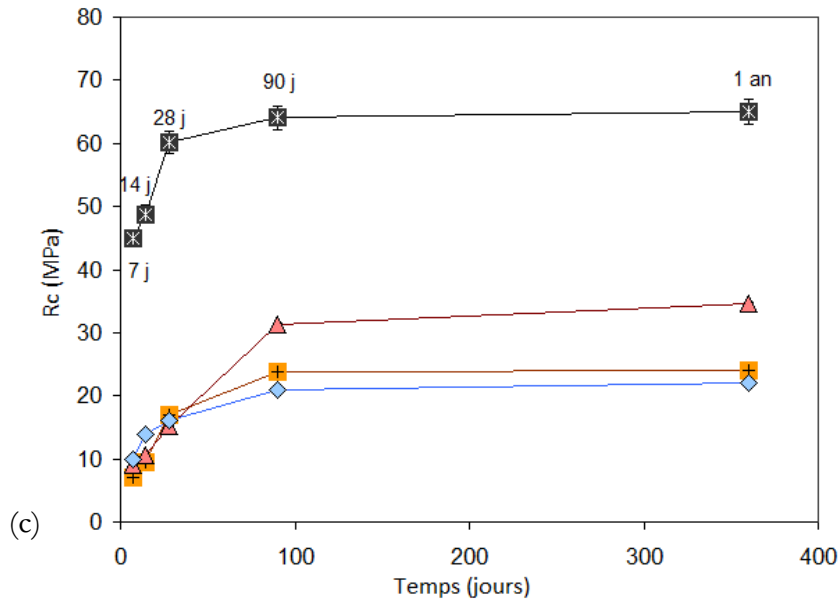


Figure IV-8 : Résultats des modules d'élasticité dynamiques (a), de la vitesse du son (b) et de la résistance à la compression (c) en fonction du temps d'hydratation pour les pâtes de ciment issues du chantier.

Pâte de ciment BD

Les valeurs du module dynamique sont comprises entre 4 GPa à 7 jours et 8 GPa à 1 an et augmentent d'environ 60% entre 7 et 28 jours puis de 20% entre 28 et 90 jours. L'augmentation après 90 jours est inférieure à 5 %.

Au même titre que l'évolution du module dynamique, la vitesse du son ainsi que la résistance à la compression évoluent avec le temps d'hydratation. L'augmentation des valeurs de vitesse du son est moins importante avec une augmentation d'environ 20% entre 7 et 90 jours et inférieure à 5% entre 28 jours et 1 an.

L'augmentation de la résistance en compression entre 7 et 90 jours correspond au triple de la valeur à 7 jours passant de 7 MPa à 7 jours à 23 MPa à 90 jours.

Pâte de ciment P1

Il existe une augmentation des valeurs du module dynamique, la vitesse du son ainsi que la résistance à la compression. Les valeurs du module dynamique sont comprises entre 5 GPa à 7 jours et 12 GPa à 1 an et augmentent d'environ 60% entre 7 et 90 jours et de 30% entre 28 et 90 jours.

L'augmentation des valeurs de vitesse du son est également moins importante avec une augmentation d'environ 30% entre 7 et 90 jours et inférieure à 15% entre 28 jours et 1 an.

La résistance à la compression à 1 an de la pâte de ciment pouzolanique est quatre fois supérieure à celle mesurée à 7 jours passant de 8 MPa à 7 jours à 35 MPa à 90 jours.

Pâte de ciment B1

Les valeurs du module dynamique pour la pâte de ciment allégée sont comprises entre 7 GPa à 7 jours et 10.2 GPa à 1 an et augmentent d'environ 40% entre 7 et 90 et de 20% entre 28 et 90 jours. L'augmentation après 90 jours est inférieure à 5 %. L'augmentation des valeurs de vitesse du son quant à elles augmentent d'environ 45% entre 7 et 1 an et inférieure à 11% entre 28 jours

et 90 jours. La résistance à la compression à 1 an de la pâte de ciment allégée est deux fois supérieure à celle mesurée à 7 jours passant de 10 MPa à 7 jours à 21 MPa à 90 jours.

Pâte de ciment G1

Une augmentation des valeurs du module dynamique, de la vitesse du son ainsi que de la résistance à la compression est également observable. Les valeurs du module dynamique sont comprises entre 13 GPa à 7 jours et 18 GPa à 1 an et augmentent d'environ 25% entre 7 et 90 jours et sont inférieures à 10% entre 28 et 90 jours.

L'augmentation après 90 jours est inférieure à 2 %. L'augmentation des valeurs de vitesse du son est moins importante : environ 14% entre 7 jours et 1 an et inférieur à 6% entre 28 jours et 1 an. L'augmentation des valeurs de la résistance à la compression est d'environ 25% entre 7 jours et 1 an et est inférieure à 5% entre 28 jours et 90 jours.

- **Synthèse :**

Il est possible de remarquer une distinction significative des valeurs physiques et mécaniques des pâtes de ciment issues du chantier. En effet plus la pâte de ciment étudiée possède une densité importante et plus les propriétés physico-mécaniques sont importantes. En revanche, le ciment peu dense et le ciment bentonitique ont des propriétés mécaniques très proches et ne présentent pas de différences significatives (ou dans la variabilité des mesures) bien que leur densité soit différente. Par conséquent la valeur du rapport E/C est également à prendre en considération dans l'évolution des propriétés physiques et mécaniques. En effet, le degré d'hydratation d'une pâte de ciment possédant un rapport E/C élevé entraîne un avancement d'hydratation plus élevé à une échéance donnée. A mesure que progressent les réactions, la quantité d'eau directement disponible pour l'hydratation (l'eau capillaire) diminue. Plus le rapport E/C est élevé, plus la porosité totale est élevée donc plus la densité est faible entraînant par conséquent une diminution des propriétés physico-mécaniques.

2.1.2 Vieillessement des ciments de classe G et de classe G allégé en bentonite provenant d'un chantier sous température pendant 1 an

Des pâtes de ciment de classe G et allégées (à la bentonite) issues du chantier ont été prélevées *in situ* pendant la troisième étape de cimentation. Après 7 jours de cure à 20°C sous pression atmosphérique en laboratoire, le nombre total des pâtes de ciment prélevées a été divisé par deux : une moitié est restée à 20°C et l'autre moitié a été placée dans une cure à 60°C. Les résultats des valeurs des modules d'élasticité et de la vitesse du son en fonction du temps sont présentés sur la Figure IV-9a et la Figure IV-9b. Le Tableau IV-11 présente les valeurs des résistances à la compression mesurées à 90 jours d'hydratation.

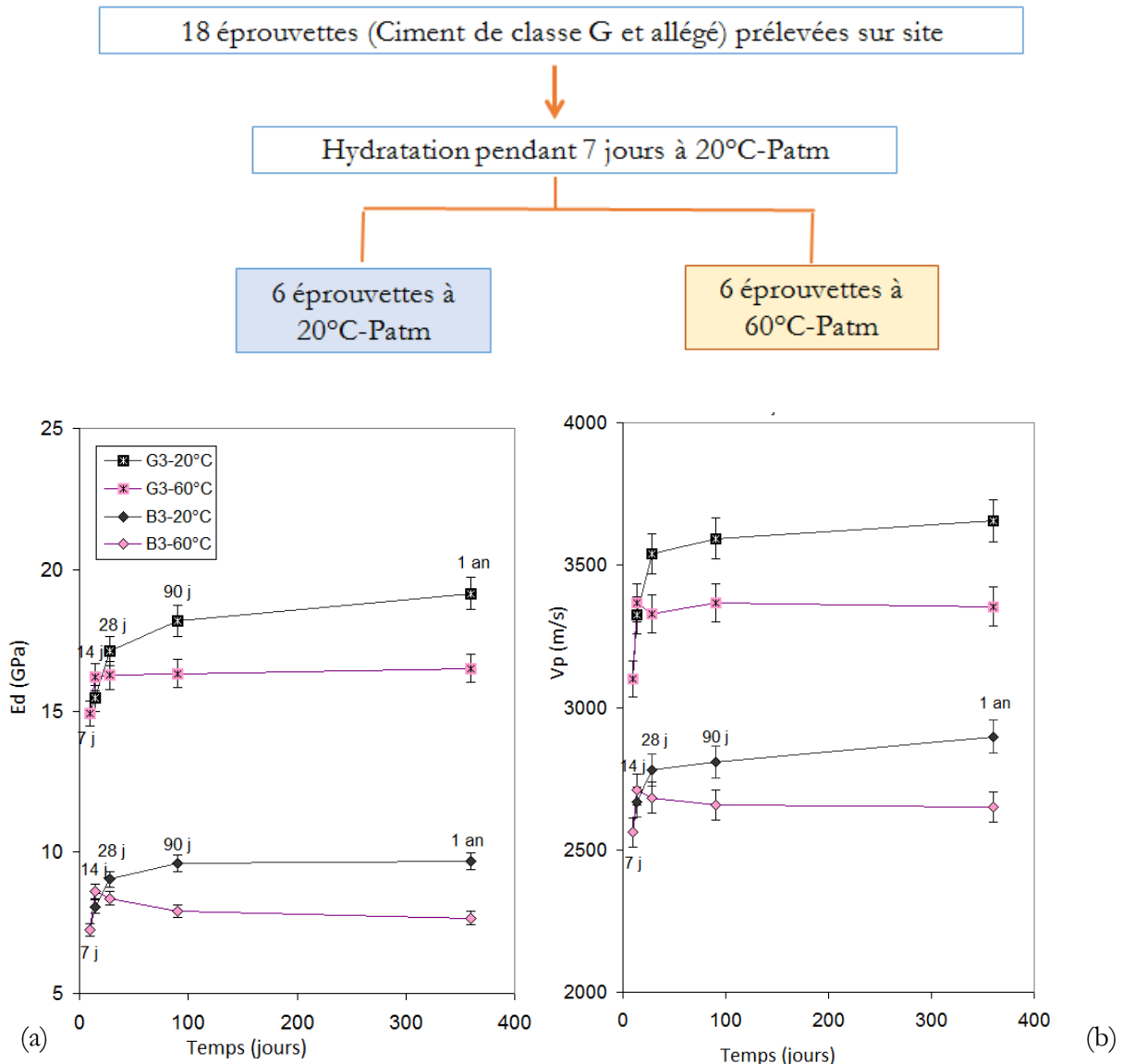


Figure IV-9 : Résultats des modules dynamiques (a) et des vitesses du son (b) pour les pâtes de ciment de classe G et allégées (bentonitique) issues du chantier ayant été placées après 7 jours d'hydratations à 20°C-Patm dans des bains de 60°C sous pression atmosphérique.

Tableau IV-11 : Résultat de la résistance à la compression à 90 jours des pâtes de ciment bentonitique et de classe G issue de la troisième cimentation du chantier placé après 7 jours d'hydratation à 20°C-Patm dans des bain à 60°C-Patm.

Température	Résistance à la compression	
	20°C-Patm	60°C-Patm
Classe G(G3)	73.00 MPa	59.66 MPa
Allégée (B3)	34.66 MPa	20.60 MPa

A noter que 6 éprouvettes ont également été placées en cure à 90°C mais la conservation sous une telle température s'est avérée complexe car l'eau s'évaporerait rapidement et cela, même dans un récipient adapté. A cause de cette température élevée, les pâtes de ciment ont été rapidement fissurées et sont devenues non exploitables pour une comparaison fiable avec les autres échantillons.

Pâte de ciment G3

Une augmentation des valeurs du module dynamique, de la vitesse du son ainsi que de la résistance à la compression est observable avec le temps d'hydratation. Les valeurs du module dynamique augmentent d'environ 25% entre 7 jours et 90 jours. *A contrario*, les valeurs du module dynamique pour les pâtes hydratées à une température de 60°C après 7 jours augmentent seulement de 8%.

De même les valeurs de la vitesse du son augmentent d'environ 14% entre 7 jours et 1 an pour une pâte de ciment de classe G hydratée à 20°C et augmentent d'environ 7% à pour les pâtes mises sont température après 7 jours. Ainsi, avec une élévation de température, l'augmentation des propriétés physiques est de moitié moins visible.

Il en est de même pour les valeurs de résistance à la compression qui passe de 73 MPa pour la pâte G-lab hydratée à 20°C à 59 MPa pour cette dernière mise sous une température de 60°C fois durcie. La température joue donc un rôle inhibiteur sur l'hydratation de la pâte de ciment.

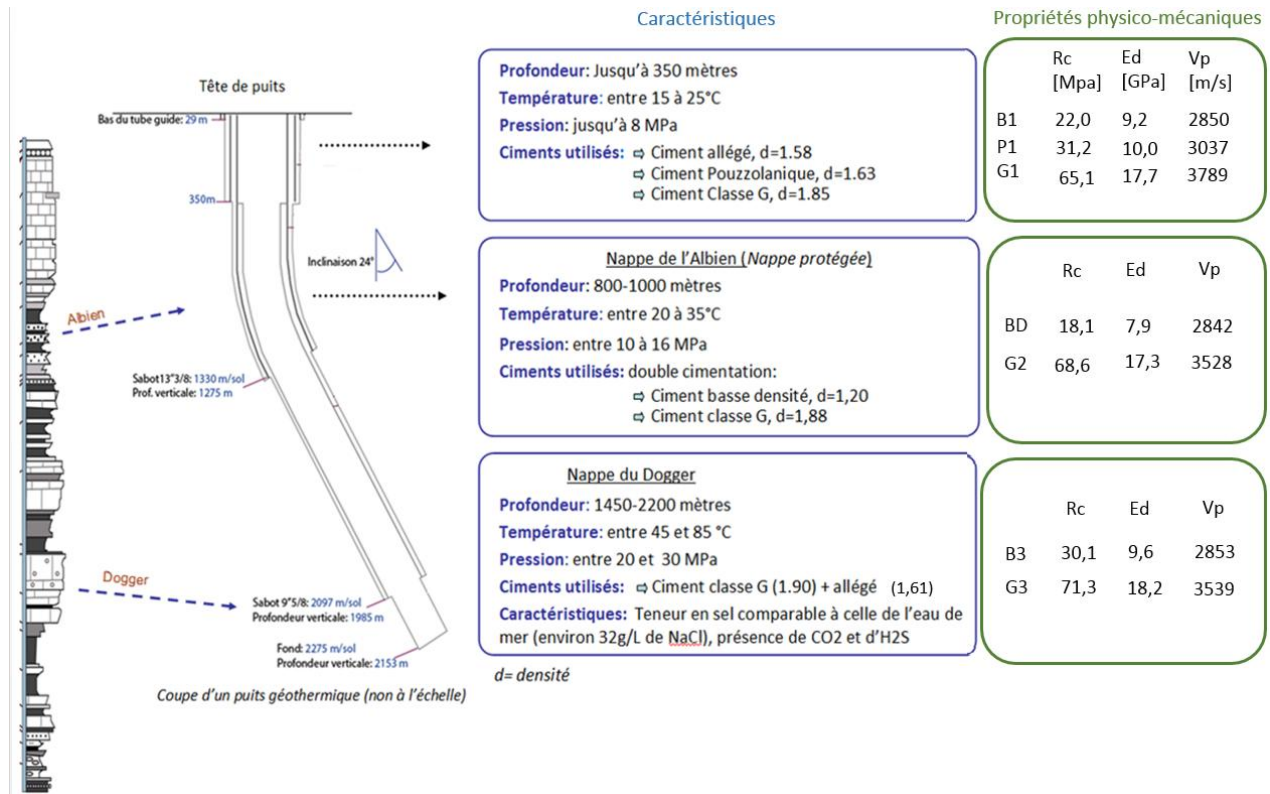
Pâte de ciment B3

Au même titre que les observations faites sur la pâte de ciment de classe G, l'augmentation des propriétés physico-mécaniques pour une pâte de ciment allégée à 20°C ou placée à une température de 60°C une fois durcie est différente. A titre d'exemple, l'augmentation des valeurs des modules dynamiques pour une pâte de ciment allégée est d'environ 20% entre 7 jours et 1 an alors qu'elle est inférieure à 5% sur la même période pour B-60°C. Concernant les valeurs de vitesse du son, une augmentation de 15% est visible pour B-20°C contre une augmentation de 3.5 % pour B-60°C entre 7 jours et 1 an. Il en est de même pour les résistances à la compression qui passent d'environ 35 MPa à 20°C à 20MPa pour les éprouvette B-60°C. Pour la pâte de ciment également la température inhibe le processus « normal » d'hydratation de la pâte.

Pour les deux pâtes de ciment, la température influence l'hydratation de la pâte en fonction du temps, « inhibant » en partie l'hydratation. Le processus d'hydratation étant thermoactivé et dépendant du rapport E/C initiale (quantité d'eau disponible pour la formation des hydrates) ; une augmentation de la température se traduit par une accélération des réactions chimiques. La température joue un rôle thermodynamique ayant une influence sur la nature, la morphologie et la stabilité des hydrates formé (à titre d'exemple les CSH-HD formé avec une augmentation de la température ralentissent les réactions d'hydratation des autres hydrates).

<p>Conclusion : la température d'hydratation joue un rôle important sur l'évolution avec le temps des propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment durcie et cela même si l'hydratation primaire s'est faite à température et pression ambiante et est issue d'un matériau de référence.</p>
--

2.2 Conclusions intermédiaires

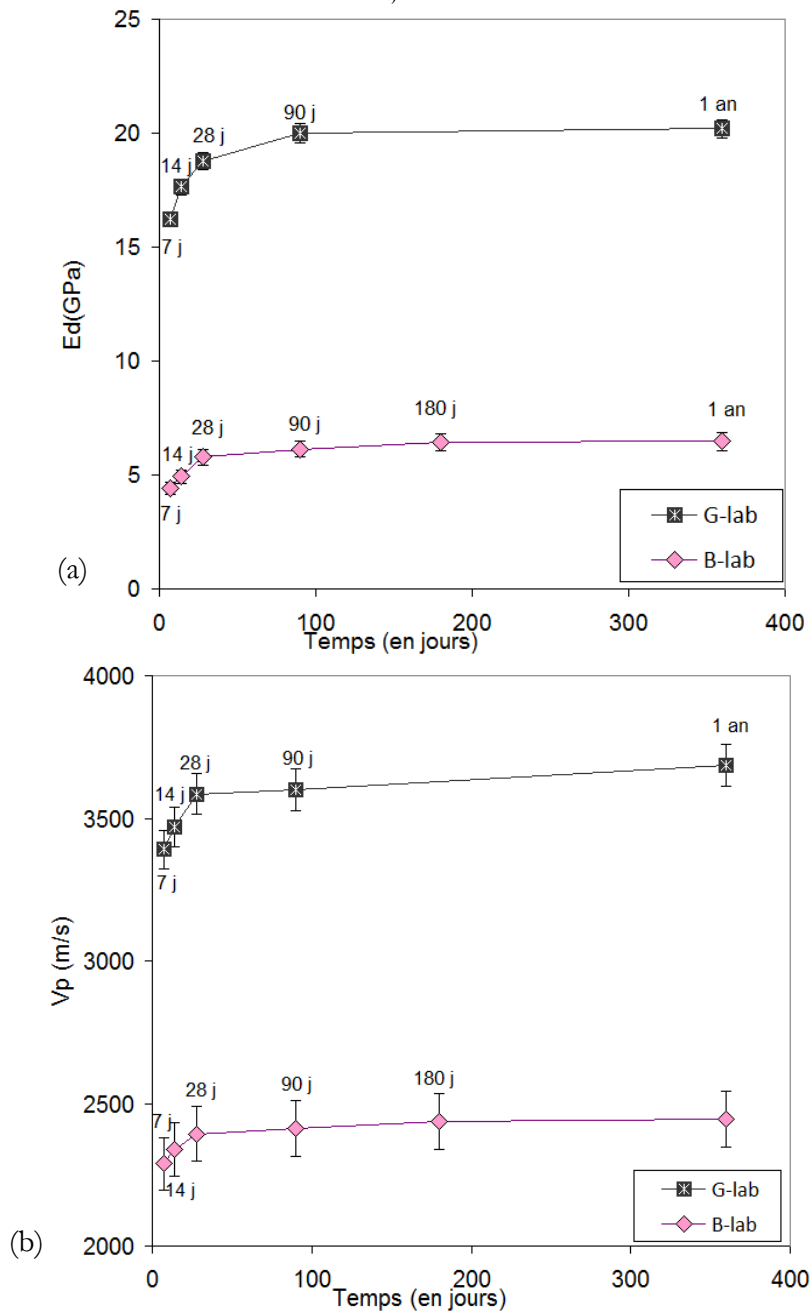


2.3 Ciment provenant du laboratoire

Nous avons étudiés dans le chapitre II, que les pâtes de ciment de classe G et les pâtes de ciment allégées étaient les pâtes les plus communément utilisées tout au long du puits géothermique. Les mêmes essais destructifs (résistance à la compression, module de Young) et non destructifs (vitesse du son et FDR) que ceux effectués sur les éprouvettes issues du chantier ont été réalisées sur les éprouvettes issues du laboratoire.

Les valeurs des propriétés physiques et mécaniques en fonction du temps d'hydratation sont présentées dans la Figure IV-10 a,b,c. Une augmentation de ces propriétés avec le temps d'hydratation est remarquable pour toutes les pâtes de ciment issues du chantier.

Une augmentation de 20% entre 7 jours et 1 an est visible et de 5% entre 28 jours et 1 an pour les valeurs de module dynamique pour la pâte de ciment de classe G. Au niveau de la vitesse du son une augmentation de 10 % est visible entre 7 jours et 1 an et inférieure à 2% entre 28 jour et 1 an.



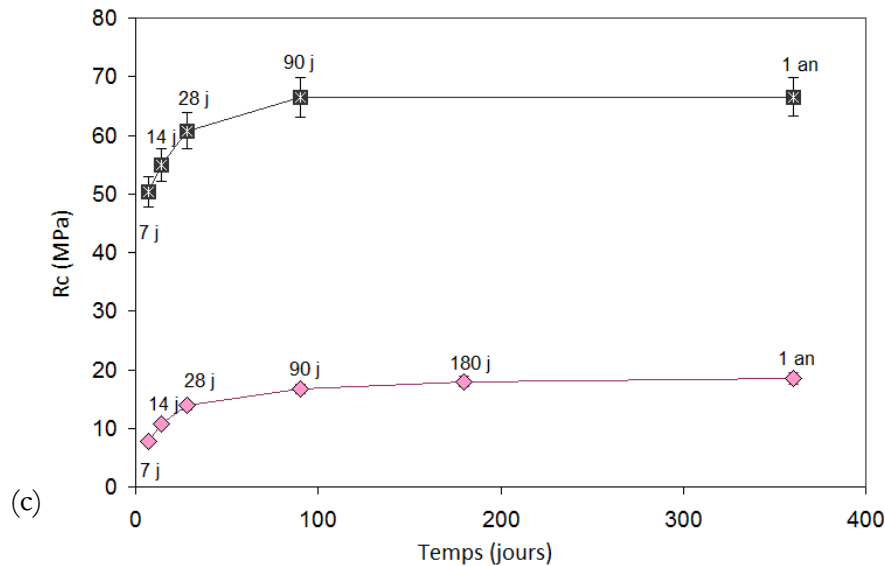


Figure IV-10 : Résultats des modules dynamiques (mesures non destructives) (a) des vitesses du son (mesure non destructive) (b) et des résistances à la compression (mesure destructive) en fonction du temps d'hydratation (jours) pour les pâtes de ciment de classe G et allégée gâchées au laboratoire

Les valeurs du module dynamique de la pâte de ciment allégée varient de 4.40 GPa à 7 jours à 6.50 GPa à 1 an d'hydratation. Une augmentation de 31% est visible entre 7 jours et 1 an et une augmentation inférieure à 6% est visible entre 28 jours et 1 an.

Cette augmentation est également observable pour les valeurs de vitesse du son avec une augmentation de 5% entre 7 jours et 1 an et inférieure à 1% entre 28 jours et 1 an.

Les valeurs de résistance à la compression augmentent également avec le temps d'hydratation. Tout comme les pâtes de ciment issues du chantier plus la densité est importante et plus les propriétés physiques et mécaniques sont importantes. Ceci peut une nouvelle fois s'expliquer une par les résultats microstructuraux. Ici, le rapport E/C de la pâte de ciment allégée est bien plus élevé que celui de la pâte de ciment de classe G, entraînant une distribution poreuse et une porosité totale bien différente, ce qui influence par conséquent les propriétés mécanique de la pâte de ciment (Figure IV-11).

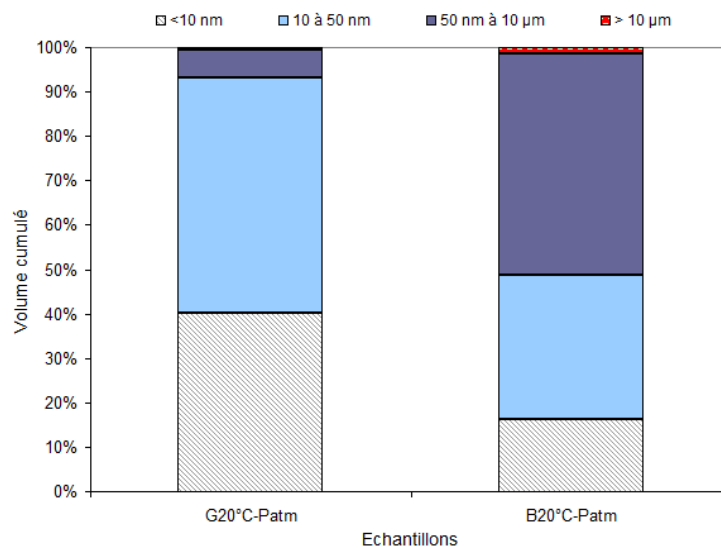


Figure IV-11 : Volume cumulé des distributions poreuses des pâtes de ciment de classe G et allégées de référence

2.4 Evolution des propriétés physico-mécaniques de la pâte de ciment durcie en fonction des paramètres environnementaux

2.4.1 Evolution en fonction de la température d'hydratation pour le ciment de classe G

Les pâtes de ciment de classe G ont été hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique. La Figure IV-12a,b,c présente les valeurs de module dynamique (E_d), de la vitesse du son (V_p) et de la résistance à la compression (R_c) de pâtes de ciment de class G hydratées sous température en fonction du temps d'hydratation. La Figure IV-12c, quant à elle, présente les valeurs de résistance à la compression en fonction de la température d'hydratation.

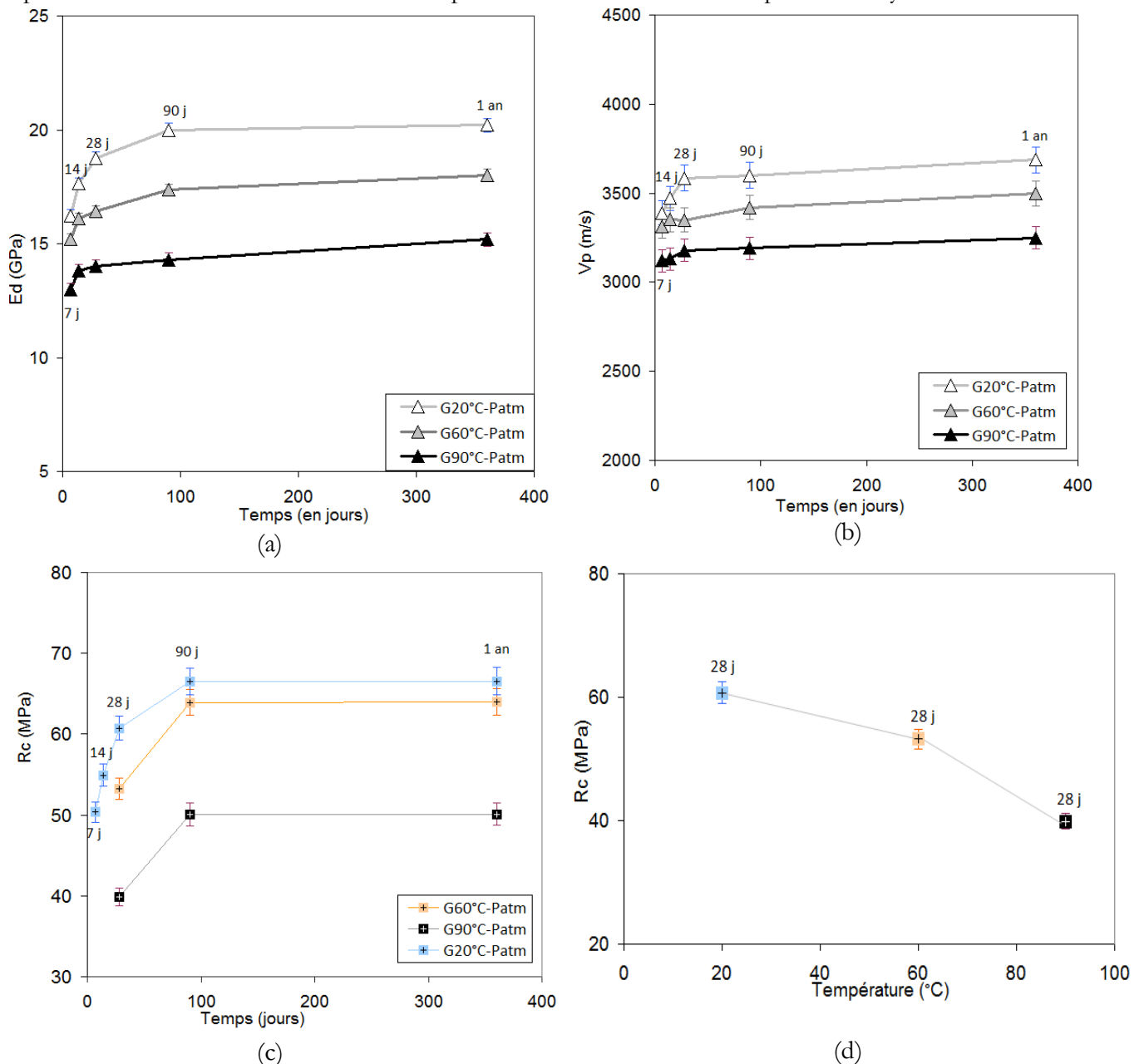


Figure IV-12 : Valeurs des modules dynamiques (a) des vitesses du son (b) et des résistance à la compression en fonction du temps d'hydratation (jours) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique

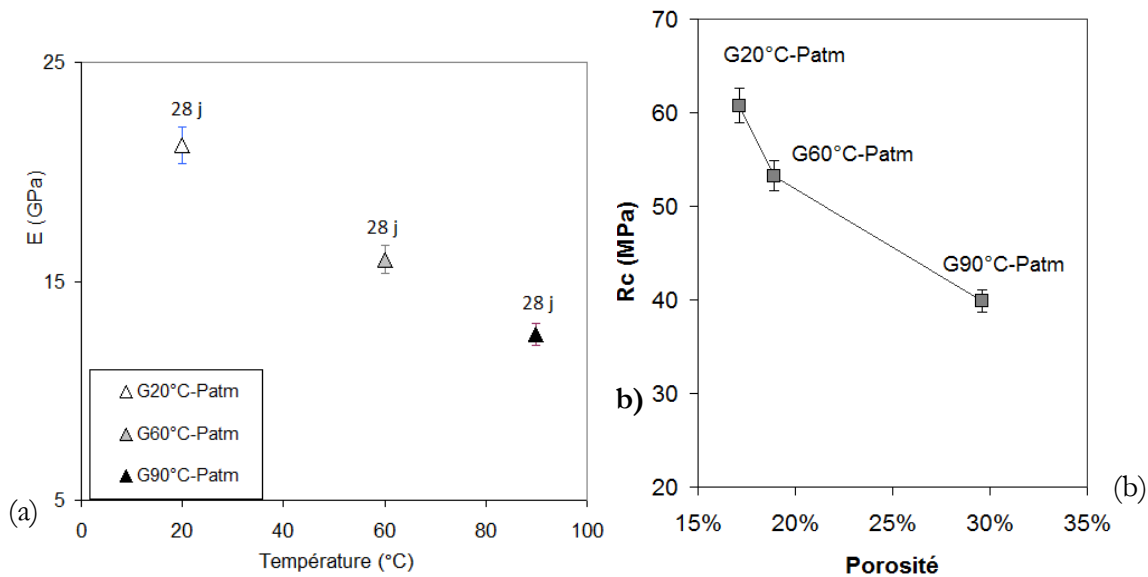


Figure IV-13 : Température d'hydratation en fonction du module de Young à 28 jours d'hydratation pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C, 90°C à Patm (a) Porosité totale mesurée au mercure en fonction de la résistance à la compression pour les pâtes de ciment de classe G hydratées sous différentes conditions de température (b)

Les propriétés physiques et mécaniques diminuent avec l'accroissement de la température d'hydratation. En dépit d'une tendance générale à l'augmentation pour les trois températures d'hydratation appliquées avec le temps d'hydratation, l'évolution des propriétés physiques et mécaniques se comporte différemment. Par exemple, le module dynamique de la pâte de ciment de référence de classe G (20°C-20Patm) augmente d'environ 13% entre 7 jours et 28 jours et de 6,15% entre 28 jours et 90 jours. En revanche pour les pâtes de ciment hydratées à 60°C et 90°C l'augmentation des modules dynamiques est d'environ 7% entre 7 jours et 28 jours et sont respectivement de 5% et 2% entre 28 et 90 jours. En conséquence, l'évolution des propriétés physiques et mécaniques augmente **environ deux fois plus lentement** sous température en comparaison avec la pâte de ciment hydratée à température ambiante.

Une diminution significative du module de Young, de la résistance à la compression, ainsi que de la vitesse du son est observable avec l'augmentation de la température d'hydratation. Ceci peut s'expliquer grâce aux données microstructurales présentées dans le chapitre III. En effet la porosité totale augmente avec l'augmentation de la température d'hydratation. De plus, la distribution des pores est également modifiée par une augmentation de la température. En effet, rappelons qu'il existe une diminution de la microporosité avec l'augmentation de la température d'hydratation. Au contraire, la proportion des macropores (supérieurs à 50 nm) augmente avec la température d'hydratation. A 60°C et 90°C il existe donc une augmentation significative des pores capillaires médians et larges en dépit d'une diminution des pores de plus petites tailles. La diminution des valeurs des propriétés physico-mécaniques entre 20°C et 90°C pourrait s'expliquer par l'augmentation de la porosité capillaire avec l'accroissement de la température [Kjellsen et al., 1991]. La porosité totale dépendant majoritairement de la macroporosité, les diminutions des propriétés physique et mécanique sont principalement dues à une augmentation de la porosité de la pâte de ciment durcie avec l'augmentation de la température d'hydratation. Ces résultats sont en accord avec les conclusions présentées dans la littérature [Escalante-Garcia et Sharp 1997-1998, Verbeck et Helmuth, 1968, Jennings et al. 2007].

Tableau IV-12 : valeurs du module de Young pour les pâtes de ciment de classe G hydratée à 20°C, 60°C et 90°C à Patm à 7, 14,28 et 90 jours.

Température	Module de Young		
	20°C	60°C	90°C
7 jours	13.00 GPa	13.50 GPa	NM
14 jours	15.20 GPa	14.02 GPa	13.80 GPa
28 jours	21.21 GPa	15.05 GPa	12.57 GPa
90 jours	22.57 GPa	NM	NM

2.4.2 Evolution en fonction de la pression d'hydratation

La Figure IV-14 présente les résultats des modules dynamiques (a) des résistance à la compression (b) et des module de Young (c) des pâtes de ciment de classe G, ayant été hydratées sous température (20°C, 60°C et 90°C) et sous pression (10 MPa ou 20MPa).

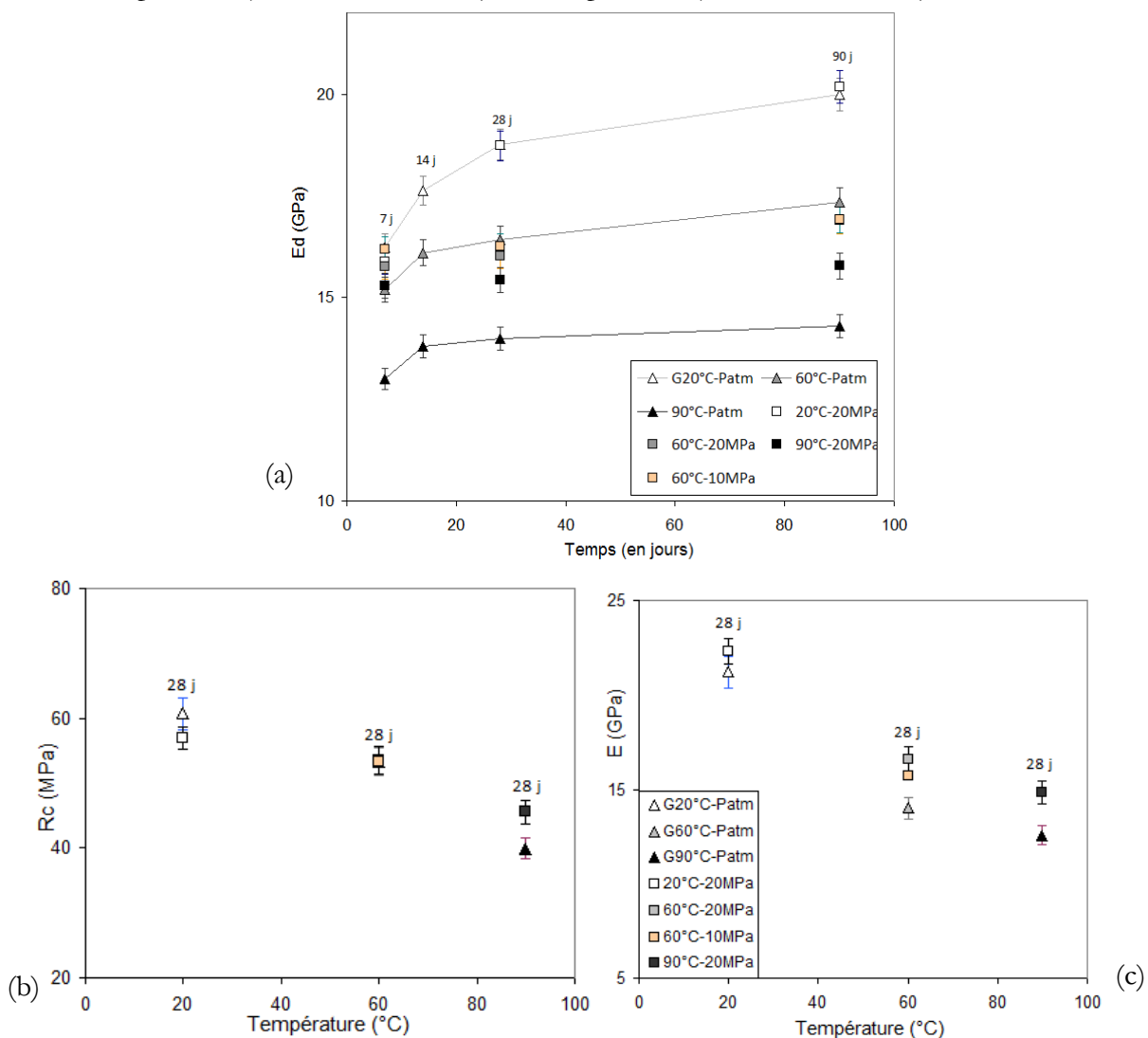


Figure IV-14 : Valeurs des modules dynamiques (a) des résistance à la compression (b) et des modules de Young (E) en fonction du temps d'hydratation (jours) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique et sous 20MPa.

Les résultats présentés dans la Figure IV-14a,b,c montre que la pression d'hydratation n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques des pâtes de ciment hydratées à 20°C.

A 60°C, à 28 jours, il existe peu de différences dans les valeurs des modules dynamiques et des résistances à la compression.

L'évolution de la résistance à la compression simple évolue de manière analogue à la distribution des rayons de pores. Les échantillons hydratés à 60°C sous pression présente une macroporosité légèrement plus élevée que celle des échantillons hydratés à pression atmosphérique alors que la mésoporosité ne change pas. Les échantillons hydratés à 90°C sous une pression de 20MPa présentent une porosité totale plus faible que celle hydratée sous pression atmosphérique se matérialisant par des valeurs de résistances à la compression plus élevées sous pression. Cette différence des valeurs de porosité totale pour les pâtes de ciment hydratées à 90°C, s'explique par la distribution poreuse présentant une augmentation de la mésoporosité face à une diminution de la macroporosité sous pression. Enfin, il existe une augmentation des valeurs des modules de Young avec l'augmentation de la pression d'hydratation. Ceci s'explique par le confinement isotrope généré par la mise sous pression du coulis de ciment.

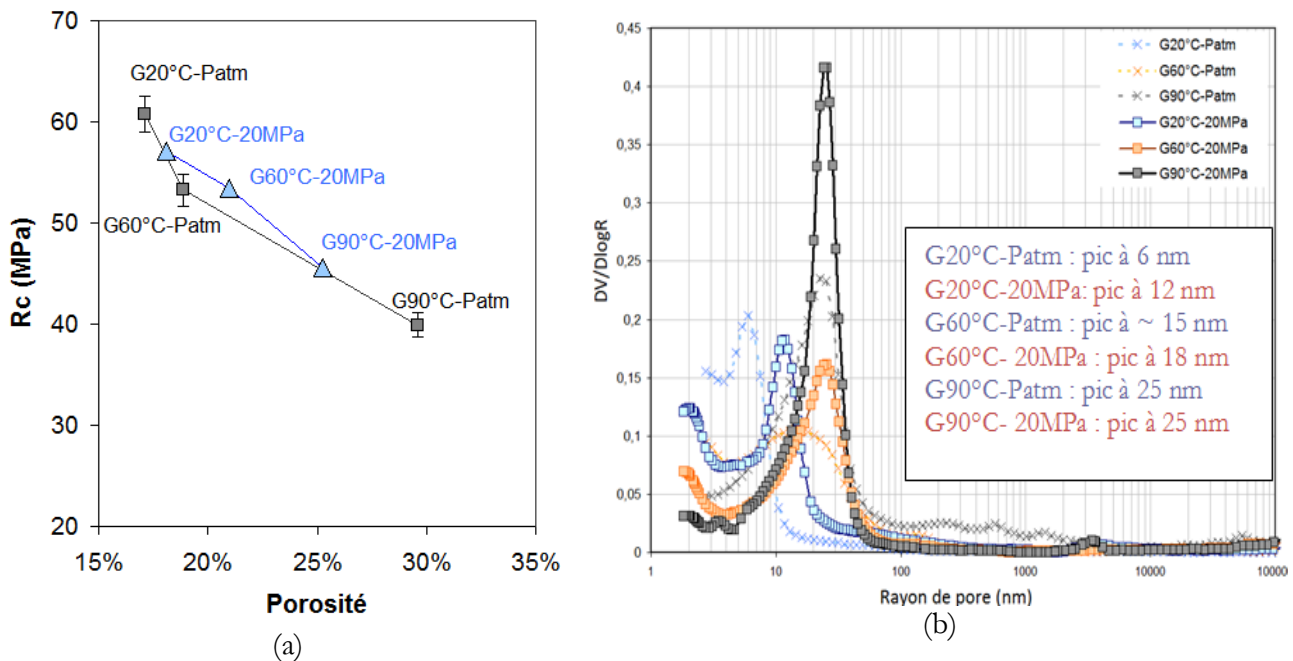


Figure IV-15 : Résistance à la compression en fonction des porosités totale mesurées au mercure pour les pâtes de ciment de classe G hydratées sous pression atmosphérique et sous pression (a) Distribution poreuse des pâtes de ciment de classe G (b)

2.4.3 Evolution en fonction de la présence de NaCl dans le fluide environnant

Les pâtes de ciment de classe G ont été hydratées dans une solution contenant 40 g/l de NaCl dans la solution environnante.

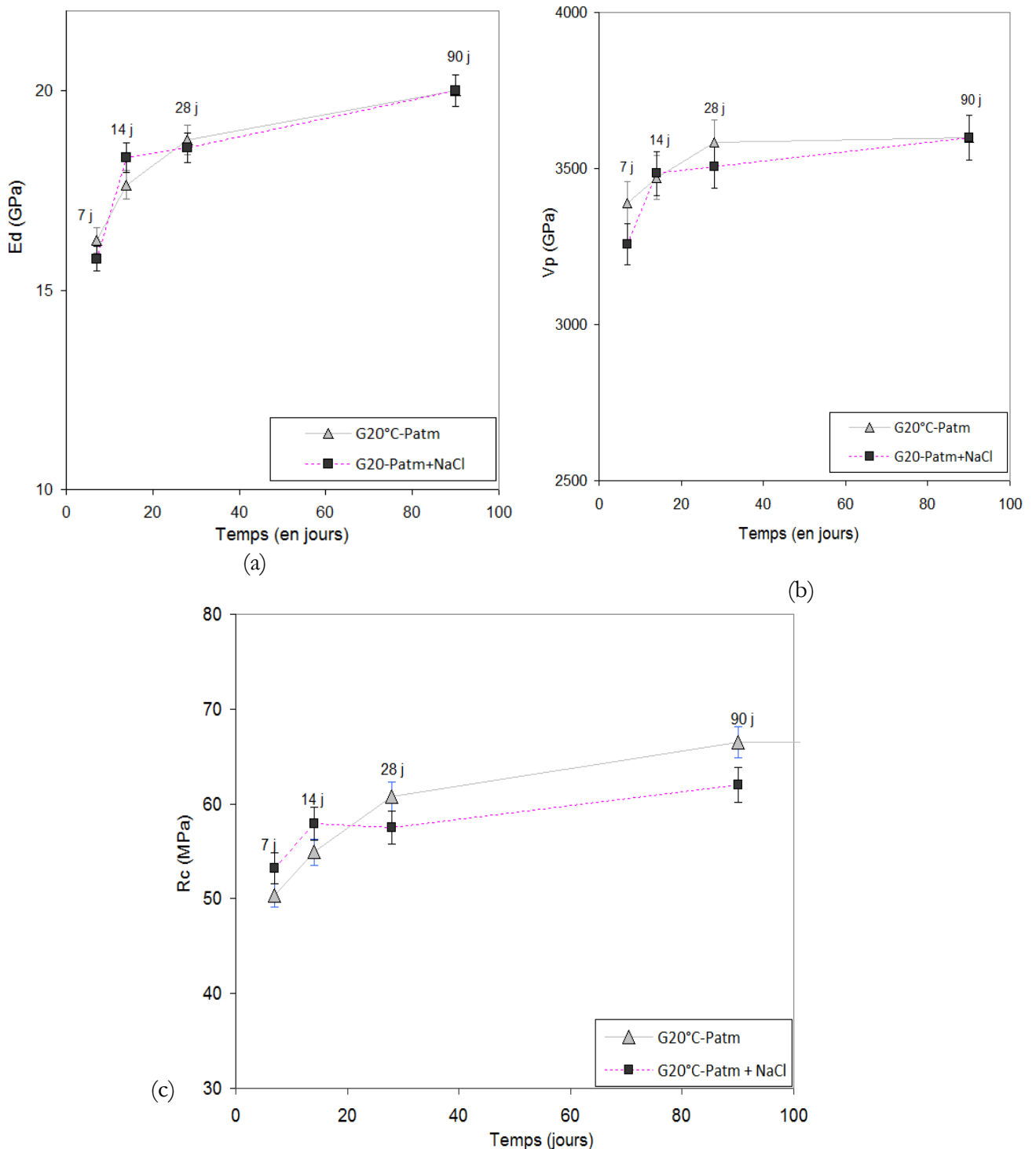


Figure IV-16 : Valeurs des modules dynamiques (a) des vitesses du son (b) et des résistances à la compression (c) en fonction du temps d'hydratation (jours) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C-Patm et 90°C-20MPa en présence ou non de NaCl

Tableau IV-13 : Valeurs des modules de Young pour les échantillons de classe G hydratés en présence de NaCl dans la solution environnante.

Echantillons	Module de Young
G20-Patm	21.20 MPa
G20-Patm + NaCl	20.29 MPa

La Figure IV-16a,b,c compare les valeurs des modules dynamiques (Figure IV-16a), des vitesses du son (Figure IV-16b) et des résistances à la compression (Figure IV-16c) du matériau de référence à celles des pâtes de ciments mis en contact avec du NaCl pendant leur hydratation. Il s'avère qu'à 20°C et à pression atmosphérique, il n'y a pas de différences notables sur les propriétés physiques et mécaniques entre le matériau de référence et la pâte ayant été hydratée en présence de NaCl dans la solution environnante. A noter cependant qu'à 28 jours et 90 jours une légère différence des valeurs de résistance à la compression est observable. En effet à 28 et 90 jours les valeurs de résistances à la compression diminuent lorsque la pâte de ciment a été hydratée en présence de NaCl. Ce résultat peut s'expliquer à 28 jours par une porosité totale de G20-NaCl légèrement supérieure à celle de G20-Patm (Figure IV-17)

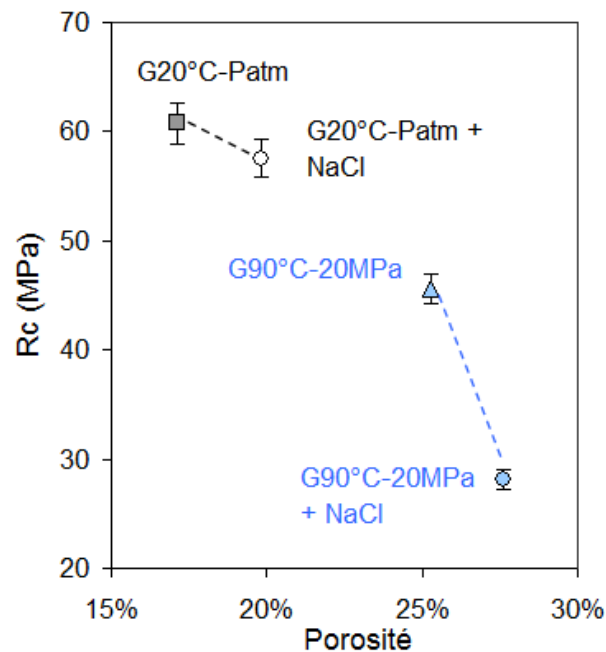


Figure IV-17 : Résistance à la compression en fonction de la porosité totale des pâtes de ciment de classe G hydratées à 20-Patm et 90-20MPa en présence ou non de NaCl

La Figure IV-18 présente les valeurs du module dynamique en fonction du temps d'hydratation des pâtes de ciment de classe G hydratées à 90°C sous une pression 20MPa avec ou sans présence de NaCl dans la solution environnante

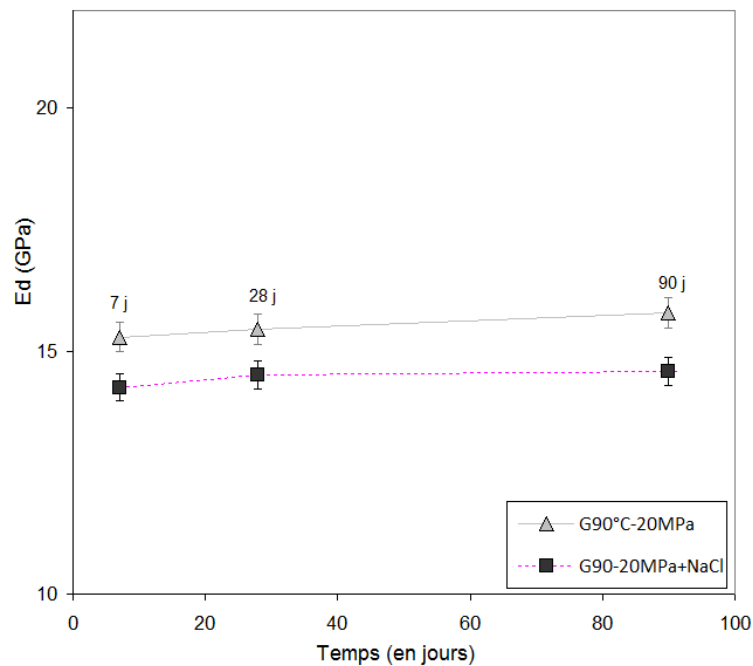


Figure IV-18 : Valeur du module dynamique en fonction du temps des pâtes de ciment de classe G hydratées à 90°C-20MPa en présence ou non de NaCl dans la solution environnante.

Tableau IV-14 : Résultats des valeurs de résistance à la compression (Rc) et du module de Young (E) pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 90°C-20MPa avec ou sans présence de NaCl dans la solution environnante.

	Rc (MPa)	E(GPa)
G90-20MPa	45.55	14.85
G90-20MPa + NaCl	19.53	9.00

En conclusion, l'effet de la présence de NaCl dans la solution environnante pour une pâte de ciment hydratée sous 90°C et sous une pression de 20MPa est différent de celui des pâtes de ciment hydratées à température ambiante et pression atmosphérique. En effet les propriétés physiques et mécaniques diminuent avec la présence de NaCl dans la solution environnante. Ces résultats sont confirmés par une augmentation de la porosité au mercure passant de 24% pour G90-20MPa à 28% pour G90-20MPa+ NaCl (ce qui traduit une diminution conséquente des propriétés physico-mécaniques) (Figure IV-17 et Figure IV-18).

2.5 Ciment de classe G allégé en bentonite

2.5.1 Evolution en fonction de la température d'hydratation

La Figure IV-19a,b,c présente l'évolution des valeurs du module dynamique, de la vitesse du son ainsi que la résistance à la compression en fonction du temps d'hydratation pour des pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C, 60°C et 90°C à pression atmosphérique. Les résultats du module de Young sont présentés dans le Tableau IV-15.

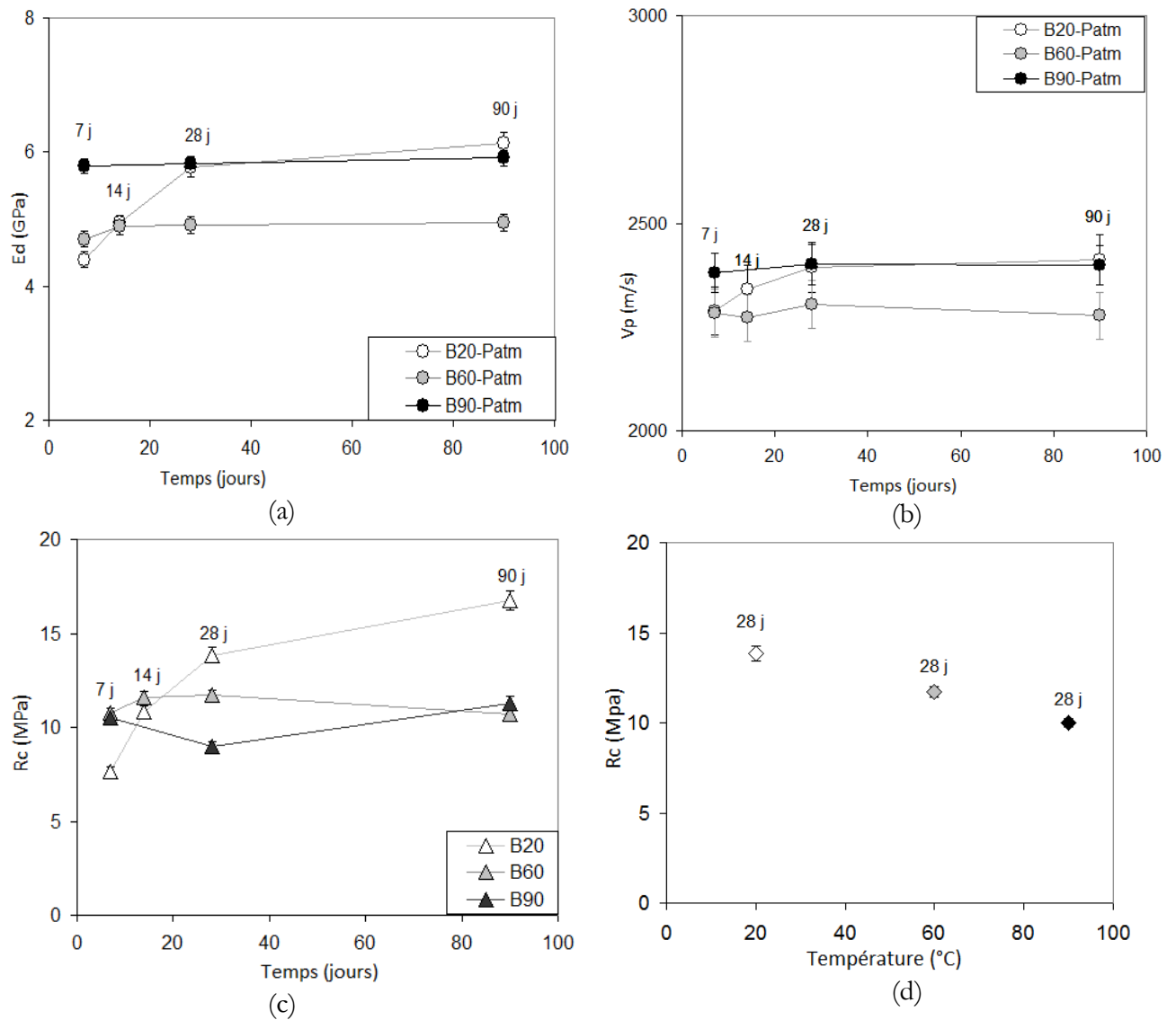


Figure IV-19 : Valeurs des modules d'élasticité dynamique, E_d (a) des vitesses du son, V_p (b) des résistances à la compression, R_c (c) des pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique et des résistances à la compression à 28 jours (d)

Tableau IV-15 : résultats des modules de Young pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique

	B20-Patm	B60-Patm	B90-Patm
7 jours	4,53	4,98	9,20
28 jours	7,81	4,81	6,01
90 jours	6,71	5,20	6,15

Des différences entre les pâtes de ciment durcies de classe G et allégées sont à noter et visibles sur la Figure IV-19a,b,c. Concernant les pâtes de ciment allégées, quel que soit la température d'hydratation appliquée, leurs propriétés physiques évoluent significativement avec le temps d'hydratation. Cependant cette augmentation est fortement ralentie par l'effet de la température. Ceci s'explique par le rôle accélérateur de prise au jeune âge de la température qui ralentit la

formation d'hydrates supplémentaires et qui diminue donc les propriétés physiques et mécaniques à moyen et long terme.

L'augmentation des valeurs des modules dynamiques entre 7 jours et 28 jours est de 23.92% pour les pâtes de ciment allégées B20°C-Patm (4.40 GPa à 7 jours et 5.78 GPa à 28 jours) et seulement de 4.28 % et de 0.52 % respectivement pour les pâtes allégées hydratées à 60°C (B60°C-Patm) et à 90°C (B90°C-Patm) (Figure IV-19a). Cette remarque est applicable aux données de vitesse du son également.

La principale différence entre les pâtes de ciment de classe G et les pâtes de ciment allégées réside sur le fait que les propriétés physiques (module dynamique et vitesse du son) des pâtes allégées hydratées à 90°C (5.79 GPa) sont plus importantes à 7 jours que celles hydratées à 60°C (4.70 GPa) et 20°C (4.40 GPa) à pression atmosphérique.

Cette tendance s'inverse à 28 jours et à 90 jours où les valeurs des propriétés physiques des pâtes de ciment hydratées à 20°C et pression atmosphérique, deviennent plus élevées que celles hydratées à 60°C et 90°C. En revanche, contrairement aux pâtes de ciment de classe G où les propriétés physiques diminuent avec l'augmentation de la température, les pâtes de ciment allégées B60°C-Patm, possèdent des propriétés physiques significativement plus faibles que celles hydratées à 20°C et 90°C. Ces tendances ne sont pas tout à fait en accord avec les résultats de résistance à la compression. En effet, ces dernières sont plus faibles à 28 jours et à 90 jours pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 90°C en comparaison avec celles hydratées à 60°C (11.7 MPa) et à 20°C (13.85 MPa) à pression atmosphérique.

L'évolution des modules de Young est également intéressante car les pâtes de ciment allégées hydratées à 60°C à 28 jours possèdent un module plus faible que celles hydratées à 20°C et 90°C (égale à 4.81 GPa à 60°C, 6 GPa à 90°C et environ 8 GPa à 20°C). Ces observations peuvent être expliquées grâce aux données microstructurales présentées dans le chapitre III. En effet, bien qu'il y ait une diminution des valeurs de porosité totale au mercure avec l'augmentation de la température, ces valeurs restent relativement proches entre elles (51.9% à 20°C, 52.62% à 60°C et 54.05% à 90°C). Ce qui, *a priori* affecterait peu les propriétés physiques mais d'avantage les propriétés mécaniques. A cela, s'ajoute une large distribution poreuse qui favorise la formation de macrospores sous températures affectant la structure et donc les propriétés mécaniques des pâtes de ciment allégées.

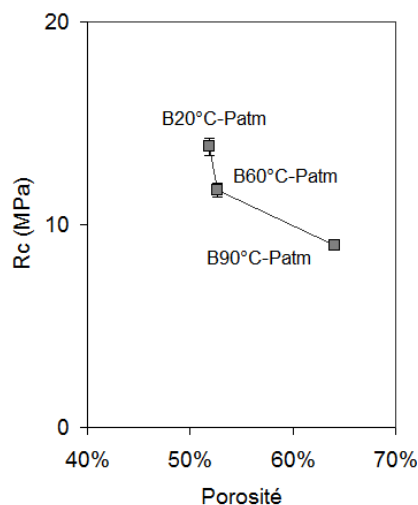


Figure IV-20 : Résistance à la compression en fonction de la porosité totale des pâtes de ciment allégée hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression atmosphérique

2.5.2 Evolution en fonction de la pression d'hydratation

La Figure IV-21a et Figure IV-21b présentent l'évolution du module dynamique, de la vitesse du son ainsi que la résistance à la compression en fonction du temps pour des pâtes de ciment hydratées sous pression. Les résultats du module de Young sont présentés dans le le Tableau IV-16.

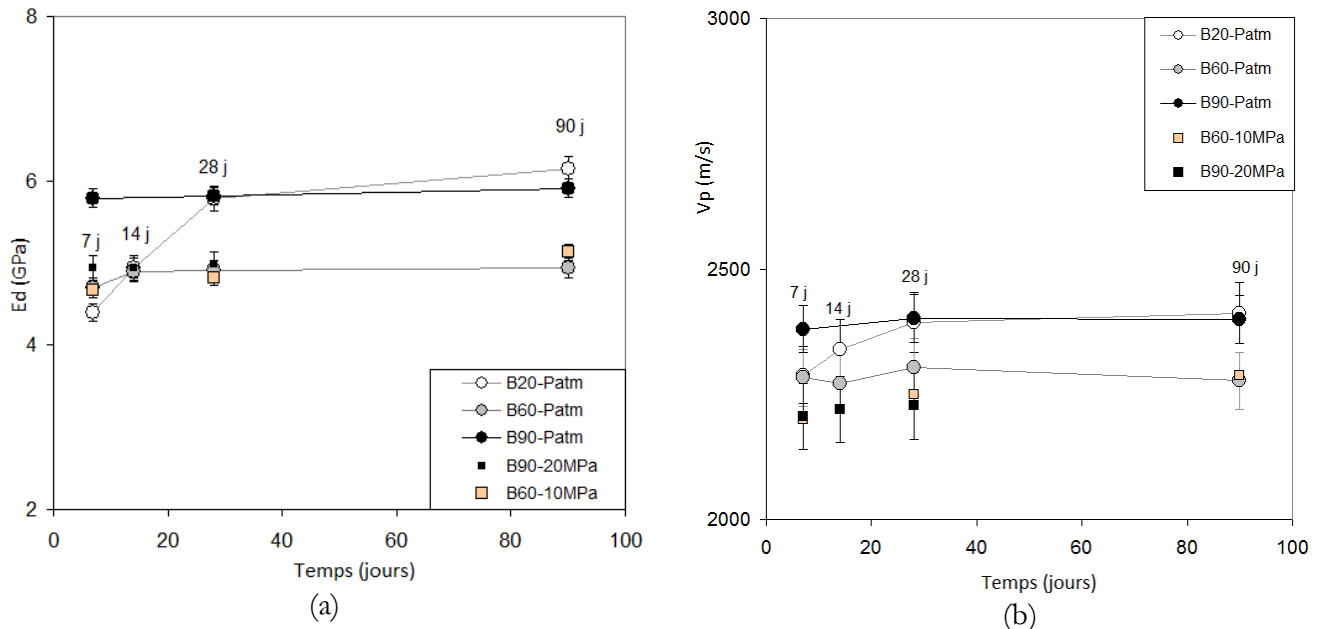


Figure IV-21 : Valeurs des modules dynamique (a) et des vitesses du son (b) en fonction du temps d'hydratation des pâtes de ciment allégées hydratées à 60°C et 90°C à pression atmosphérique et sous 10 MPa et 20MPa de pression.

Tableau IV-16 : Valeurs des résistances à la compression (R_c) et des modules de Young (E) des pâtes de ciment hydratées à 60°C sous 10MPa et 90°C sous 20MPa

	B60°C-10MPa	B90°C-20MPa
Rc 7 jours	nm	7.69
Rc 28 jours	9.80	9.1
Rc 90 jours	11.61	10.85
E 7 jours	4.38	4.50
E 28 jours	4.45	nm
E 90 jours	4.76	4.85

Il a été étudié dans le paragraphe 2.3.2 de ce présent chapitre, concernant les pâtes de ciment de classe G que la température combinée à la pression d'hydratation influençait peu les propriétés physiques et mécaniques sauf pour les pâtes de ciment hydratées à 90°C. Cela s'avère également applicable aux pâtes de ciment allégées hydratées sous température et pression élevées. En effet, pour des pâtes de ciment allégées hydratées à 60°C sous une pression de 10 MPa, il existe peu de différences significatives avec les pâtes de ciment allégées hydratées à pression atmosphérique. En revanche, à 90°C, la pression diminue les propriétés physiques (module dynamique et vitesse du son) d'environ 18%. Il en est de même pour les propriétés mécaniques (résistance à la compression et module de Young) qui diminuent de 5%. Ces résultats sont corrélables avec les données microstructurales. En effet, les distributions poreuses entre les pâtes de ciment allégées

hydratées à 60°C à pression atmosphérique et sous pression sont quasiment identiques. De plus elles possèdent des porosités totales très proches entre elles et environ égale à 52 % pour B60°C-Patm et 51% pour B60°C-10MPa.

Les pâtes de ciment hydratées à 90°C sous pression atmosphérique et sous 20MPa présentent quant à elles une différence au niveau de la distribution poreuse où la quantité de macrospores est plus importante pour les pâtes de ciment allégées hydratées sous une pression de 20MPa. La porosité totale en revanche est plus faible pour les pâtes de ciment hydratées sous pression et égale à 45% contre 54% pour celles hydratée à pression atmosphérique. Ceci explique une résistance à la compression plus élevée pour les pâtes de ciment hydratées sous pression à 90°C.

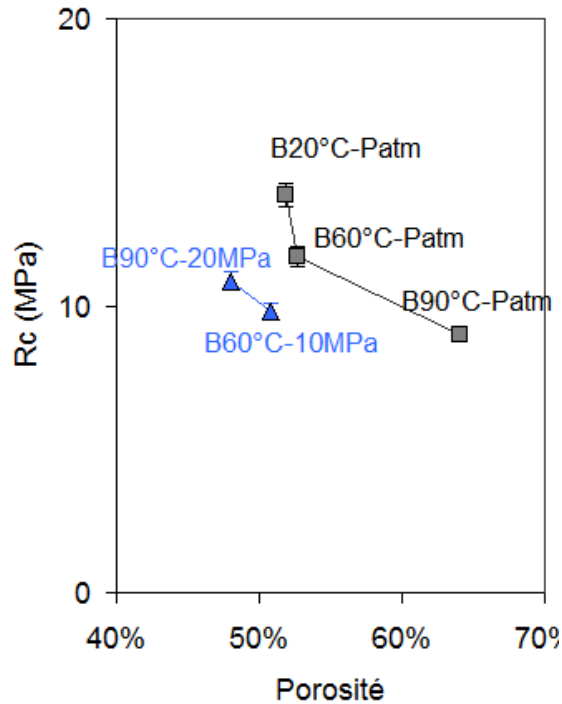


Figure IV-22 : Résistance à la compression en fonction de la porosité pour des pâtes de ciment allégées hydratées sous température et sous pression

2.5.3 Evolution en fonction de la présence de NaCl

La Figure IV-23a et Figure IV-23b présentent les valeurs du module dynamique (E_d) et de la résistance à la compression (R_c) en fonction du temps pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C sous pression atmosphérique avec ou sans présence de NaCl.

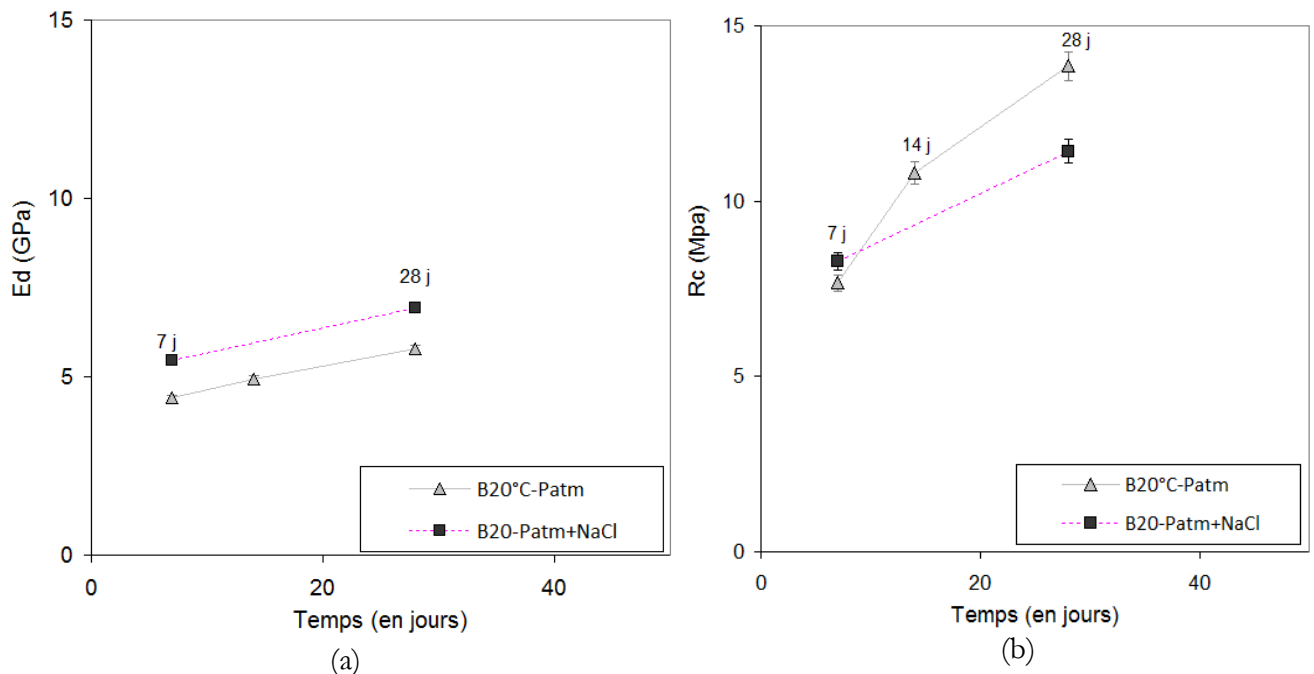


Figure IV-23 : Valeurs des modules dynamiques (a) et des résistances à la compression (b) en fonction du temps d'hydratation des pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C-Patm avec ou sans présence de NaCl dans la solution.

Ces figures montrent que la présence de NaCl dans la solution environnante augmente significativement les valeurs du module dynamiques en comparaison avec la pâte de ciment allégée de référence. En revanche, les résistances à la compression sont identiques à celles de la pâte de ciment allégée de référence jusqu'à 14 jours. A 28 jours, les résistances à la compression de la pâte de ciment de référence sont légèrement supérieures à celles hydratées en présence de NaCl. Ceci s'explique par une porosité au mercure légèrement plus élevée pour la pâte de ciment de référence et égale à 51.90% contre 48.06% pour la pâte de ciment hydratée à 20°C sous pression atmosphérique ayant été mise en contact avec le NaCl.

La Figure IV-24a et la Figure IV-24b présentent les valeurs du module dynamique (E_d) et de résistance à la compression (R_c) en fonction du temps pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 90°C sous 20MPa de pression avec ou sans présence de NaCl.

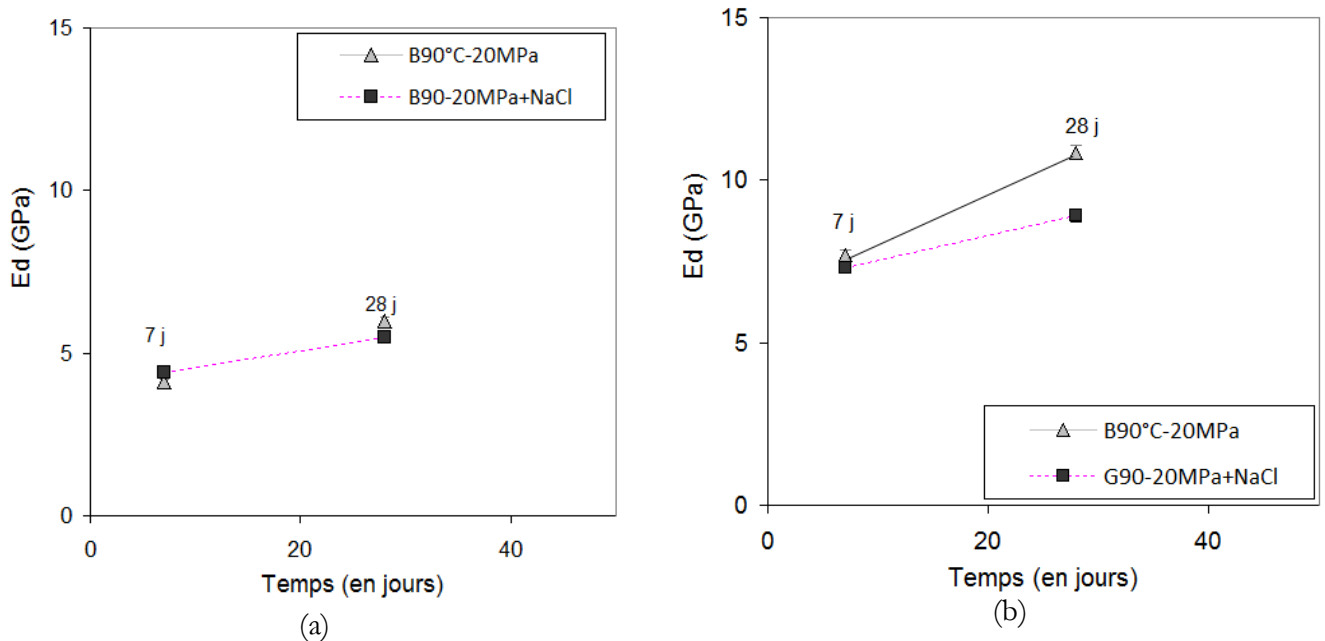


Figure IV-24 : Valeurs des modules dynamique (a) et des résistances à la compression (b) en fonction du temps d'hydratation des pâtes de ciment allégées hydratées à 90°C-20MPa avec ou sans présence de NaCl dans la solution.

L'effet du NaCl présent dans une solution où une pâte de ciment allégée est hydratée à 90°C sous 20MPa augmente les valeurs des modules dynamiques à 28 jours alors que la résistance à la compression reste sensiblement identique. Cette dernière remarque peut s'expliquer par des porosités au mercure sensiblement identique (48.08% pour B90-20MPa et 48.27% pour B90-20MPa

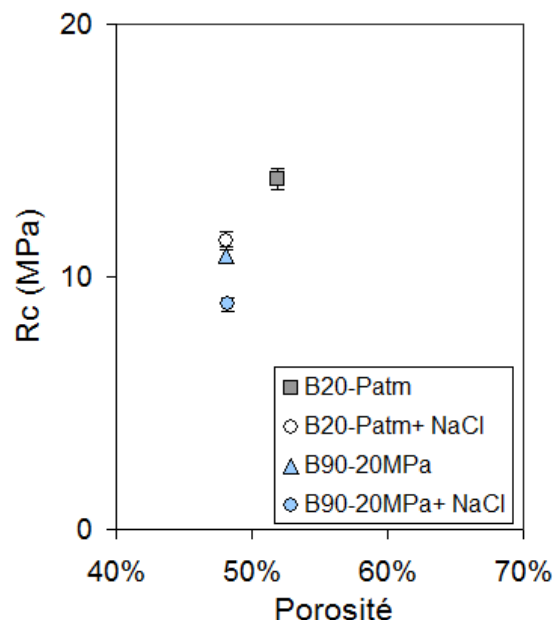


Figure IV-25 : Résistance à la compression en fonction de la porosité totale pour des pâtes de ciment allégées hydratées ou non en présence de NaCl

2.6 Conclusions intermédiaires

- Pâte de ciment de classe G

× Les propriétés physico-mécaniques diminuent avec l'augmentation de la température. Ceci est à mettre en parallèle avec l'augmentation de la porosité totale au mercure qui augmente avec la température.

× La pression a très peu d'influence sur les propriétés physico-mécaniques.

Les légères tendances issues des courbes physico-mécaniques suivent celles des résultats microstructuraux

× A 20°C, la présence de NaCl dans la solution environnante, n'a pas d'effet significatif sur les propriétés physico-mécaniques de la pâte de ciment. En revanche, à 90°C sous une pression de 20 MPa la présence de NaCl dans l'eau environnante engendre une diminution des propriétés physico-mécaniques. Les résultats sont également corrélables avec la microstructure

- Pâte de ciment allégée en bentonite

× La température joue un rôle d'accélération de prise et les résultats montrent que de 7 jours à 28 jours, les propriétés physiques et mécanique de la pâte de ciment allégée hydratée à 20°C sont plus faibles qu'à 90°C. Cette tendance s'inverse cependant dans le temps.

× La pression a peu d'influence à 60°C. En revanche à 90°C sous une pression de 20 MPa, la pression a tendance à diminuer les propriétés physico-mécaniques.

× A 20°C, la présence de NaCl a tendance à augmenter les propriétés physiques alors que les propriétés mécaniques diminuent à 28 jours). A 90°C-20MPa à 28 jours, les propriétés physiques augmentent en présence de NaCl alors qu'il n'existe pas de différence sur les propriétés mécaniques.

2.7 Evolution de la résistance à la compression en fonction du temps d'hydratation

Le nombre d'essais réalisés ainsi que le nombre de résultats obtenus est suffisant pour pouvoir les comparer à des relations théoriques et permettre de proposer des relations empiriques à valider et, qui de ce fait, pourront être utilisées dans le cas de chantier où les données expérimentales ne seront pas aussi abondantes.

La résistance et la déformabilité des pâtes de ciment sont des propriétés particulièrement intéressantes à connaître pour la conception et l'exécution de puits destinés à des installations géothermiques. Néanmoins, pour de tels aménagements, nous avons vu que les conditions environnementales liées entre autre à la pression et à la température peuvent affecter les conditions d'hydratation et de prise des ciments et modifier leurs propriétés de résistance et de déformabilité. Par ailleurs, l'évolution dans le temps de ces propriétés est un problème important permettant d'optimiser les constructions.

L'Eurocode 2 [NF EN 1992-1-1, 2005] (utilisé généralement pour le calcul des bétons), sans définir de contexte environnemental précis, propose une relation liant d'une part la résistance à la compression simple d'une pâte de ciment et d'autre part le temps :

$$R_{c,t} = R_{c,28} \times \beta = r_{c,28} \times \exp \left[s_{28} \times \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t}} \right) \right] \quad (4.1)$$

Avec :

t le temps de durcissement au temps d'hydratation souhaité ;

$R_{c,t}$ la résistance en compression simple après t jours ;

$R_{c,28}$ la résistance en compression simple après 28 jours ;

s_{28} un paramètre empirique utilisé pour prédire la résistance à la compression des résultats à 28 jours. Pour le béton, les valeurs de s_{28} dépendent du type de ciment et varie entre 0,20 et 0,38

L'application sans interrogation préalable de cette relation au cas des pâtes de ciment utilisées dans un puits et ayant été hydratées sous des conditions environnementales variables peut présenter certaines incertitudes. L'ensemble des données expérimentales acquises et présentées dans la partie précédente doit permettre de discuter du domaine d'application de la relation proposée par l'eurocode 2 [NF EN 1992-1-1, 2005] et le cas échéant de proposer puis valider des relations qui viendraient compléter celle fournie par l'eurocode2.

2.7.1 Prévision de la résistance mécanique pour des pâtes de ciment de classe G

La Figure IV-26a présente la comparaison entre les valeurs expérimentales mesurées sur la pâte de ciment de classe G de référence (hydratée à 20°C sous pression atmosphérique) et les valeurs calculées au moyen de la relation de l'eurocode 2 à partir des mesures de résistance à la compression réalisées à 28 jours. La relation proposée par l'eurocode 2 suit convenablement l'évolution indiquée par les mesures expérimentales entre 7 jours et 90 jours. De plus les valeurs

calculées par l'eurocode 2 à 7 jours et 90 jours sont très proches de celles mesurées. En revanche, toujours dans les mêmes conditions, l'évolution entre 90 jours et 1 an pour la relation issue de l'eurocode 2 suit une augmentation d'environ 4 % alors que les résultats expérimentaux montrent une croissance inférieure à 1%. Au-delà de 90 jours, la relation de l'eurocode 2 fournit des valeurs toujours plus importantes qui ne sont pas bornées. Ayant étudié la résistance à la compression pour les éprouvettes d'âge supérieur ou égale à 7 jours (âge représentatif des mesures réalisées sur le chantier), une autre relation est donc proposée. Cette relation utilise de manière conventionnelle les valeurs de résistance mesurées à 7 et 90 jours :

$$R_c(t) = R_{c_i} + (R_{c_f} - R_{c_i}) \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}) \quad (4.2)$$

Avec

R_{c_i} , la résistance à la compression mesurée à 7 jours

R_{c_f} , la résistance à la compression finale prise à 90 jours

α constante égale à 25

Cette relation est issue des éprouvettes conservées jusqu'à un an

La formulation choisie dans l'équation 4.2 suppose implicitement que la résistance initiale est égale à la résistance à 7 jours et que la résistance finale est égale à la résistance à 90 jours. De telles hypothèses conduisent effectivement à des erreurs mais permettent de corriger quelques inconvénients de la relation de l'eurocode 2. Ces deux relations sont comparables, la Figure IV-26b, montre que les deux coefficients de corrélation sont bons (celui de la courbe issue de l'équation (4.2) est égal à 0.99 et est légèrement plus élevé que celui issu de l'eurocode 2 (4.1) égal à 0.97).

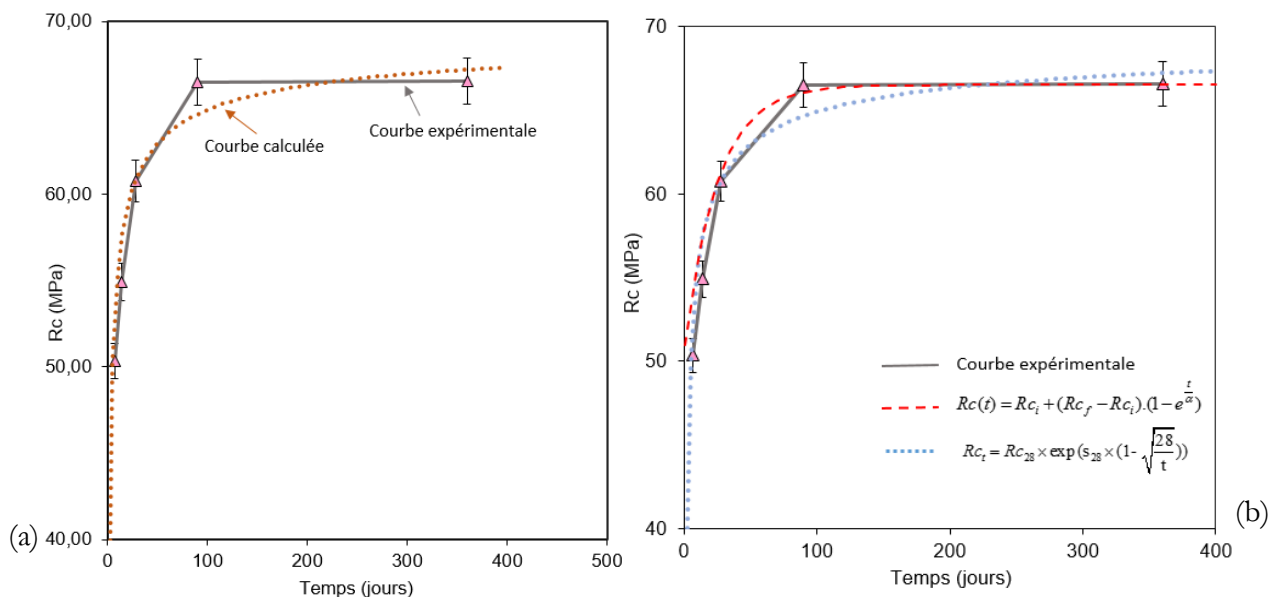


Figure IV-26 : a) Valeurs de résistance à la compression en fonction du temps d'hydratation pour la pâte de ciment de classe G de référence (courbe grise). La courbe en pointillée orange présente la courbe issue de la relation de l'eurocode 2 (4.1). b) résistance à la compression en fonction du temps d'hydratation (jours) de la pâte de ciment de classe G de référence. La courbe en pointillée bleue matérialise les valeurs issue de la relation de l'eurocode 2 (4.1) et celle en tiret rouge la courbe issue de la relation (4.2)

La Figure IV-27 présente les résultats des résistances à la compression en fonction du temps d'hydratation pour les pâtes de ciment hydratées à 20°C, 60°C et 90°C. Les courbes en bleus correspondent à la relation (4.1) et en rouge à la relation (4.2). Les données de s_{28} et les coefficients de corrélation des deux courbes entre les données mesurées et calculées sont présentés dans le Tableau IV-17.

Tableau IV-17 : Valeurs du coefficient S_{28} de la relation issue de l'eurocode 2 pour les pâtes de ciment de classe G hydratée à 20°C, 60°C et 90°C sous pression d'atmosphérique. Les coefficients de corrélation issue des deux relations en fonction des données expérimentales sont également présentés.

Echantillons	$Rc_t = Rc_{28} \times \exp \left[s_{28} \times \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t}} \right) \right]$		$Rc(t) = Rc_i + (Rc_f - Rc_i) \cdot (1 - e^{-\alpha t})$
	S_{28}	R^2	R^2
G20-Patm	0.18	0.97	0.99
G60-Patm	0.22	0.98	0.99
G90-Patm	0.37	0.96	0.99

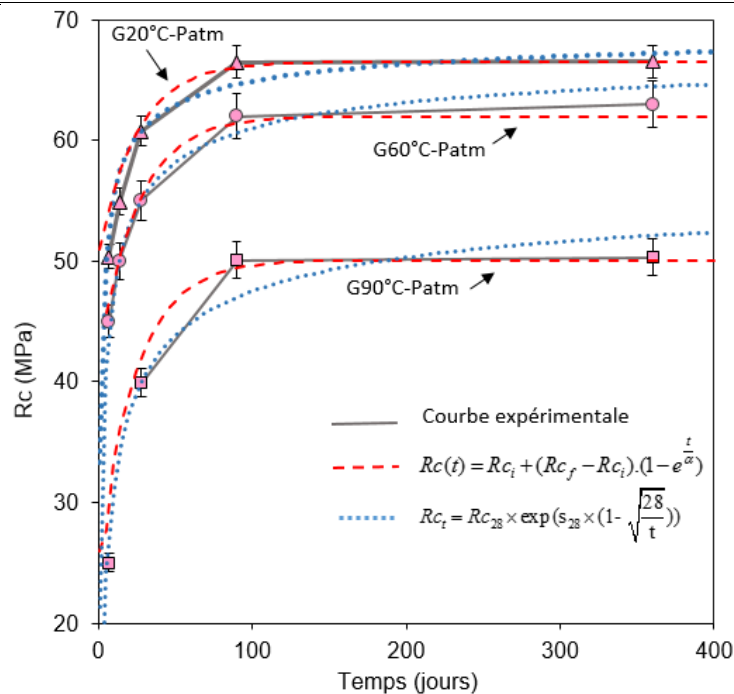


Figure IV-27 : Valeurs des résistances à la compression en fonction du temps d'hydratation pour les pâtes de ciment de classe G hydratées à 20°C, 60°C et 90°C à pression atmosphérique. Les modèles issus des relations (4.1) et (4.2) sont également présentés dans cette figure.

Pour une utilisation optimale de la relation issue de l'eurocode 2 (4.1), il est nécessaire de connaître les valeurs de s_{28} et la valeur de la résistance à 28 jours. Pour les échantillons hydratés sous pression, des mesures ont pu être réalisées seulement à 28 jours et 90 jours (du fait du nombre limité d'échantillons). L'eurocode 2 peut être utilisé pour connaître les valeurs à 7 jours à condition que deux mesures au minimum soient réalisées sur la pâte de ciment afin de trouver la valeur s_{28} optimale pour une pâte hydratée sous pression. Le Tableau IV-18 présente les différentes valeurs s_{28} obtenues ainsi que les coefficients de corrélation déterminés par comparaison avec la relation issue de l'eurocode 2 (4.1) et celle proposée par la relation (4.2) pour les pâtes de ciment hydratées 20°C-Patm en présence de NaCl.

Tableau IV-18 : Valeurs du coefficient S_{28} de la relation issue de l'eurocode 2 pour les pâtes de ciment de classe G hydratée à 20°C sous pression d'atmosphérique en présence de NaCl. Les coefficients de corrélation issue des deux relations en fonction des données expérimentales sont également présentés.

	$Rc_t = Rc_{28} \times \exp \left[s_{28} \times \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t}} \right) \right]$		$Rc(t) = Rc_i + (Rc_f - Rc_i) \cdot (1 - e^{-\alpha t})$
Echantillons	S_{28}	R^2	R^2
G20-Patm + NaCl	0.4	0.71	0.68

Les résultats obtenus montrent que ces relations s'appliquent donc mal aux pâtes de ciment ayant été hydratées en présence d'une solution saline. En effet, comme il s'agit d'une altération chimique, la résistance à la compression n'évolue pas nécessairement de façon homogène avec le temps et plusieurs paramètres entrent en jeu dans l'état d'évolution. Ces deux relations sont donc difficilement applicables dans ce cas et plus généralement, pour les pâtes de ciment ayant subies une attaque chimique externe.

2.7.2 Relations basées sur l'évolution de la résistance mécanique appliquées aux pâtes de ciment allégées

La Figure IV-28 présente la courbe expérimentale (issue des résultats de résistance à la compression) et les courbes calculées à partir de la relation de l'eurocode 2 (4.1) et de la relation (4.2) en fonction du temps d'hydratation pour la pâte de ciment allégée de référence (hydratée à 20°C et pression atmosphérique). La courbe déduite de l'eurocode 2 est plus proche des données expérimentales. En effet, l'évolution des résistances à la compression tend vers l'infini car la pâte de ciment allégée, à cause de son rapport très E/C élevé, continuera à s'hydrater sans interruption du réseau capillaire. Une solution serait de prendre une valeur de Rc_f égale à 180 jours, mais cela pourrait fausser les résultats à long terme. C'est pour cette raison que la relation de l'eurocode 2 est tout à fait applicable et préférée à la relation 4.2.

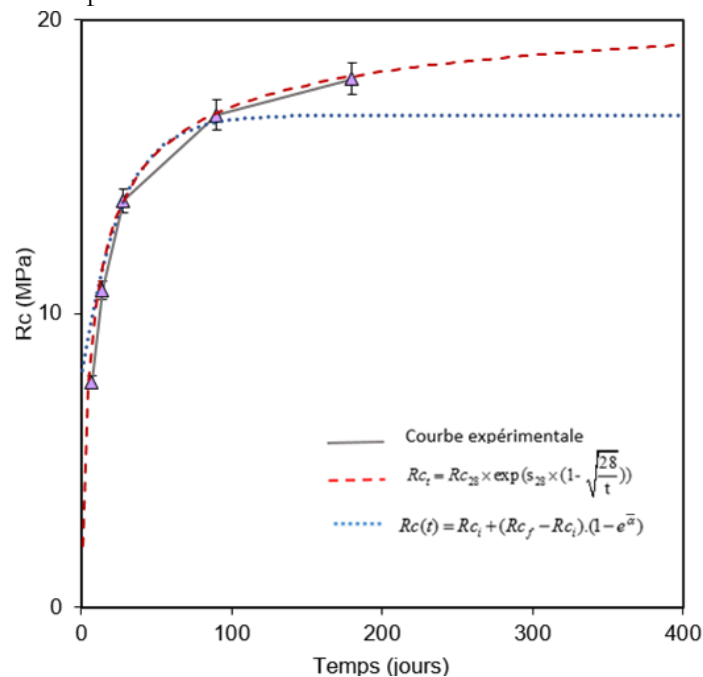


Figure IV-28 : Relation issue de l'eurocode 2 et 4.2 appliquées aux résultats de la pâte de ciment allégée de référence (20°C-Patm)

La Figure IV-29 présente les différentes valeurs des résistances à la compression pour trois températures d'hydratation de la pâte de ciment allégée en fonction du temps d'hydratation. Les courbes issues de la relation de l'eurocode 2 et de la relation (4.2) sont également présentées dans cette figure. Il a été étudié dans ce présent chapitre que sous une température d'hydratation comprise entre 60°C et 90°C l'évolution dans le temps des propriétés mécaniques est ralenti. Les deux relations proposées sont donc toutes deux appropriées. En revanche des mesures ont été réalisées seulement jusqu'à 90 jours donc l'allure de la courbe expérimentale peut légèrement changer. Néanmoins l'augmentation de la résistance à la compression entre 28 et 90 jours étant inférieure à 3% les données présentées sont acceptables.

Le tableau 20 donne les valeurs de s_{28} et du coefficient de corrélation pour les deux équations utilisées.

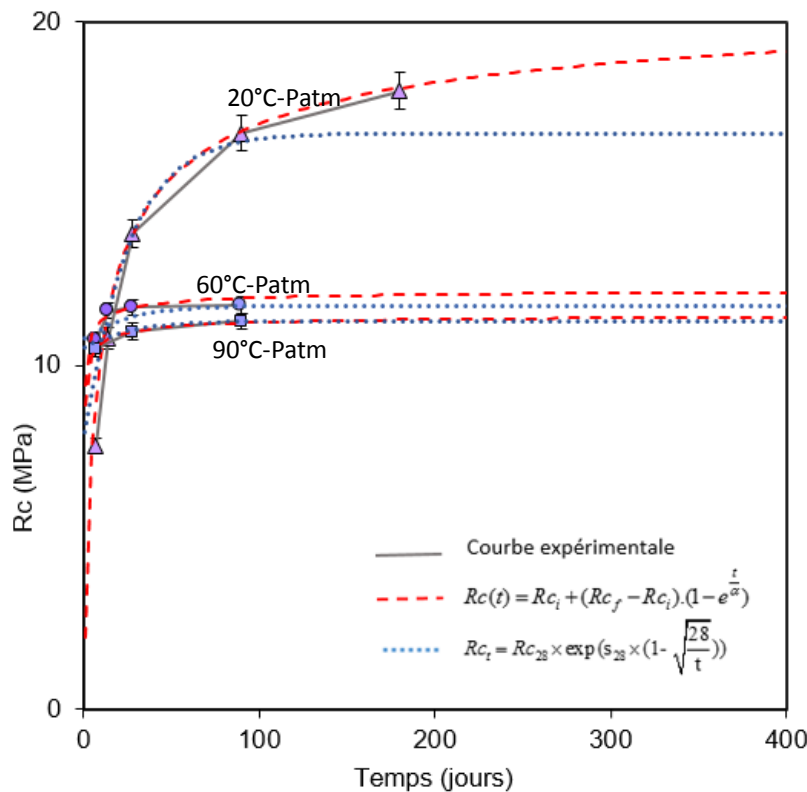


Figure IV-29 : Valeurs des résistances à la compression en fonction du temps d'hydratation pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C, 60°C et 90°C à pression atmosphérique. Les modèles issus des relations (4.1) et (4.2) sont également présentés dans cette figure.

Tableau IV-19 : Valeurs du coefficient S_{28} de la relation issue de l'eurocode 2 pour les pâtes de ciment allégées hydratées à 20°C, 60°C et 90°C sous pression d'atmosphérique. Les coefficients de corrélation issue des deux relations en fonction des données expérimentales sont également présentés.

Echantillons	$Rc_t = Rc_{28} \times \exp \left[s_{28} \times \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t}} \right) \right]$		$Rc(t) = Rc_i + (Rc_f - Rc_i) \cdot (1 - e^{-\alpha t})$
	S_{28}	R^2	R^2
B20-Patm	0.44	0.99	0.97
B60-Patm	0.05	0.83	0.63
B90-Patm	0.05	0.94	0.99

Les deux équations peuvent être utilisées pour connaître à long terme la résistance à la compression des pâtes de ciment de classe G et des pâtes de ciment allégées. Toutes deux,

possèdent des avantages et des inconvénients. La relation de l'eurocode 2 par exemple, n'est applicable que si la résistance à la compression et la valeur s_{28} sont connues. La relation proposée dans le cadre de cette thèse (4.2), est quant à elle applicable si les résistances à la compression à 7 jours et 90 jours sont connues. Cependant, il est possible d'utiliser l'eurocode 2 pour connaître une résistance à la compression à 7 jours d'une pâte de ciment géothermique, pour ensuite l'incorporer dans la relation (4.2). Les deux relations donnent de bons coefficients de corrélation et sont donc toutes deux applicables. Ainsi, pour les échantillons B60-10MPa et B90-20MPa réalisés, ne connaissant que les résistances à la compression à 7 jours, il est possible d'utiliser la relation donnée par l'eurocode 2 pour calculer les résistances à la compression au temps souhaité.

2.7.3 Applications des relations sur les éprouvettes provenant du chantier.

Les relations présentées dans les paragraphes 2.7 et 2.8 de ce présent chapitre ont été appliquées aux éprouvettes gâchées sur le chantier. La courbe issue de la relation de l'eurocode 2 et la courbe issue de la relation 4.2 ainsi que les courbes expérimentales mesurées sur les différentes éprouvettes de pâte de ciment provenant du chantier sont présentées dans la Figure IV-30.

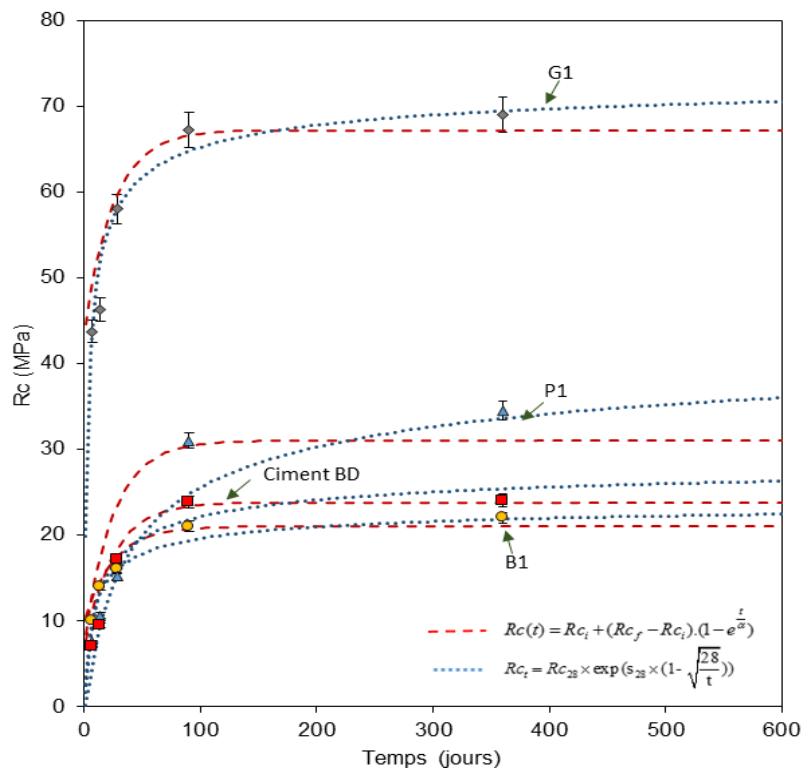


Figure IV-30 : Valeurs des résistances à la compression en fonction du temps d'hydratation pour les pâtes de ciment issues du chantier. Les modèles issus des relations (4.1) et (4.2) sont également présentés dans cette figure.

Les valeurs calculées au moyen de la relation de l'eurocode 2 sont applicables aux pâtes de ciment issues du chantier et les coefficients de corrélation calculés et présentés dans le Tableau IV-20 sont tout à fait corrects.

Tableau IV-20 : Valeurs du coefficient S_{28} de la relation issue de l'eurocode 2 et des coefficients de corrélations pour les pâtes de ciment échantillonnées sur le chantier

Type de ciment	S_{28}	R^2
G1	0.22	0.97
P1	1.1	0.95
B1	0.43	0.98
Ciment BD	0.55	0.96

2.8 Relations reliant le module de Young, la porosité totale, le module dynamique, la vitesse du son et la résistance à la compression des pâtes de ciment durcies issues d'un puits géothermique

Les résultats issus présentés dans les paragraphes 2.1 et 2.2 de ce présent chapitre, ont montré que les valeurs de vitesse du son et du module dynamique augmentent avec le temps d'hydratation. Ces résultats sont typiques des pâtes de ciments et rejoignent ceux de la bibliographie. Des tendances similaires dans la relation entre le module dynamique, la vitesse du son et la résistance en compression en fonction du temps sont également observées pour chaque pâte de ciment testée dans cette étude quelque soit les conditions environnementales appliquées. Par conséquent, dans ce paragraphe les différentes relations reliant les propriétés physiques et mécaniques entre elles sont réalisées indépendamment du temps d'hydratation. Le Tableau IV-21 présente la notation utilisée dans la suite du paragraphe.

Tableau IV-21 : Densité et notation utilise pour les pâtes de ciment étudiées

Type de ciment	Notation	Densité
Class G (1 ^{ère} cimentation)	G1	1.85
Class G (2 ^{ème} cementation)	G2	1.88
Class G (3 ^{ème} cementation)	G3	1.90
Allégé (1 ^{ère} cimentation)	B1	1.58
Allégé (3 ^{ème} cementation)	B3	1.62
Pouzolannique (1 ^{ère} cimentation)	P1	1.65
Basse densité	S	1.20
Classe G laboratoire	G-lab	1.98
Pâte de ciment allégée laboratoire	B-lab	1.55

2.8.1 Relations reliant le module d'élasticité et la vitesse du son à la résistance à la compression

Il est difficile sur le chantier, de prélever des échantillons *in situ* surtout pendant l'exploitation du puits. Nous avons vu dans le chapitre I que des contrôles réguliers utilisant des mesures non destructives sont généralement employés notamment pour étudier l'état du ciment en place. C'est pour cette raison qu'il est intéressant de tenter de corrélérer les résultats issus des méthodes non destructives et destructives entre eux afin de proposer des relations empiriques directement applicables sur le chantier.

La Figure IV-31a et la Figure IV-31b présentent les données de résistance à la compression en fonction des modules dynamiques (Figure IV-31a) et des vitesses du son (Figure IV-31b) pour les pâtes de ciment issues du chantier ainsi que celles issues du laboratoire. Les tendances issues de lois puissances montrent que :

$$R_c = 1.5Ed^{1.4} \quad (4.3)$$

R_c la résistance à la compression en MPa [D]

Ed le module dynamique en GPa [ND]

$$R_c = 10^{-14}V_p^{4.29} \quad (4.4)$$

R_c la résistance à la compression en MPa [D]

V_p la vitesse du son en m/s [ND]

(La relation 4.4 peut également s'écrire de la façon suivante $R_c = 0.27(V_p \cdot 10^3)^{4.29}$ avec V_p en km/s)

Les coefficients de corrélation sont très bons et égales à 0.97 pour la relation (4.3) et 0.94 pour la relation (4.4)

La Figure IV-32a et la Figure IV-32b présentent les modules de Young en fonction des modules dynamiques (Figure IV-32a) et des vitesses du son (Figure IV-32b) pour les pâtes de ciment issues du chantier et ainsi que celles issues du laboratoire. Les tendances issues de lois puissances montrent que :

$$E = 2^{-10}V_p^{3.13} \quad (4.5)$$

V_p , la vitesse du son en m/s [ND]

E , le module de Young en GPa [D]

(La relation 4.5 peut également s'écrire de la façon suivante $E = 0.37(V_p \cdot 10^3)^{3.13}$ avec V_p en km/s)

$$E = 0.93Ed^{1.03} \quad (4.6)$$

Ed , le module dynamique en GPa [ND]

E le module de Young en GPa [D]

Les coefficients de corrélation sont également très bons et égales à 0.97 pour la relation (4.5) et 0.96 pour la relation (4.6)

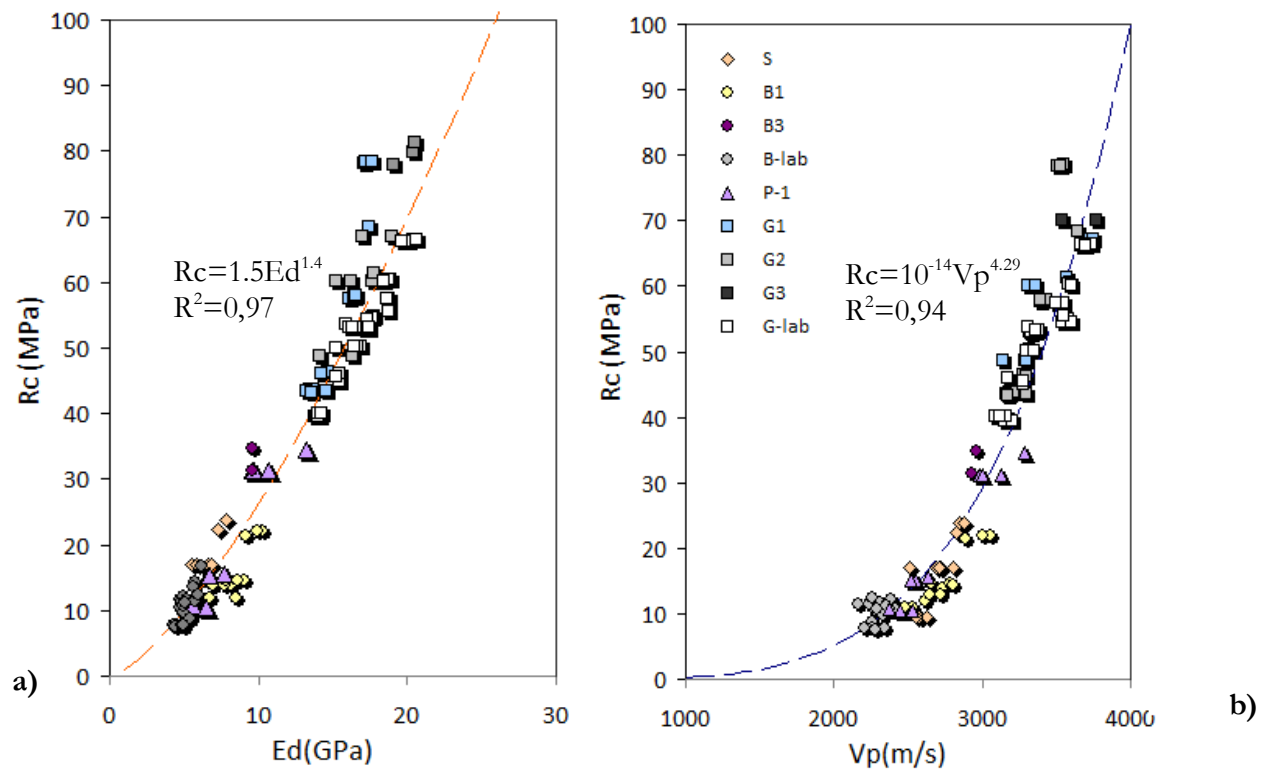


Figure IV-31 : Résistance à la compression en fonction du module dynamique (a) et de la vitesse du son (b) pour les différentes pâtes de ciment issues du chantier et du laboratoire.

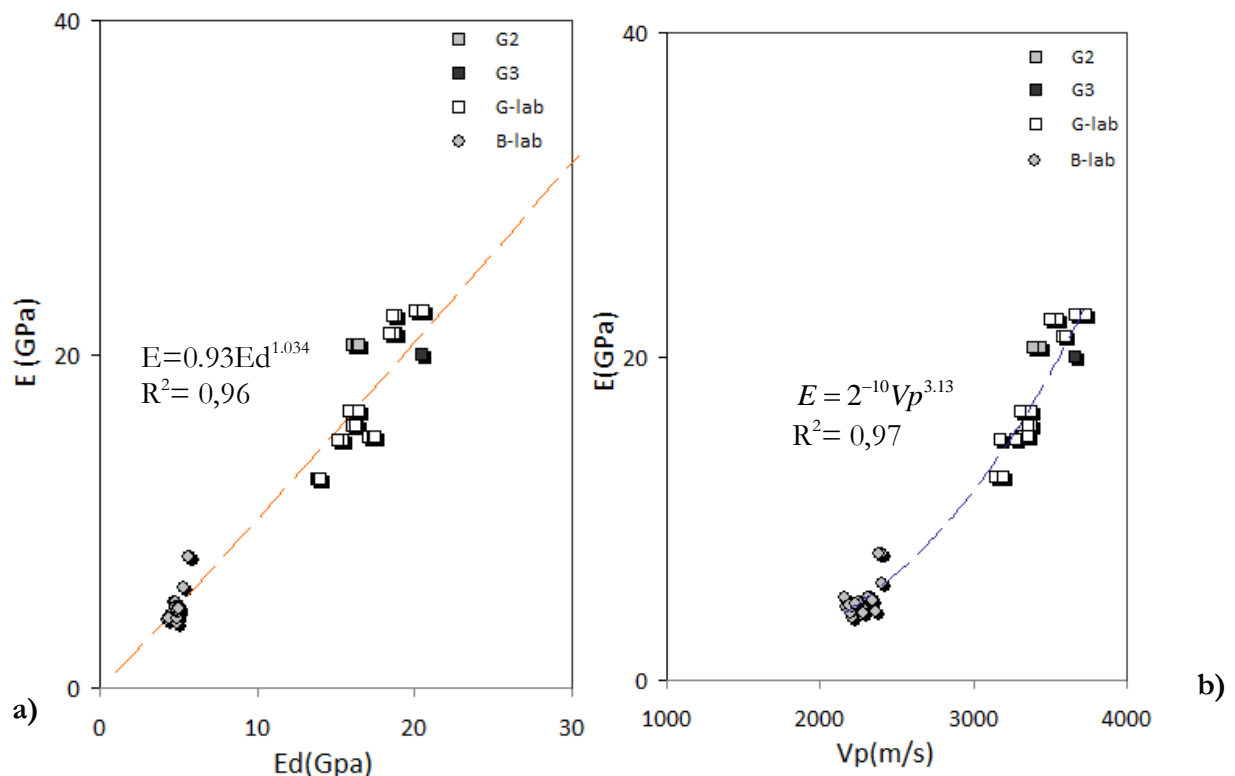


Figure IV-32 : Module de Young en fonction du module dynamique (a) et de la vitesse du son (b) pour les différentes pâtes de ciment issues du chantier et du laboratoire.

Les résultats entre la vitesse du son, le module dynamique et le module de Young et la résistance à la compression montrent d'excellentes corrélations et les tendances sont très bonnes (entre 0.95 et 0.98). En revanche si les tendances de chaque pâte de ciment sont étudiées séparément, il est

possible de remarquer que les tendances pour les pâtes de ciment allégées par exemple sont différentes. En effet, bien que la tendance générale soit à l'augmentation, il n'y a pas de corrélation évidente entre les résultats de résistance à la compression et ceux de la vitesse du son pour les pâtes de ciment allégées (Figure IV-33b). Cependant, lorsque ces résultats sont complétés par les données correspondantes aux autres pâtes de ciment étudiées, ils s'insèrent dans la tendance générale. Ceci signifie qu'une limite existe pour des valeurs de vitesse du son inférieur à 2300 m/s tendant vers zéro, les résultats de résistance à la compression tendent vers zéro.

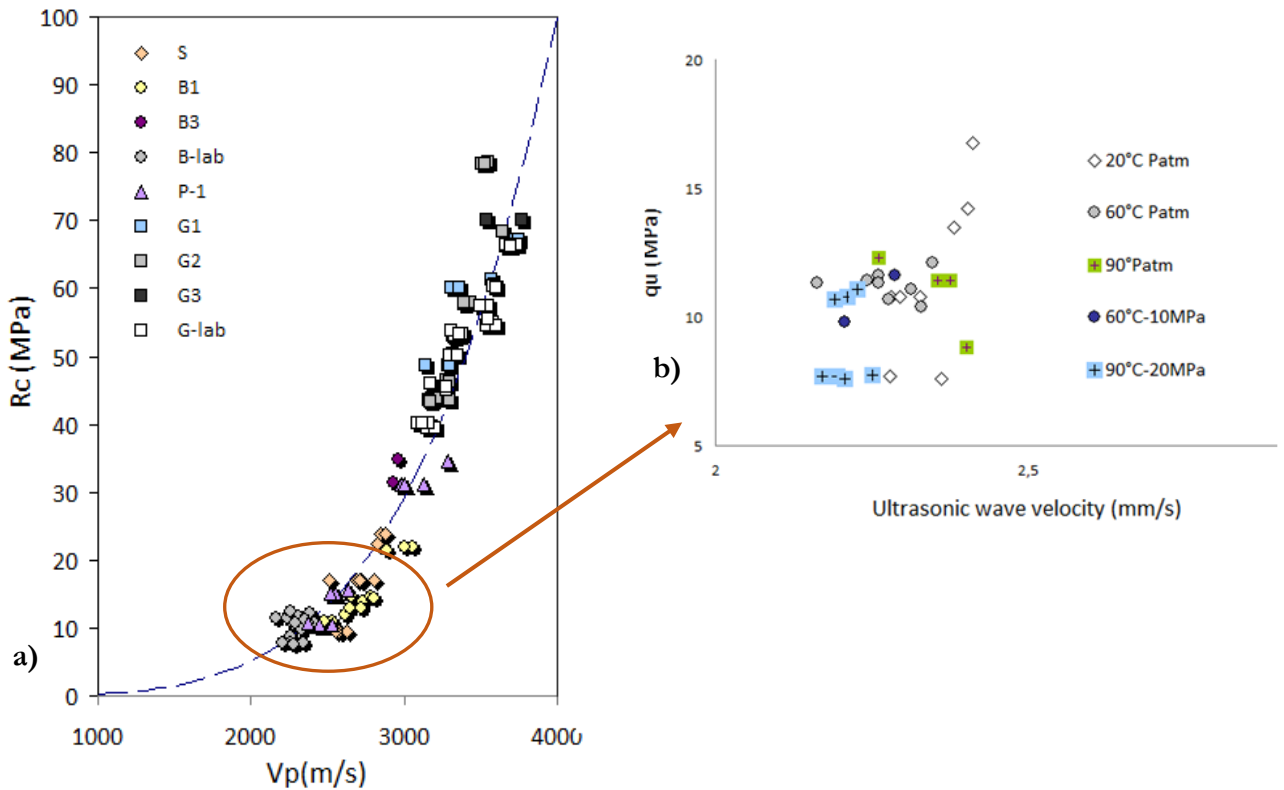


Figure IV-33 : Vitesse du son en fonction de la résistance mécanique pour toutes les pâtes utilisées dans un puits géothermique (a) zoom sur les résultats des pâtes de ciment allégées (b)

La Figure IV-34 présente les valeurs de résistance à la compression en fonction de la densité de chaque pâte de ciment, quel que soit la température, la pression appliquées, la présence de NaCl ou encore le temps d'hydratation pour des pâtes de ciment issues du chantier et du laboratoire.

Il est possible de remarquer qu'une tendance issue d'une loi puissance peut être appliquée et montre que :

$$Rc = 0.47\rho^{7.08} \quad (4.7)$$

Rc , la résistance à la compression en MPa [D]
 ρ , la densité de la pâte de ciment [ND]

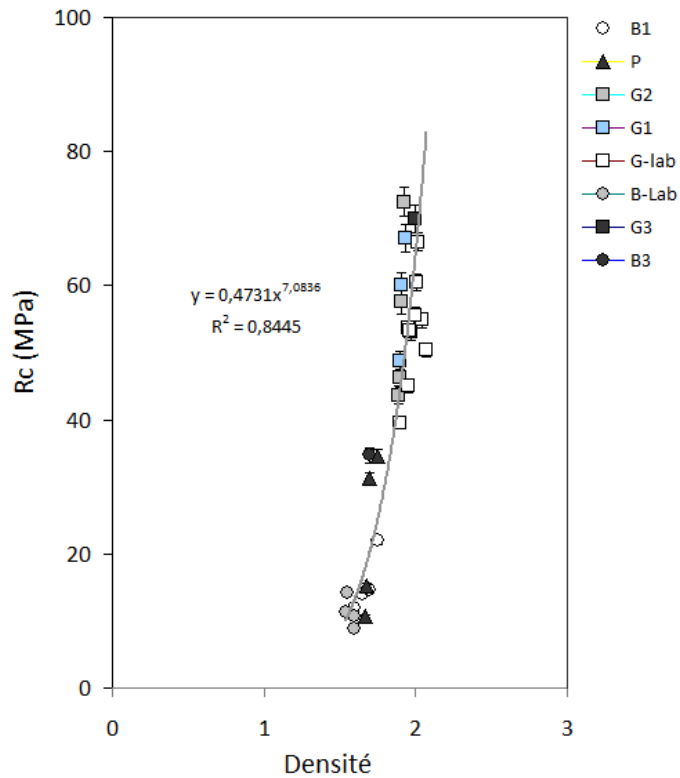


Figure IV-34 : Résistance à la compression en fonction de la densité pour toutes les pâtes de ciment issues du chantier et préparées en laboratoire

2.8.2 Relations reliant la porosité au mercure au module dynamique, à la vitesse du son et à la résistance à la compression

La Figure IV-35a et la figure IV-35b présentent les moyennes des porosités au mercure mesurées en fonction des vitesses du son et des modules dynamiques. La tendance issue d'une loi linéaire est donnée par la relation :

$$\phi = -2.7Ed + 66.4 \quad (4.8)$$

ϕ , la porosité au mercure (%) [D]
 Ed , le module dynamique (GPa) [ND]

Ou
$$\phi = -0.03Vp + 119.4 \quad (4.9)$$

Vp , la vitesse du son (m.s) [ND]

La Figure IV-36 présente la résistance à la compression en fonction de la porosité au mercure. La tendance issue d'une loi linéaire montre que :

$$Rc = -1.4\phi + 80.9 \quad (4.10)$$

Rc , la résistance à la compression en MPa [D]
 ϕ , la porosité au mercure (%) [D]

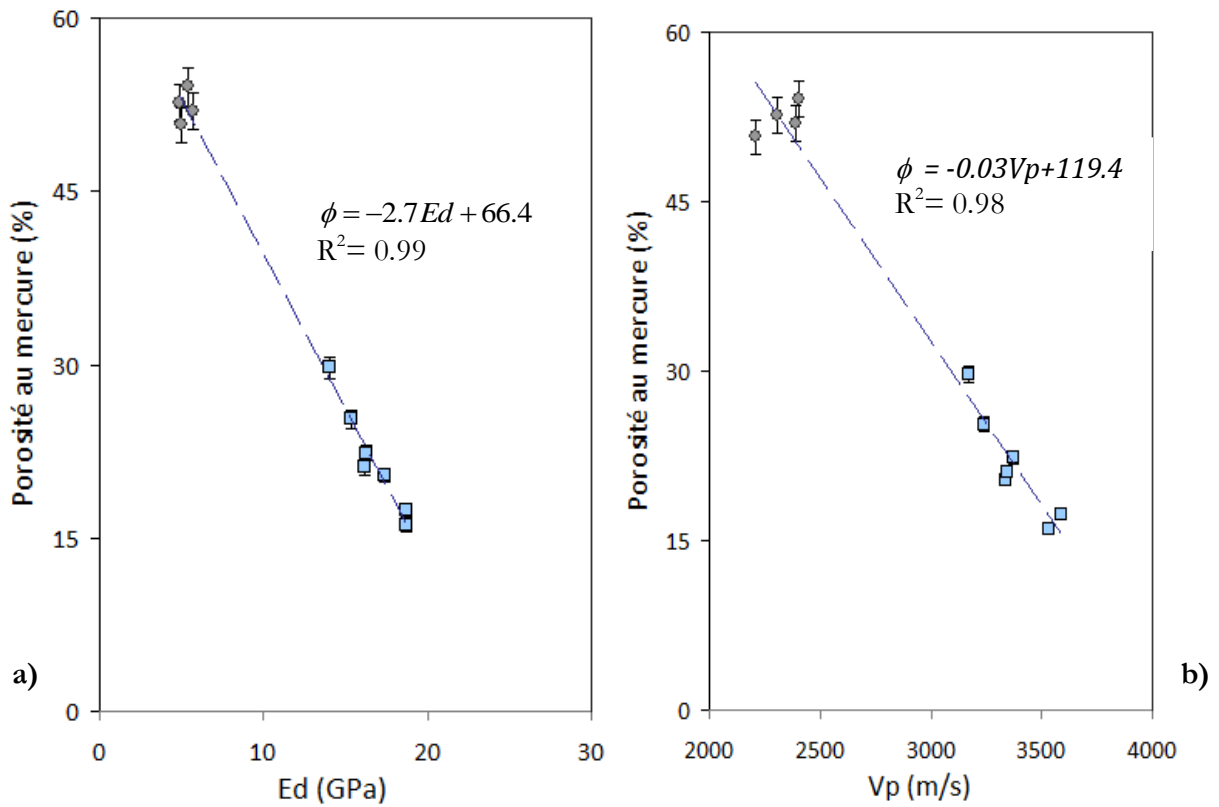


Figure IV-35 : Bilan des valeurs de porosité au mercure en fonction du module dynamique (a) et de la vitesse du son (b)

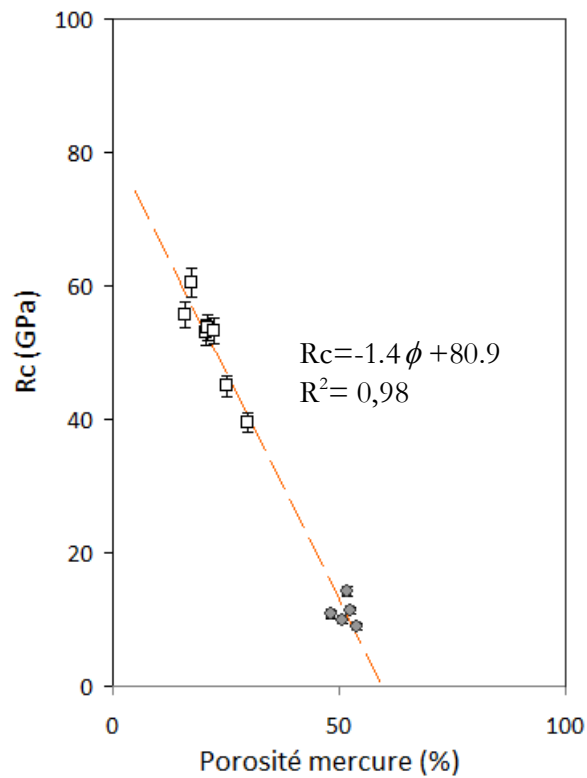


Figure IV-36 : Bilan des valeurs de résistance à la compression en fonction de la porosité au mercure

Les résultats généraux sont très concluants et montrent que de très bonnes corrélations existent entre les méthodes non destructives (Vitesse du son, module dynamique ou encore densité) et les méthodes destructives (la résistance à la compression, la porosité au mercure ou encore le module de Young). Ces corrélations font suite à des essais effectués sur des pâtes de ciment principalement utilisées dans un puits géothermique. Outre le fait que les résultats présentent des valeurs réalisées à différentes échéances, les trois facteurs environnementaux pris en compte dans le cadre de cette thèse ont été appliqués à ces pâtes : température et pression d'hydratation, présence de NaCl dans la solution environnante. Ainsi, les résultats montrent que quel que soit les paramètres environnementaux appliqués pendant l'hydratation de la pâte de ciment et quel que soit l'échéance prise en considération, il est possible d'approximer des valeurs de résistance à la compression, du module de Young ou encore de la porosité grâce à une mesure par une méthode non destructive. Cependant, toute la chimie des réservoirs n'a pas été prise en compte dans le cadre de cette thèse. En effet, outre la présence de NaCl, il a été étudié dans le chapitre 1 que le puits traverse des réservoirs géologiques sulfurés et/ou sulfatés et les gaz dissous peuvent être présents sous forme de CO₂ ou H₂S. Parfois, ces risques chimiques sont contournés par l'utilisation ciment à faible teneur en C₃A qui est résistant aux sulfates ou aux chlorures. Certains additifs sont également utilisés à cette fin. Toutefois, il serait souhaitable de compléter ces résultats avec des mesures sur des pâtes de ciment ayant subies une attaque chimique outre celle du NaCl, ou encore compléter les courbes par des valeurs d'autres ciments également utilisés dans les puits pétroliers ou géothermiques, y compris en grande profondeur, comme le ciment de classe H par exemple (résistance à la température et aux sulfates). Enfin, il serait également utile d'augmenter la température et la pression d'hydratation pour compléter ces données ou encore d'appliquer des cycles de chaleurs aux pâtes de ciment.

3 Conclusions du chapitre

Proposition d'une démarche méthodologique

A l'issue des différents essais physiques et mécaniques, il a été possible de mettre en évidence plusieurs relations pouvant être immédiatement applicables sur les pâtes de ciment provenant d'un chantier. Par ailleurs, les données microstructurales peuvent être reliées aux résultats issus des méthodes physiques et mécaniques.

Il a également été montré dans ce chapitre que la relation de l'eurocode 2 est directement applicable aux pâtes de ciment utilisées dans un puits géothermique sous la condition que les paramètres S_{28} de chaque pâte de ciment soient connus. Par ailleurs, une relation basée sur les données de résistance à la compression à 7 jours et 90 jours a été proposée et vérifiée pour les pâtes de ciment issues du laboratoire ainsi que du chantier.

Les différentes relations mises en évidence dans ce chapitre sont résumées et présentées dans les tableaux suivants

Paramètre recherché	Relations pouvant être utilisées	
Résistance à la compression à un temps t .	$R_{c,t} = r_{c,28} \times \exp \left[s_{28} \times \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t}} \right) \right]$	$R_c(t) = R_{c_i} + (R_{c_f} - R_{c_i}) \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\alpha}})$
	Nécessité de connaître le paramètre s_{28} et la résistance à la compression à 28 jours	Nécessité de connaître la résistance à 7 jours et 90 jours de la pâte de ciment étudiée (applicable que si et seulement si $R_{c_i} > 7$ jours)

Type de pâte de ciment de référence (20°C-Patm)	Valeur moyenne de S_{28}
Classe G	0.20
Pouzzolaniques	0.44
Allégées	1.1
Basse densité	0.55

Paramètres	Méthodes destructives		
	Résistance à la compression R_c (MPa)	Module de Young E (GPa)	Porosité au mercure ϕ (%)
Module dynamique E_d (GPa)	$R_c = 1.5E_d^{1.4}$	$E = 0.93E_d^{1.03}$	$\phi = -2.7E_d + 66.4$
Vitesse du son V_p (m/s)	$R_c = 0.27(V_p \cdot 10^3)^{4.29}$	$E = 0.37(V_p \cdot 10^3)^{3.13}$	$\phi = -0.03V_p + 119.4$
Densité	$R_c = 0.47\rho^{7.08}$	$E = 0.62\rho^{4.9}$	$\phi = -77.1\rho + 173$

Méthodes non destructives

Conclusions Générales et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse, une étude de la microstructure des pâtes de ciment fréquemment utilisées dans un puits géothermique dans le bassin de Paris a été réalisée ainsi qu'une étude de l'évolution des propriétés thermo-physico-mécaniques de ces pâtes.

(i) Synthèse bibliographique, de la géologie du bassin de Paris, de la géothermie basse énergie et des ciments Portland

Une étude bibliographique sur la géothermie basse énergie en France et plus particulièrement en Ile de France ainsi que l'étude géologique du bassin de Paris a été réalisée dans le premier chapitre de ce mémoire. Les spécificités des puits géothermiques basse énergie et les techniques de forage ont été appréhendées ainsi que les diverses utilisations des pâtes de ciment. Il a été démontré que de leur mise en place jusqu'à la fin de leur vie, les pâtes de ciment durcies subissent de nombreuses contraintes extérieures comme la température, la pression et la saturation chimique des formations géologiques alentours pouvant entraîner leur détérioration. Enfin, l'étude bibliographique sur les ciments Portland a permis de comprendre quelle était l'influence de la température et de la pression sur les comportements physique et mécanique de la matrice cimentaire et comment ces paramètres rentrent en compte dans leur hydratation et/ou dans leur détérioration. Cette recherche bibliographique a donc permis de déterminer les paramètres environnementaux importants liés au contexte de cette thèse et dans un second temps d'établir un cadre expérimental.

(ii) Programme expérimental et mise en place d'une cellule de maturation

Ce chapitre a d'abord mis l'accent sur le chantier de géothermie basse énergie auquel nous avons eu accès lors de cette étude. Les différentes analyses du chantier ont permis de comparer et de compléter les données bibliographiques. Nous avons donc pris en compte les différents facteurs environnementaux suivants pour la définition du programme expérimental :

- la température variant de 20°C (tête de puits) à 90 °C (Dogger)
- la pression variant de la pression atmosphérique à 20 MPa (Dogger)
- les fluides environnants chargés en NaCl (jusqu'à 36 g/l)

Afin de représenter les conditions environnementales s'appliquant sur les ciments, un appareillage permettant de simuler les facteurs environnementaux présents dans les puits géothermiques a été développé. Des méthodes physiques non destructives (e.g la vitesse du son ou la fréquence de résonance) ainsi que des méthodes de mesure des propriétés mécaniques (e.g la résistance à la compression) thermiques et de la perméabilité ont été mises en œuvre afin de proposer un cadre de mesure complet.

(iii) Influence des paramètres environnementaux sur la microstructure des pâtes de ciment

La diffraction aux rayons X a été appliquée pour identifier les phases minérales en présence, et pour comparer leur quantité relative. La porosité par intrusion au mercure a permis d'étudier la distribution poreuse des pâtes ainsi que de connaître leur porosité totale. Tandis que l'imagerie au MEB a mis en évidence la morphologie et la présence des hydrates et produits formés. Enfin la

perméabilité a permis d'étudier l'état d'étanchéité des pâtes de ciment. D'une manière générale l'augmentation du rapport E/C engendre une porosité totale plus importante et un degré d'hydratation plus avancé pour la pâte de ciment allégée en comparaison de ceux de la pâte de ciment de classe G. Les mesures ont été réalisées sur des pâtes de ciment à 28 jours d'âge.

- Effet de la température d'hydratation

L'augmentation de la température entraîne une diminution des principaux hydrates formant la pâte de ciment (Aft, Afm*, légère diminution des C-S-H).

Apparition **de katoite** avec la température quelque soit la nature des pâtes de ciment.

Pour la pâte de ciment de classe G, l'augmentation de la température n'a pas d'effet significatif sur la quantité de Portlandite.

Quant à la pâte de ciment allégée, **une élévation de la température** conduit à une légère diminution de l'intensité des raies de portlandite (CH).

Au niveau de la microstructure, la porosité totale augmente avec la température, conséquence d'une augmentation de la macroporosité et d'une diminution de la microporosité.

- Effet de la pression d'hydratation

La pression joue un rôle différent pour les deux pâtes :

Pour la pâte de ciment de classe G, La pression accélérerait la dissolution des C_3S et C_3A quelle que soit la température initiale appliquée.

Les quantités de portlandite augmentent significativement sous pression pour la pâte de ciment de classe G.

La porosité totale ne change pas significativement à 20°C sous Patm ou 20 MPa et diminue légèrement à 60°C et 90°C sous pression.

A 20°C, la pression (20 MPa) engendre une augmentation de la mésoporosité et de la macroporosité et d'une diminution de la microporosité. A 60°C, et 90°C il existe peu de différences sur la distribution poreuse (une légère augmentation de la quantité de macropores peut être noté).

Pour la pâte de ciment allégée, la **pression** engendre la formation d'Aft sous température et pression et une diminution de la quantité relative de la katoite. Sous pression, les C-S-H augmentent légèrement tandis que la portlandite diminue (CH).

A 60°C et 10 MPa, une légère augmentation de la microporosité est visible alors que la mésoporosité diminue (la macroporosité reste inchangée). A 90°C sous une pression de 20 MPa, on observe une diminution de la mésoporosité face à une augmentation de la macroporosité. Enfin, à 90°C, la porosité totale, diminue légèrement avec la pression appliquée.

- Effet de la présence de NaCl dans la solution environnante

La présence de NaCl dans la solution environnante engendre une diminution de la quantité de CH et d'Afm* ainsi que la dissolution des CS* pour former le sel de Friedel à 20°C sous Patm pour les deux pâtes de ciment.

Sous une pression de 20MPa à 90°C, la présence de NaCl génère une diminution de katoite du fait de la répartition des Aft et Afm* entre cette dernière et le sel de Friedel pour la pâte de

ciment de classe G. *A contrario* il existe une augmentation des raies d'intensité de la katoite pour la pâte de ciment allégée.

L'intensité des raies de CH diminue quelles que soient la température et la pression appliquées pour les deux pâtes de ciment. Quelle que soit la pâte de ciment prise en compte, la température couplée avec la pression engendrent une diminution significative des sels de Friedel.

Au niveau de la microstructure, l'effet du NaCl engendre une augmentation de la microporosité face à une légère diminution de la macroporosité pour la pâte de ciment de classe G. Pour la pâte de ciment allégée à 20°C-Patm, la présence de NaCl dans l'eau environnante entraîne une augmentation de la mésoporosité et une diminution de la microporosité.

L'analyse numérique réalisée pour la mesure de perméabilité a confirmé l'existence de microfuites et l'importance de prendre en compte la compressibilité du matériau dans l'essai pulse test. Néanmoins une comparaison des résultats a été réalisée et a montré qu'une augmentation de la température engendrait une augmentation des valeurs de perméabilités, conséquence d'un accroissement de la porosité. Il n'a pas été montré d'influence significative de la pression sur les valeurs de la perméabilité. En revanche, bien qu'il n'y ait pas de différence significative en présence de NaCl à 20°C pour les résultats de perméabilité, sous température et pression la présence de NaCl engendre une augmentation des valeurs de perméabilité, conséquence d'une augmentation de la macroporosité.

(iv) Comportements thermique, physique et mécanique des pâtes de ciment utilisées dans un puits géothermique

La conductivité thermique a permis d'étudier les propriétés thermiques et les performances isolantes. La fréquence de résonance a permis de calculer le module dynamique et a donné des informations sur la déformabilité. La résistance à la compression a permis d'étudier la résistance aux sollicitations mécaniques. Enfin la mesure du module de Young a permis d'étudier la rigidité des pâtes de ciment.

- *Effet de la température sur les propriétés thermiques*

La température d'hydratation influence peu la conductivité thermique de la pâte de ciment de classe G. A noter qu'une légère diminution des propriétés thermiques est tout de même observable avec une élévation de la température conséquence d'une augmentation de la macroporosité.

Pour la pâte de ciment allégée la température d'hydratation n'a pas ou très peu d'influence significative sur la conductivité thermique.

- *Effet de la pression sur les propriétés thermiques*

La pression d'hydratation diminue les valeurs de la conductivité thermique pour les deux pâtes de ciment.

- *Effet de la présence de NaCl sur les propriétés thermiques*

Pour la pâte de ciment de classe G, la présence de NaCl dans la solution interstitielle n'a pas d'influence significative avec une température de 90°C mais à température ambiante et pression atmosphérique, la présence de NaCl tend à diminuer la conductivité thermique.

Pour la pâte de ciment allégée, la présence de NaCl dans la solution interstitielle conduit à une diminution de la conductivité thermique de ciment allégée. A 90°C et sous pression la présence de NaCl augmente significativement la conductivité thermique de la pâte de ciment allégée.

Il est cependant important de noter que les différences de résultats de conductivité thermique sont très faibles entre eux et des précautions sont à prévoir quand à la comparaison avec d'autres résultats.

- Les résultats de propriétés physiques et mécaniques

Pour étudier les propriétés physiques et mécaniques et notamment pour prédire la résistance à la compression à un temps t donné, nous avons utilisé l'eurocode 2 et en complément nous avons proposé une relation. Cette relation est applicable pour les résistances initiales à la compression mesurée à 7 jours. Les deux relations montrent de bons coefficients de corrélation et sont applicables aux pâtes de ciment utilisées dans un chantier géothermique.

Par ailleurs, ce chapitre a montré la nécessité de mettre en parallèle les résultats microstructuraux avec les résultats physiques et mécaniques. Plus la porosité totale est importante, plus la macroporosité en présence dans la pâte de ciment est importante, plus les propriétés mécaniques et physiques seront faibles. Ceci a permis d'établir des relations entre les propriétés physiques et mécaniques ainsi que les propriétés microstructurales et physico-mécaniques.

En conclusion, plusieurs approches ont été réalisées et ont permis de relier les résultats des essais réalisés sur les matériaux issus du chantier à ceux gachés au laboratoire. Ces approches ont également permis de mettre au point une cellule de maturation, calée sur les paramètres environnementaux particuliers à un puits géothermique. Nous avons proposé une méthodologie de mesure permettant une approche analytique par la mise en relation des résultats des mesures non destructives et destructives. Ainsi nous avons utilisé des méthodes physiques non destructives, rapides à mettre en œuvre, (e.g la vitesse du son ou la fréquence de résonance) pour obtenir des indications fiables sur des propriétés mécaniques (e.g la résistance à la compression) quelque soit le temps d'hydratation et les paramètres environnementaux appliqués. Nous avons donc pu proposer des corrélations directement applicables reliant les précédentes grandeurs physiques et mécaniques.

(v) Etat des pâtes de ciment

Une démarche méthodologique a été développée dans le cadre de cette étude et un cadre de mesure a été testé. Il s'est avéré que certaine méthode était de bon indicateur de l'état des pâtes de ciments ayant subi lors de leur hydratation des contraintes environnementales comme la température, la pression ou encore la présence de NaCl. Cette étude a montré la nécessité de coupler les résultats microstructuraux avec les propriétés physico-mécanique pour une meilleure indication de l'état des ciments dans un puits.

D'un point de vue microstructurale, les indicateurs révélés par la DRX (le MEB peut être un indicateur secondaire) sont :

- les **sels de Friedel** lorsqu'il existe une présence de NaCl dans le fluide environnant la pâte de ciment

- **La katoite** lorsque la pâte de ciment a été hydratée sous température
- La katoite révèle des conditions d'hydratation thermiques et donc une microstructure changée avec une augmentation de la porosité et une diminution des propriétés physico-mécaniques à long terme.
- La présence de sel de Friedel n'est significative que si elle est associée à celle de katoite ce qui engendre une diminution des propriétés mécaniques.
- La porosité est également un bon indicateur couplé à la résistance à la compression (et module dynamique). Les propriétés physiques et mécaniques dépendent du type de ciment utilisé, son rapport E/C. La densité est donc un moyen d'anticiper les propriétés mécaniques attendues.
- Les relations empiriques proposées pour connaître les propriétés mécanique *in situ* par des mesures de vitesse du son pourront donner des informations quant à l'état mécanique du ciment *in situ*.
- Si des carotages d'échantillons sont possibles *in-situ*, une mesure de la résistance à 90 jours permet de connaître la résistance de la pâte de ciment à un temps t donné. Cette relation peut être jumelée avec celle de l'eurocode 2 applicable pour les pâtes de ciment étudiées. Une étude de porosité au mercure peut être réalisée afin de connaître la résistance les propriétés physico-mécaniques de cette pâte.

Propriétés mesurées	Méthodes	Relations empiriques proposées	Commentaires
Microstructurale	Porosité totale par intrusion au mercure [D]	$\phi = -2.7Ed + 66.4$ $\phi = -0.03Vp + 119.4$ $\phi = -77.1\rho + 173$	
	DRX [D]		Utile pour mettre en évidence la katoite et/ou les sels de Friedel
	MEB [D]		
Thermiques	Conductivité thermique [D]		Classe G : de 0.95 à 1.1 W/mK Allégé : 0.83 à 0.91 W/mK
Physico-mécaniques	Rc – Module de Young [D]	$Rc = 0.27(Vp \cdot 10^3)^{4.29}$ $Rc = 1.5Ed^{1.4}$	
	FDR-Vp [ND]	$E = 0.37(Vp \cdot 10^3)^{3.13}$ $E = 0.93Ed^{1.03}$	
	Densité [ND]	$Rc = 0.47d^{7.08}$ $E = 0.62 \rho^{4.9}$	

[ND] Mesures non destructives

[D] Mesures destructives

Perspectives

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées pour poursuivre ce travail :

Premièrement, la démarche méthodologique proposée dans le cadre d'un futur chantier doit être validée. Ceci est d'autant plus important que des organismes d'état s'interrogent sur l'aspect de durabilité de ces puits de forage pour répondre à des interrogations environnementales. Il serait donc judicieux de prélever du ciment provenant d'anciens puits de forage afin d'utiliser et de valider la méthodologie employée dans le cadre de cette étude

Deuxièmement, la mise en service du puits géothermique génère des cycles de température différents tout au long de l'année. Il serait donc intéressant d'utiliser les pâtes de ciments issues de cette étude après 6 mois à 1 an d'hydratation (le puits étant en exploitation après cette période) et de leur faire subir des cycles de pression et de température afin d'étudier les propriétés physico-mécaniques en réalisant parallèlement une étude microstructurale complémentaire.

Troisièmement, il a été étudié que les aquifères sont riches en éléments dissous comme l' H_2S et le CO_2 , c'est le cas notamment de l'aquifère du Dogger. Il serait donc intéressant de prendre en compte ces paramètres dans l'hydratation des ciments et de les coupler avec la température et la pression afin d'étudier l'évolution de la microstructure et des propriétés physico-mécaniques.

Enfin, les relations empiriques proposées peuvent être complétées par des résultats de mesure des pâtes de ciment ayant subies une attaque chimique autre que celle du NaCl.

Selon la classification de l'API, des ciments de nature différente sont utilisés tout le long du puits (pétrolier ou géothermique). Il serait judicieux de compléter les relations empiriques par les valeurs issues de ces ciments y compris en grande profondeur, comme le ciment de classe H par exemple (résistance à la température et aux sulfates). Enfin, il serait également utile d'augmenter la température et la pression d'hydratation pour compléter ces données ou encore d'appliquer des cycles de chaleurs aux pâtes de ciment et d'intégrer les résultats dans les courbes proposées.

Références

A

ABOU AKAR A., 1994. *Risque de pollution des aquifères d'eau douce du fait des exploitations géothermales de l'aquifère du Dogger du Bassin parisien. I. Evaluation de la nocivité des eaux du Dogger.* Rap. BRGM R 38032 GGP DR 94, 87p.

ACKER, 1988. *Comportement mécanique du béton : apport à l'approche physico-chimique*, Rapport de recherche LPC, no.152, 56p.

ADLER, M., 2001. *Interaction of claystone and hyperalkaline solutions at 30°C: a combined experiential and modelling study.* Ph.D. Thesis, Universitat Bern, Bern, Switzerland. 320p.

AFGC 2004 : Méthode de détermination des indicateurs de durabilité dans : *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages. Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction. Etat de l'art et Guide pour la mise en œuvre sur la base d'indicateurs de durabilité.* Documents scientifiques et techniques AFGC, 252p.

ARLIGUIE, G., 2007. *Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons.* Paris: Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 100p

ARYA, C., BUENFELD, N.R., et NEWMAN, J.B., 1990. *Factors influencing chloride-binding in concrete.* Cement and Concrete research vol.20, no.2, pp.291-300.

ASTM C215-08, 2008, *Standard test method for fundamental transverse, longitudinal, and torsional frequencies of concrete specimens*, ICS Number Code 91.100.30.

ASTM D4404, 2010. *Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry*, ICS Number Code 93.020, 7p.

B

BARCELO, L. 2001. *Influence de la caractéristique des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune âge.* Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 241p.

BAROGHEL-BOUNY, V.B., 1994. *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances.* Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 487p.

BAROGHEL-BOUNY, V., P. BELIN, M. MAULTZSCH, et D. HENRY, 2007. *AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 2: Non-steady-state migration tests and chloride diffusion coefficients*, Materials and structures vol.40, no.8, pp. 783-799.

- BARON J. & SAUTEREY R., 1982. *Le béton hydraulique. Connaissance et pratique*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 560p.
- BEAUDOIN, J., & V.S. RAMACHANDRAN, 1990. *Interactions of chloride and CSH*. Cement and Concrete Research, vol.20, pp.875-883.
- BENSTED, J., 1994. *Effects of storage upon the cementing properties of class G oilwell cement plus 8% bentonite blends*. Cement and concrete research vol.24, no.2 , pp.285-290.
- BENTUR, A, 1979. *Effect of curing temperature on the pore structure of Tricalcium Silicate Pastes*. Journal of colloid and interface science, vol.74, No.2, pp.549-560.
- BLONDEAU, A., 1965. *Le Lutétien des Bassin de Paris, de Belgique et du Hampshire. Etude sédimentologique et paléontologique*. Thèse, Paris, 465p.
- BOGUE, R.H, 1952. *La chimie du ciment portland*. Paris : Editions Eyrolles. 585p.
- BOUET, Y., Marti A., Bonnet M. (mai 2000) - *Agence de l'eau Seine-Normandie - Réalisation d'un modèle de gestion des aquifères de l'Albien et du Néocomien - PHASE 2-* vol. 1 et 2. Hydroexpert, 84p.
- BOURBIE T., COUSSY O., ZINSZNER B., 1986. *Acoustique des milieux poreux*. Paris : Technip, 339p.
- BOURISSAI, M., 2010. *Comportement thermo-chimio-hydro-mécanique d'un ciment pétrolier au très jeune âge en conditions de prise HP/HT. Approche expérimentale et analyse par changement d'échelle*. Ecole Doctorale S.I.E : Thèse spécialité Mécanique., 253p.
- BOWMAN, G.R., and SHERER, B., 1988. *How to run and cement liners*, World Oil 84, pp. 86-88
- BRACE, W., WALSH, J., FRANGOS, W., 1968. *Permeability of Granite under High pressure*. Journal of Geophysical Research vol.73, no.6, pp. 2225-2236.
- BRESSON, B., MEDUCIN, F., ZANNI, H., NOIK, C., 2002. *Hydration of tricalcium silicate (C3S) at high temperature and high pressure*. Journal of materials science, Vol.37, pp.5355-5365.
- BREYSSE D. & GÉRARD B., 1997. *Modelling of permeability in cement-based materials:Part 1- Uncracked medium*. Cement and Concrete Research vol.27, no.5, pp.761-775.
- BRUNETAUD, X., 2005. *Etude de l'influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l'amplitude de la réaction sulfatique interne au béton*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale des Arts et Manufactures – Ecole Centrale de Paris, 255p.
- BUCK, A.D. BURKES, J.P. POOLE, T.S. 1975. *Thermal stability of certain hydrated phases in systems made using Portland cement*. Miscellaneous Paper SI-84-7, US Department of Energy, Columbus, OH.
- BUCKLE, E.R. , TAYLOR, H.F.W., 1959. *The hydration of tricalcium and dicalcium silicates in pastes under normal and steam curing conditions*. Journal of Applied Chemistry. No. 9, pp.163-172.

BYFORS, K., 1986. *Chloride binding in cement paste*. Nordic Concrete Research 5, pp.27-38.

C

CARSLAW, H., & JAEGER, J., 1959. *Conduction of heat in solids*. Clarendon, Oxford, 510p.

CARTER, G., & SMITH, D.K., 1958. *Properties of Cementing compositions at Elevated Temperatures and Pressure*. Petroleum transaction, Vol.213, pp.20-27.

CASTELLO, M., BEUTIN P., DESPLAN, A., LAJOUANIE, B., LAPLAIGE, P., LE BEL, L., LEMALE, J., HOREL, Y., *La géothermie, les enjeux des Géosciences, Décembre 2004. Consulté le 14 février 2013.* Disponible sur internet : http://www.brgm.fr/brgm/geothermie/fichiers/enjeux_GTH_num002.pdf

CASTRO, M.C., 1995. *Transfert des gaz rares dans les eaux des bassins sédimentaires : exemple le bassin de Paris*. Paris : Thèse université Paris VI, 239p.

CAVALIER, C., 1975. *La limite Eocène-Oligocène en Europe occidentale*. Thèse de doctorat, Paris, 360 p.

CAVALIER C., MEGNIEN C., POMEROL C., RAT P., 1979. *Le bassin de Paris*. 26e congrès géologique international. Bulletin d'informations des géologues du Bassin de Paris, vol.16, pp.3-52.

CERVERA, M., FARIA, R., OLIVER, J., PRATO, T., 2002. *Numerical modelling of concrete curing, regarding hydration and temperature phenomena*. Computers and Structures Vol.80, pp.1511–1521.

CHAUSSADENT, T., BAROGHEL BOUNY, V., RAFAI, N., AMMOUCHE, A., HORNAIN, H. 2001 *Influence du rapport E / C sur l'hydratation, La microstructure et Les déformations endogènes de Pâtes de ciment durcies*. European Journal of environmental and Civil Engineering Vol.5, pp.217-230.

CHAUVEAU L., 2010. *L'énergie de la terre- Géothermie et biomasse, sources d'énergie pour l'humanité*. Edition Le cherche midi PARIS, 117p.

CHOINSKA, M., 2006. *Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure*. Thèse Ecole Centrale de Nantes, 177p.

CHRISTENSEN, B., MASON, T.O, JENNINGS, H.M., 1996. *Comparaison of measured and calculated perméabilities for hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research, Vol.26, No.9, pp. 1325-1334.

CLAUSER, C., & HUENGES, E. (1995). *Thermal conductivity of rocks and minerals*. In A. T.J. (Ed.), Rock physics and phase relation- a handbook of physical constants (Vol.3, pp.105–126). AGU Reference shelf, Washington.

COFOR, 2012, *Dossier des ouvrages exécutés GCO-3*, 98p.

COLL, C., 2005. *Endommagement des roches argileuses et perméabilité induite au voisinage d'ouvrages souterrains*. Thèse de doctorat Université Joseph Fourier-Grenoble I, 257p.

COLLIGNON, 2009. *Séchage de béton réfractaire expérimentation, modélisation et influence d'un ajout de fibres polymères*. Thèse Mécanique et énergétique – Lorraine / Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, 219p.

COLSTON, S.L., BARNES, P. , JUPE, A.C., JACQUES, S.D.M., HALL, C., LIVERSEY, P., DRANSFIELD, J. , MELLER, N., MAITLAND, G.C, 2005. *An in situ synchrotron energydispersive diffraction study of the hydration of oilwell cement systems under high temperature/ autoclave conditions up to 130 °C*. Cement and Concrete Research. No 35, pp. 2223-2232.

COOK and HOVER, 1999. *Mercury porosimetry of hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research vol.29, pp. 933–943.

COUREL, L., 1973. *Modalités de la transgression mésozoïque : Trias, et Rbetien de la bordure nord et est du Massif Central français*. Mem. Soc. Géol. 152p.

COUVREUR J. E., VERVOORT A., KING M. S., LOUSBERG E., THIMUS J. E., 2001. *Successive cracking steps of a limestone highlighted by ultrasonic wave propagation*. GEOPHYSICAL PROSPECTING. janvier. Vol.49, no.1, p. 71-78.

CULL., J.P., 1974. *Thermal conductivity probes for rapid measurement in rock*. J.Phys.E:Sci.Instrum, vol 7, pp. 771-774.

CUVIER G. and BRONGNIART A., 1811. *Essai sur la géographie minéralogique des environs de Paris, avec une carte géognostique, et des coupes de terrain*. Edition Baudouin, Paris, 278p.

CZERNIN, W.,1962. *Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers*, Crosby Lockwood & Son.

D

DAIAN, 2007. *Porométrie au mercure : Le modèle XDQ*. LTHE. 97p.

DAKHMOCHE CHABIL, F.Z., 2009. *Carbonatation de bétons adjuvantes à base de ressources locales algériennes*. Thèse de Doctorat. Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD)/Département de Génie Civil, Algérie, 240p.

DAMIDOT, D., and GLASSER, F.P., 1995. *Investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 25 °C by thermodynamic calculations*.Cement and Concrete Research, vol.25, no.1, pp.22-28.

DANDE, 2002 : *Instrument de caractérisation des roches par leur FDR*. Rapport de stage ENSIM., 30p.

DARCY, H., 1856, *Les fontaines publiques de la ville de Dijon.*, Paris.

DEBELMAS, J., 1974. *Géologie de la France*. Paris : Doin Edition, Vol.1, 544p

DEGALLAIX, S., & ILSCHNER, B., 2007. *Caractérisation expérimentale des matériaux I. Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*. Traité des matériaux. Volume 2 : Lausanne : Presse Polytechniques et Universitaire Romandes, pp.121-144.

DEPONTE, F., & PHILLIPO, P., 1997. *Desing criteria for the hot plate appartus, Heat transmission measurement in thermal insulations*, ASTM STP 544, American society for testing and materials, pp 97-117.

DE WEVER P., CORNEE A., REYNAUD J.-Y., VENNIN E., ROBIN C., GUILLOCHEAU F., ET ROUBY D., 2002. *Des stratotypes au Bassin de Paris : deux siècles de stratigraphie*. In : *Alcide d'Orbigny, du Nouveau Monde... au passé du monde*. Edition Nathan-MNHN, pp.89-99.

DIAMOND, S. A., 1971. *Critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, vol.1, pp. 31-546.

DIAMOND, S. 1986. *The microstructure of cement paste in concrete*. Proceedings of the 8th International Congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, sous-thème 2.2: *Microstructure of hardened cement paste and its effect on behaviour*. Finep, Rio de Janeiro, vol.1, pp.122-147

DRON, R., BRIVOT, F., MILLET, J., TINTURIER, M.H., HOMMEY, R., LARGENT, R., GEOFFRAY, J., VALLADEAU, R., FOURNIER, M., LAMBERT, P., RIEU, R., nov. 1977 à avril 1978. *Les pouzzolanes et les basaltes*. N° thématique du Bull. Liaison LPC, recueil des articles no.92, 93, 94.

DROUET, E., 2010. *Impact de la temperature sur la carbonatation des matériaux cimentaires- prise en compte des transferts hydriques*, Thèse de doctorat, Ecole Normale supérieure de Cachan, 258p.

DUC, M., 2002. *Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes*. Thèse Ecole Centrale Paris, 350p.

DUC, M., GUEDON-DUBIED J., S., MALOULA. A., 2005. *Apport de la zétamétrie à l'étude des granulats : comportement des fines en suspension*. Rapport d'étude de l'opération 11J024 'Propriétés des granulats influençant le comportement des mélanges granulaires'.LCPC, 82p.

E

EL BIED, A., SULEM, J., MARTINEAU , F., 2002 : *Microstructure of shear zones in Fontainebleau sandstone 1*. 13p.

ELKHADIRI, I., PALACIOS, M., PUERTAS, F., 2009. *Effect of curing temperature on cement hydration*. Eduardo Torroja Institute for Construction Sciences (CSIC) Serrano Galvache, pp. 65-67.

ELVAR WALLEVIK, J., 2005. *Thisxotropic inverstigation on cement paste : Experimental and numerical approach*. Journal Non-Newtonian Fluid Mechanical. No.132, pp.86-99.

ENAY, R., 1980. *Synthèse paléographique du Jurassique Français*, Laboratoire de Géologie., Lyon, Hors Série no.5, 210 p.

EREC (European Renewable Energy Council), 2007: *[r]évolution énergétique, vers un avenir énergétique propre et durable*. Consulté le 20 décembre 2012. Disponible sur internet : <http://www.erec.org/> et

sur <http://www.greenpeace.org/france/PageFiles/266539/revolution-energetique-synthese-francais.pdf>

ESCADEILLAS G., HORNAIN H. 2008 . *La durabilité des bétons*. Sous la direction de Ollivier J.P. et Vichot A, Chapitre 12, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 868p.

ESCALANTE-GARCIA, J.I., and SHARP, J.H., 1997. *Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part II, blended cements*. Cement and concrete research vol.28, pp. 1259–1274.

ESCALANTE-GARCIA, J.I., and SHARP, J.H., 1998. *Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part I, neat cements*. Cement and concrete research no.28, pp. 1245–1257.

ESCOFFIER, S., 2002, *Caractérisation expérimentale du comportement hydromécanique des argilites de Meuse / Haute-Marne.*, Thèse de doctorat I.N.P.L, 242p.

F

FAUCON, P., DELAYE, J.M., VIRLET, J., JACQUINOT, J.F., ADENOT, F., 1997. *Study of the structural properties of C-S-H(I) by molecular dynamics simulation*. Cement and concrete research, vol. 27, no.10, pp.1581-1590.

FELDMAN, R.F, & SEREDA, P.J., 1968. *A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties*. Materials and structures, vol.6, pp. 509.519.

FILALI, 2006. *Conductivité thermique apparente des milieux granulaires soumis à des contraintes mécaniques : modélisation et mesure*. Thèse énergétique et genre des procédés. Toulouse : Institut Polytechnique de Toulouse, 211p.

FOLLIOT, A., 1982. *Le ciment*, in " *Le béton hydraulique* ", Presses de l'E.N.P.C, Paris, pp. 19-37.

FOURIER, 1822. *Théorie Analytique de la chaleur*.

FOURMENTRAUX, J., PONTALIER, J., LAVIGNE, J., POUJOL, P., 1959. *Trias, Jurassique inférieur et moyen de l'Est du Bassin. Présentation des cartes d'isopaques et de lithofaciès*. Rev. Inst. Fr. Pétrole – Vol. XIV, no 9, 757p.

FURLAN, V. & HOUST, Y., 1980. *Les matériaux pouzzolaniques et leur utilisation*. Chantiers, vol. 7, pp. 29-32.

G

GALLÉ C, 2001. *Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry – a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying*. Cement and Concrete Research, vol.31, pp.1467-1477.

GALSON, D., WILSON, N., SCHARLI, U., et RYBACH, L., 1987. *A comparison of the dividedbar and qtm methods of measuring thermal conductivity*. Geothermics, vol.16, no.3, 215–226.

- GARCIA BOIVIN, S., 1999. *Retrait au jeune âge du béton. Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène*. Thèse Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 249 p.
- GARIBALDI, C., 2010. *Détermination des températures profondes du Bassin du Sud-Est de la France et relation entre anomalies thermiques, géologie et circulations hydrothermales par modélisation 3D*. Thèse Science de la Terre. Nice : Université de Nice-Sophia Antipolis. 284p.
- GARTNER E.M., and GAIDIS, J. M., 1989. *Materials Science of Concrete*. American Ceramic Society, Westerville, vol. I, 95p. Cité par Zreiki, 2009.
- GAUCHER, E., BLANC, P., MATRAY, J.M., MICHAU, N ., 2004. *Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier*. Applied Geochemistry vol.19, pp.1505-1515.
- GAUTIER, M., 2008. *Intéraction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes*. Thèse physique et chimie de la terre. Orléans : Pole université Centre Val de Loire. Chapitre II : Etude Bibliographique – Morphologie du système argile-eau, pp.31-40
- GERL, M., & ISSI. J.P., 1997. *Traité des matériaux, Volume 8 : Physique des matériaux*. Suisse : Lausanne, Presse Polytechniques et universitaires romandes, pp.347-405.
- GHABEZLOO, S., 2008. *Comportement thermo-poro-mécanique d'un ciment pétrolier*. Thèse de doctorat, E.N.P.C., 225 p.
- GHABEZLOO S., SULEM, J., SAINT-MARC, J. 2009. *Evaluation of a permeability-porosity relationship in a low-permeability creeping material using a single transient test*, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. Vol.46, no.4, pp.761-768.
- GONCALVES, J., VIOLETTE, S., WENDLING, J., 2004. *Analytical and numerical solutions for alternative overpressuring processes: Application to the Callovo-Oxfordian sedimentary sequence in the Paris basin, France*. Jgeophys Res. 109: B022110.
- GONI, S., & GUERRERO, A. *Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste*, Cement and Concrete Research vol.33, no.1, pp.21-26.
- GRAY, H., & HAIGHT, G., 1973. *Principe de chimie*. Edition InterEditions, Paris (cité par NGUYEN, 2006).
- GUEGUEN, Y. & PALCIAUSKAS, V., **1992**, *Introduction à la physique des roches*, Hermann, Paris. Cité par Larive, 2002.
- GUILLOCHEAU F., 1991. *Mise en évidence de grands cycles transgression-régression d'origine tectonique dans les sédiments mésozoïques du bassin de Paris*. C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II no.312, pp.1587-1593.
- GUILLOCHEAU F., ROBIN, C., ALLEMAND, P., BOURQUIN, S., BRAULT, N., DROMART, G., FRIEDENBERG, R., GARCIA, J., GAUTIER, J., GAUMET, F., GROSDOY, B., HANOT, F., LESTRAT, P., METTAUX, M., NALPAS, T., PRIJAC, C.,

RIGOLLET, C., SERRANO, O., GRANDJEAN, G., 2000. *Meso-cenozoic geodynamic evolution of the Paris basin : 3D stratigraphic constraints*. Geodyn Acta Vol.13, pp.189-246.

GUILLOIN, E., 2004. *Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles*. Thèse de doctorat Ecole Normale supérieure de Cachan., 154p.

GUIMOND-BARRETT A., NAULEAU, E., LE KOUBY A., PANTET A., REIFFSTECK P., MARTINEAU F., 2013. *Free-Free Resonance Testing of In Situ Deep Mixed Soils*. SEDL - Geotechnical Testing Journal (GTJ), 9p.

GUSTAFSSON, S.E., 1991. *Transient plane source technique for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solids materials*, Rev.Sci.instrum, vol 62, pp.797- 804.

GUSTAVSON, M., KARAWACKI, E., et GUSTAFSSON, S.E., 1994. *Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensor*, Rev.Sci.Instrum, vol 65, pp.3856-3859.

H

HAJ MOHAMMADIAN BAGHBAN, M., 2012., *Cementitious Nano-Composites With Low Thermal Conductivity. A study on thermal-, mechanical- and water transport properties*. ISBN.

HANSEN, W. C., 1963. *Porosity of Hardened Portland Cement Paste*. AC1 Journal, Proc. Vol. vol.60.

HARCOUET, V., 2005. *Modélisation thermique de gisement orogéniques mésothermaux : Application au Ghana*. Thèse Géophysique interne. Paris : Institut Physique du Globe de Paris. BRGM, 267p.

HARMANI, A.I.A., 2009. *Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires*. Thèse Université de la Rochelle, 180p.

HARSH, G., & SUKANTA, R., 2007. *Geothermal energy: an alternative resource for the 21st century*. Elsevier Edition, Netherlands, 279p.

HEARN, N., 1997. *Self sealing, autogenous healing and continued hydration, what is the difference*. Materials and Structures, vol.31, no8, pp.563-567.

HERVE, J.Y., IGNATIADIS, I., 2007. *Aquifères de l'Albien et du Neocomien. Définition des conditions d'accès à la ressource géothermique en Ile-de-France*. Rapport final. BRGM/RP-55990-FR, 55p.

HERVE, J.Y., 2010. *Forages géothermiques au Dogger en Ile-de-France – Réalisation et contrôle des cimentations*. Rapport final. BRGM/RP-58793-FR, 65p.

HEWLETT, P. 1998, *Lea's chemistry of cement and concrete*. Edité par P.C. Hewlett. Londres : Wiley, John and Sons, 1092p.

HOMAND, F., DUFFAUT, P. ; 2000. *Manuel de mécanique des roches*. Tome 1 : Fondement. Presse Ecole des Mine, 88p.

HORPIBULSUK, S., PHOJAN, W., SUDDEEPPONG, A., CHINKULKIJNIWAT, A., LIU D., 2012. *Strength development in blended cement admixed saline clay*. Clay Science no. 55 pp. 44–52.

HYVERT, N., 2009. *Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton*. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier- Toulouse III, 228p.

I

IEA, (International Energy Agency), *Energy Technology Perspectives 2012 (ETP)*, Edition 2012, Consulté le 14 fevrier 2013, Disponible sur internet : <http://www.iea.org/> Et sur <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,27685,en.html>

IGNATIADIS, I., CHERADAME, J.M., LAFFORGUE, M., CASTAGNE, S., 1991. *Evolution des concentrations en sulfures dissous dans les fluides géothermaux du Dogger du bassin de Paris*. Rap. BRGM R 33518 IRG SGN 91, 134p.

ISO 10426-1:2009 (Identical), *Petroleum and natural gas industries — Cements and materials for well cementing — Part 1: Specification*, 4p.

J

JACQUIN, T., GARCIA, J.-P., PONSOT, C., THIERRY, J. et VAIL, P. R., 1992, *Séquence de dépôt et cycles régressifs transgressifs en domaine marin carbonaté: exemple du Dogger du Bassin de Paris*. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II Fascicule a-Sciences de la Terre et des Planetes, 315: pp. 353-362.

JAEGER, J., 1956. *Conduction of heat in an infinite region bounded internally by a circular cylinder of a perfect conductor*. Australian Journal of Physics., vol.9, pp. 167–179.

JENNINGS, H.M., 2000. *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*. Cement and Concrete Research, vol. 30, no.1, 2000, pp.101-116.

JENNINGS, H.M, THOMAS, J.J., GEVRENOV, J., CONSTANTINIDES G., ULM F.J., 2007. *A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste*. Cement and Concrete Research 37, pp. 329–336 (cite dans Ghabezloo, S., 2008)

JENSEN, O.M., FREIESLEBEN HANSEN, P., LACHOWSKI, E.E., GLASSER, F.P., 1999. *Clinker mineral hydration at reduced relative humidities*. Cement and Concrete Research, vol. 29, no.9, pp.1505-1512.

JI, L., REN, X., SU., M., 1997. *Effect of chloride on hydration properties of alinite cement*. Proc. Of 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothernburg, 2ii030, 4p.

JOST, A., 2005. *Caractérisation des forçages climatiques et géomorphologiques des cinq derniers millions d'années et modélisation de leurs conséquences sur un système aquifère complexe : le bassin de Paris*. Thèse Université Pierre et Marie Curie, 220p.

JUPE, A.,C., WILKINSON, A.,P., GARY, P., 2011. *Oil-Well Cement and C3S Hydration Under High Pressure as Seen by In Situ X-Ray Diffraction, Temperatures r801C with No additives*. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 94, no. 5, pp.1591–1597.

K

KARLSSON, F., LINDGREN, M., SKAGIUS, K., WIBORGH, M., ENKQVIST, I., 1999, *Evolution of geochemical conditions in SFL 3-5*. SKB Report R-99-15, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, Stockholm, Sweden, 100p.

KIM, K.-H., JEON, S.-E., KIM, J.-S., YANG, S., 2003. *An experimental study on thermal conductivity of concrete*. Cement and Concrete Research, vol. 33, no3, pp. 363-371.

KJELLEN, K.O., DETWILER, R.J., GJORV, O.E., 1990. *Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures*. Cement and concrete research vol.20, pp. 927-933.

KJELLEN, R.J. DETWILER, O.E. GJØRV 1990a. *L'imagerie d'électrons rétrodiffusés de ciment colle hydraté à différentes températures*. Cement and concrete research, vol.20, pp. 308-311.

KJELLEN, R.J. DETWILER, O.E. GJØRV, 1990b. *Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures* Cement and concrete research, vol.20 pp. 927–933.

KJELLEN, R.J. DETWILER, O.E. GJØRV, 1991a. *Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures*, Cement and concrete research, vol.21 pp. 179–189.

KJELLEN, R.J. DETWILER, O.E. GJØRV, 1991b. *Backscattered electron imaging of cement paste specimens: Specimen preparation and analytical methods* Cement and concrete research, vol.21, pp. 388–390.

KLEMM A.H., KLEMM P., 1997: *Ice formation in pores in polymer modified concrete. The influence of admixtures on the water to ice transition in cementitious composites subjected to freezing/thawing cycles*. Building and environment, vol.32, No.3, 7p.

KLUR 1996. *Etude par RMN de la Structure des Silicates de Calcium Hydrates*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 250p.

L

LAMBERT, P., PAGE, C.L. et SHORT. N.R, 1985. *Pore solutions chemistry of the hydrated system tricalcium/ sodium chloride/ water*. Cement and Concrete Research 15 pp. 675-687.

LARIVE, E., 2002. *Etude expérimentale des roches à très faible perméabilité par la mise en œuvre d'un perméamètre de précision*. Thèse de doctorat Montpellier, 189p.

LAUBITZ, M.J. 1984. *Axial heat flow method of measuring thermal conductivity*, compendium of thermophysical property measurement methods, vol 1, pp.11-60, Edited by K.D.Magelic, A.Cezailigan and V.E.Peletsky, plenum press, New York.

LAUVERJAT, J., 1967. *Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de l'Albien dans le centre de Paris*. Thèse 3^e cycle, Paris, 211p.

LAUVERJAT, J., 2006. *Les aquifères de l'Albien du Bassin de Paris dans les eaux souterraines*. SGF, B.R.G.M., Mag. Géos. Géochronique, 72p.

LE CHATELIER, 1887. *Recherches expérimentales sur la constitution des ciments hydrauliques. Suivi de Propositions données par la Faculté*, Paris, 1887, 90p.

LEDER, S., 2008. *Etude et traitement du signal dans le cadre de l'essai FDR appliqué aux roches*; Rapport de stage IPGP, 47p.

LEMOINE, P., 1911. *Géologie du Bassin de Paris*. Paris : Librairie Scientifique A. Hermann & Fils, 408 p.

LEON Y LEON C., 1998, *New perspectives in mercury porosimetry*, Advances in colloid and interface science, no.76-77, pp. 341-372.

LE PLUART, 2002, *Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. Thèse INSA de Lyon, 525p.

LONGIN, G., ABOU AKAR, A., BRAY, P., 1994. *Risque de pollution des nappes d'eau douce du fait des exploitations géothermales de l'aquifère du Dogger du Bassin parisien. 2. Dangers présentés par les puits géothermiques vis-à-vis des puits producteurs d'eau douce* (Convention Ademe-BRGM 2 07 0028). Rap. BRGM R 38033, 55p.

LOPEZ, S., HAMM, V., LE BRUN, M., SCHAPER, L., BOISSIER, F., COTICHE, C., GIUGLARIS E. 2010. *40 years of Dogger aquifer management in Ile-de-France, Paris Basin, France*. Geothermics, Vol. 39, Issue 4, pp.339-356.

LOTTHENBACH, B., WINNEFELD, F., ALDER, C., WIELAND, E., LUNK, P., 2007. *Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research vol.37, pp.483–491.

LUBINSKI, A., 1951. *Influence of tension and compression on straightness and buckling of tubular goods in oil wells*. API Proc., Prod. Bull. pp.237-31.

LUCKHAM, P.F. & ROSSI, S., 1999. *The colloid and rheological properties of bentonite suspensions*. Advances in Colloid and Interface Science, pp.43-92.

M

MAHBOUBI, A., & AJORLOO, A., 2005. *Experimental study of the mechanical behavior of plastic concrete in triaxial compression*. Cement and concrete research, Vol. 35, no2, pp.412-419.

MARI J.-L., GLANGEAUD F., COPPENS F., 2001. *Traitement du signal pour géologues et géophysiciens*. Technip. ISBN : 2710807866,9782710807865.

MARSH, B.K., DAY, R.L., BONNER, D.G., 1985. *Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash*. Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 1027-1038.

- MARTIN, B., DURASTANTI, J.F., et PEUREUX, B., 1994. *Méthode d'identification de la conductivité thermique des matériaux isolants*, Entropie, vol 147, pp. 47-52.
- MATSUO, 1973. *Drilling for geothermal steam and hot water*. In: Armstead, H.C.H (Ed.), Geothermal Energy. UNESCO, Paris. pp.73-83.
- MEDUCIN, F., ZANNI, H., NOIK, C., HAMEL, G., BRESSON, B., 2008. *Tricalcium silicate (c3s) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200 °c)*. Cement and Concrete Research no38, pp.320–324.
- MEGNIEN, C.L., 1970, *Atlas des aquifères de la Région parisienne*. Paris : ed. B.R.G.M., 62 cartes, 1 notice, 152p.
- MEGNIEN, C., 1979. *Hydrogéologie du centre du bassin de Paris*. Mém. B.R.G.M., 98, 532 p.
- MEGNIEN C., and DEBRAND-PASSARD, 1980. *Etape de l'évolution de bassin de Paris*. In : Megnien C(ed), Synthèse géologique du Bassin de Paris – I, Stratigraphic et paleographie vol.101, pp.437-455.
- MEJLHEDE N., ATKINS,J.F., NEUHARD, J., 1999). *Ribosomal -1 frameshifting during decoding of Bacillus subtilis cdd occurs at the sequence CGA AAG*. J. Bacteriol 181, no 9, pp.2930-2937.
- MERLE, D. (coord) ,2008. *Stratotype Lutétien*. Muséum National d'Histoire Naturelle. Paris ; Biotope, Mèze ; BRGM, Orléans, 288 p.
- MICHAUX, M., NELSON, E.B., VIDICK, B., 1990. *Chemistry and characterization of Portland cement, Chapter 12*. Nelson E.B. edition, Well Cementing, Schlumberger, Netherlands
- MINDESS, S., & YOUNG, J. F., 1981 *Concrete*. Englewood, NJ: Prentice-Hall, 200p.
- MINDESS, S., YOUNG, J.F., DARWIN, D., 2002. *Concrete*. 2sd Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- MINDESS, S., YOUNG, J.F., DARWIN, D., 2003. *Concrete*. Prentice Hall, Second edition, 644p.
- MISSENARD, A., 1965. *Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges*. Paris : Editions Eyrolles, pp.307-325.
- MOUNANGA, P., 2003. *Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 218p.

N

- NACHBAUR, L., 1998 ; *Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration*, Journal of colloid and interface science ; n° 202, pp. 261-268 ;
- NAZARIAN, S., YUAN, D. AND TANDON, V., 1999, *Structural field testing of flexible pavement layers with seismic methods for quality control*, Transp. Res. Rec., No.1654, pp. 50–60.

- NELSON, E.B., 1990. *Well cementing*. Schlumberger Educational Services, Texas, 250p.
- NEVILLE, A.M., 2000. *Propriétés du béton*. Paris : Editions Eyrolles (traduction du CERIB), 806p.
- NGANYA, T., 2000. *Intérêt d'utilisation d'isolants locaux dans l'habitation au Cameroun*. Thèse doctorat, ENSP de Yaoundé.
- NGUYEN, J.P., 1993. *Le forage*. Edition Technip, Paris and Institut Français de pétrole Rueil Malmaison, 192p.
- NGUYEN, T., S., 2006. *Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaire*, Thèse INSA Toulouse, 222p.
- NONAT, A., 1994. *Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate*. Materials and Structures, vol. 27, n°168, 1994, pp. 187-195.
- NONAT, A., 2004. *The structure and stoichiometry of C-S-H*. Cement and Concrete Research, Vol34, no9, pp.1521-1528.
- NORME EN-197-1, 2000. *Ciments – Partie 1 : Composition, spécifications et critères et conformité des ciments courants*. 4p.
- NORME ISO 10426-1:2000: *Petroleum and natural gas industries - Cements and materials for well cementing - Part 1: Specification. - 1st edition-* API (American Petroleum Institute).
- NORME NF-197-1-2000: *Compositions, spécifications et critères de conformité des ciments courant*.
- NORME NF P 94-420 2000. *Roches - Détermination de la résistance en compression uniaxiale*.
- NORME NF EN 12664 2001. *Matériaux pour le bâtiment – Détermination de la résistance thermique par la méthode de la plaque chaude gardée et la méthode fluxmétrique*.
- NORME NF P 94-425 2002. *Détermination du module de Young et du coefficient de poisson*
- NORME NF EN 14146, 2004, *Méthodes d'essai pour pierre naturelle – Détermination du module d'élasticité dynamique (par la mesure de la fréquence de résonance fondamentale)*, AFNOR, 91.100.15
- NORME NF EN 993-15 2005. *Méthodes d'essai pour produits réfractaires façonnés denses – Partie 15 détermination de la conductivité thermique par la méthode du fil chaud (parallèle)*.
- NORME NF EN 14579 2005. *Méthodes d'essai pour pierres naturelles – Détermination de la vitesse de propagation du son*.
- NORME NF EN 14580, 2005 *Méthodes d'essai des pierres naturelles - Détermination du module d'élasticité statique*.

NORME NF EN 1992-1-1, 2005. *Eurocode 2 : Calcul des structures en béton, partie 1-1 : Règle générale et règles pour les bâtiments*. 207p.

NORME ISO 10426-1, 2009 : *Industrie du Pétrole et du gaz naturel- Ciment et matériaux pour la cimentation des puits-Partie 1 : spécification*. Edition 3, 40 p.

NYAME, B. K. & ILLSTON, J. M. 1980. *Capillary Pore Structure and Permeability of Hardened cement Paste*," 7th Intl. Cong. Cem. Chem., vol.2, VI, 181 p.

NYAME, B. K. & ILLSTON, J. M., 1981. *Relationships Between Permeability and Pore Structure of Hardened Cement Paste*. Mag. Concr. Res., no.116, pp.139-46.

O

ODLER, I., & KOSTER, H., 1991. *Investigation on the structure of fully hydrated portland cement and tricalcium silicates pastes. III. Specific surface area and permeability*. Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp. 975-982.

P

PAUL, M., & GLASSER, F.P., 2000. *Impact de la chaleur prolongée (85 ° C) une cure humide de ciment Portland pâte*. Cement and concrete research, vol.30, no.12, pp. 1869-1877.

PEIFFER, L., MAUDUIT C., MARCHETTI, M., 2009. *Opération 11P063 : outils avancés de calcul et de dimensionnement des structures de chaussées - Sujet 1 Mesure de conductivité thermique des matériaux employés en technique routière*. LCPC, CETE de l'ouest, 74p.

POMEROL, C., 1978. *Evolution paléogéographique et structurale du BassIN de Paris, du Précambrien à l'actuel, en relation avec les régions avoisinantes*. Netherland : journal of geosciences / Geol mijnbouw no.57, pp.533-545.

POMEROL, CH. & FEUGUEUR, L., 1974. *Bassin de Paris Ile-De-France Pays de Bray*. Masson et cie., Editeurs. 215 p.

POPOVICS, 1992. *Properties, Specifications and Testing* Second. Edition Published in the United States of America by Noyes Publications Mill Road, Park Ridge 592p.

POWERS, T., C., 1935. *Absorption of water by Portland Cement Paste during the Hardening Process*. Industrial and Engineering Chemistry, Vol.27, no.7, 25p.

POWERS, T., C., COPELAND, L.F., HAYES, J.C., MANN, M., 1954. Journal of the American Concrete Institute, vol.51, no3, pp.285-298; (cité par POPOVICS, 1992)

Q

QUANG, N., 2007. *Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*. Thèse de Doctorat, E.N.P.C., 229 p.

R

- RAHMAN, A.A., & DOUBLE, D.D, 1982. *Dilation of portland cement grains during early hydration and the effect of applied hydrostatic pressure on hydration* Cement and Concrete Research. Vol. 12, pp.33-38.
- RAMBAUD, D., & KERJEAN, M., 1993. *Concession de Saint-Martin- De Bossenay (Aube) ; Vulnérabilité des aquifères profonds et superficiels vis à vis des installations du champ pétrolier*. Rap. BRGM R 36739 CHA 4S 93, 33 p.
- RAMACHANDRAN, V.S., SEELEY, R.C., POLOMARK, G.M., 1984. *Free and combined chloride in hydrating cement and cement compounds*. Materials and Structures, Vol. 19, pp.285-289.
- RAMACHANDRAN, V.S., and CHUN-MEI, Z., 1986. *Hydration kinetics and microstructural development in the $3CaO.Al_2O_3-CaSO_4.2H_2O-CaCO_3-H_2O$ system*. Materials and Structures, vol. 19, n°114, p. 437-444.
- RAOULT, Y., BOULEGUE, J., LAUVERJAT, J., et OLIVE, P., 1997. *Contribution de la géochimie à la compréhension de l'hydrodynamisme de l'aquifère de l'Albien dans le Bassin de Paris*. Paris : C.R. Acad. Sci., Sciences de la terre et des planètes pp. 419-425.
- RAOULT, Y., LAUVERJET, J., BOULEGUE, J., OLIVE, P., et BARIAC, THIERRY., 1998. *Etude hydrogéologique d'une ligne d'écoulement de l'aquifère de l'Albien dans le bassin de Paris entre Gien-Auxerre et Paris*. Bulletin Société Géologique de France, vol.169, no.3, pp.453-457.
- RASHEEDUZZAFAR, S., et EHTESHAM-HUSSAIN E., 1991. *Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete*. Cement and Concrete Research 21, n° 5 pp. 777-794.
- REGOURD, M., HORNAIN, H., 1975. *Applications de la microscopie électronique à balayage*. Revue des matériaux de construction, n° 693, pp.73-87.
- RIETVELD, 1969: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. J. Appl. Crystallogr., no.2, pp.65-71.
- ROJAS, J., & al. 1989. *Caractérisation et modélisation du réservoir géothermique du Dogger, Bassin parisien, France, rapport final*. Rap. BRGM R 30169 IRG SGN 89, 239p.
- ROUX, J.C., 2006. *Aquifère et eaux souterraines en France*. Orléans BRGM, Tome 1. ISSN 1773-7893- ISB 10 : 2-7159-0980-2- ISBN 13 : 978-2-7159-0980-9, 479p.
- RUMMEL, F., and KAPPELMEYER, O., 1993. *Geothermal Energy- future energy source?* Verlag C.F. Müller Karlsruhe, 98p.
- RYDEN, N., EKDAHL, U. AND LINDH, P., 2006, *Quality control of cement stabilised soils using on-destructive seismic tests*, In Advanced testing of fresh cementitious materials, Lecture 34, pp. 1–5. Stuttgart, Germany: Inst. fur Werkstoffe im Bauwesen Universiteit

S

- SAAD A., 2011, *Influence du changement climatique et des conditions extrêmes sur les massifs fractures*. Rôle des fluides dans leur processus d'altération, Thèse de doctorat, Univ. Paris Est, 285p.

SAILLIO, M., 2012. *Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés. Influence sur le transport ionique*. Thèse Université Paris Est, Marnes la Vallée. 317p.

SAVAGE, D., 1997. *Review of the Potential Effects of Alkaline Plume Migration from a Cementitious Repository for Radioactive Waste. Implications for Performance Assessment*. UK Environment Agency Technical Report, 60p.

SAVAGE, D., WALKER, C., ARTHUR, R., ROCHELLE, C., ODA, C., TAKASE, H., 2006. *Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals*. Physics and Chemistry of the Earth, 11p.

SCHWARTZ, W., SUJATA, K., JENNINGS, H.M., GERDES, A., WITTMANN, F.H., 1997. *Chemically modified hydration of Portland cement and its implication for the kinetics of the hydration of ordinary Portland cement*. Second RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon (France), pp.235-253. (Cite par MANOUNGA, 2003)

SIERA, R., 1982. *Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de C3S et de ciment Portland*. Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées 117 pp.77- 81.

SMITH S. W. *The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing*. Hard Cover.1997. ISBN : 0-9660176-3-3

SOYER R., 1953. *Géologie de Paris*. Paris : Impr. nationale, 610p.

SOYER R., et CAILLEUX, A., 1960. *Géologie de la région parisienne*. Paris : Presse Universitaire de France, 127 p.

STERN, O., 1924. *Zeit Electrochem.* 30, 508p. (cité par SAILLIO, 2012)

SURYAVANSHI, A.K., & SCANTLEBURY, J.D., 1996. *Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate*. Cement and Concrete Research, Vol.26, no.5 pp.717-727.

T

TAKLA, I., 2010. *Comportement Thermo-Hydro-Mécanique d'un ciment pétrolier sous l'effet du CO₂*. Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, 246p.

TANG L., & NILSSON, L.O. 1993. *Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars.*, Cement and Concrete Research, no.23, pp.247-253.

TAYLOR, H.F.W., 1976. *Hydraulic cement pastes : their structure and properties*. Cement and concrete Association, Slough, England, pp.14-19.

TAYLOR, H.F.W., 1990. *Cement Chemistry*. San Diego: Academic Press Limited, 465p.

TAYLOR, H.F.W., 1997. *Cement chemistry*. Academic press, 475p.

TENNIS, P.D., & JENNINGS., 2000. P. D. *A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, 30(6), pp.855–863.

THEISSING, E.M., & HEST-WARDDENIER, E., 1978. *The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research, pp. 683-691 (cité par SAILLO, 2012).

THOMAS, J.J., JENNINGS, H.M., ALLEN, A.J., 1999. *The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques*. Concrete Science and Engineering, vol. 1, pp.45-64.

THOMAS, F., MICHOT, L.J, VANTELON, D., MONTARGES, E., PRÉLOT, B., CRUCHAUDET, M., DELON, J.F., 1999. *Layer charge and electrophoretic mobility of smectites*. Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspect 159, pp.351-358.

TRIVED, D.P., HOLMES, R.G.G., BROWN, D., 1992. *Monitoring the in-situ performance of a cement/bentonite cut-off wall at a low level waste disposal site*. Cement and concrete research, vol.22, Issues 2-3, pp.339-349.

TSIMBROVSKA (1962) cite dans POPOVICS, 1992: *Properties, Specifications and Testing* Second. Edition Published in the United States of America by Noyes Publications Mill Road, Park Ridge 592p;

U

ULM, F.J., GONSTANTINIDES., G., HEUKAMP, F.H., 2004. *Is concrete a poromechanics materials ? A multiscale investigation of poroelastic properties*. Materials and Structures/Concrete Science and Engineering, vol.37 pp.43–58.

V

VEIZER, J.D., ALA, D., AZMY, K., AZMY, P., BRUCKSCHEN, D., BUHL, F., BRUHN, F., CARDEN, G.A.F., DIENER, A., EBNETH, S., GODDERIS, Y., JASPER, T., KORTE, F., PAWELLEK, O.G., PODLABA, STRAUSS, H., 1999. *$^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater*, Chem. Geol. Vol.161, pp.59-88.

VERBECK, G.J., & HELMUTH, R.A., 1968. *Structures and physical properties of cement paste*. Proceeding of fifth international symposium on chemistry of cement, Tokyo, Vol 3, pp.1-32.

VERBECK, G.J., HELMUTH, R.H., 1968. *Structures and physical properties of cement paste*. 5ème Proceeding of fifth international symposium on chemistry of cement, Tokyo, Vol 3, pp.1-32.

VERMOTTE, P., 1937. *Etude de la conductivité thermique*. C.R. Acad, Paris, vol 204, 563p.

VERNET, C. & CADORET, G., 1991: *Voies nouvelles du béton, suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des bétons à hautes performances*. Cachan, France, 1991. (Cité par Zreiki, 2009).

VERNET, C., 1992. *Introduction à la physico-chimie du ciment Portland*. Technodes, Centre de Recherche Industrielle et Technique, France. 87p.

VERNOUX J.F., 1997. *Synthèse hydrogéologique du Crétacé inférieur du bassin de Paris*. rapport BRGM - R 39702.

VON HERZEN, R. P., & MAXWELL, A. E., 1959. *The measurement of thermal conductivity of deep-sea sediments by a needle probe method*. Journal of Geophysical Research, Vol.64, pp.1557–1563.

W

WALLER, V., 2000. *Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression*. Thèse de Doctorat, E.N.P.C.: Paris, 317 p.

WANG, H.F., & HART, D.J., 1993. *Experimental error for permeability and specific storage from pulse decay measurement*, INT. Journal Rock. Mechanical Mining Science & Geomechanics. Abstr., Vol. 30 no.7, pp 1173-1176. Cité dans Coll, 2005.

WASHBURN E., 1921. *Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material*. Proceedings of National Academy of Sciences, Vol.7, pp. 115-116.

X

XU, Y., CHUNG, D.D.L., 2000. *Effect of sand addition on the specific heat and thermal conductivity of cement*. Cement and Concrete Research, vol. 30, no1, pp. 59-61.

Y

YAMAGUCHI, T., YAMADA, F., HOSHINO, S., MUKAI, M., TANAKA, T., NAKAYAMA, S., 2008. *Development and verification of a reactive transport model for long-term alteration of bentonite–cement–seawater systems*. Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement Physics and Chemistry of the Earth, Vol.33, Supplement 1, pp.S285–S294

YANG, M., & JENNINGS, H.M., 1995. *Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste*. Advanced Cement Based Materials, vol.2, no.2, pp.70-78.

YANG, D., 2008. *Caractérisation par la mesure de perméabilité au gaz de l'endommagement mécanique et hydrique dans l'EDZ des argilites du Callovo-Oxfordien*. Thèse Mines de Paris, 208p.

YAZICI, H., 2006. *The effect of curing conditions on compressive strenght of ultra high strength concrete with high volume minerale admixtures*. Building and Environment no.42, pp.2083-2089. (Cité par Takla, 2010).

Z

ZHANG, X., 1993. *Métrologie par méthode quasi-instationnaire: modélisation, identification, et application à la caractérisation des solides*, thèse de doctorat de l'INPL. 220p.

ZHOU, Q & BEAUDOIN, J.J., 2003. *Effect of applied hydrostatic stress on the hydration of Portland cement and C3S*. NRC-CNRC. Canada, 30p.

ZREIKI, J., 2009. *Comportement du béton au jeune âge dans les structures massives. Application au cas de réparation des ouvrages*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 242p.

ANNEXES

Annexe I Genèse du bassin de Paris

Cénozoïque	Pliocène		Ancien axe hercynien accuse léger rejeu			
			Epirogénétique positif = dégagement des plateformes structurales			
	Miocène		Paroxysme Alpin. Larges cours d'eau issu du Massif central		Calcaire graviers argilo-quartzeux	
			Regression (mer stampienne)		Calcaire chattiens lacustre parfois meuliérisés	
	Oligocène		Tansgression		Dépôt du sable de Fontainebleau	
		Eocène	Lutétien	Phase sableuse, régime lagunaire		Sédimentation évaporitique ou chimique
	Formation détritique grossière,				Faciès calcaire	
	Tansgression					
	Yprésien		Mouvement orogénique affectant Pyrénées + Alpes			
		Retour aux conditions marines		Sable de Cuise		
Régime lagunaire			Dépôt des sables d'Auteuil + Argile plastique			
Paléogène		Erosion du Thanétien				
	Transgression Dano-Montienne envahit le Bassin de Paris				Formation de Calcaire construit récifal + Marne continentale	
Mésozoïque	Crétacé	Supérieur	Emersion du bassin de Paris			
			Regression			
			Ouverture baie de Biscay = extension + régime compressif			
		Mer Boréale transgressive vers le bassin de Paris		Dépôt de couche de craie		
				Emersion bassin de Paris.		
	Inférieur	Regression				
		Ouverture du golfe de Gascogne entraîne un arrêt du régime distensif + séparation		Principal dépôts sableux + sables verts glauconieux	Nappe de l'albien	
			Plateforme carbonatée			
	Jurassique	Supérieur		Caractère pélagique des mers. Puissance des dépôts considérable		
		Moyen		Bassin de Paris rentre en contact avec la mer du Jura par le seuil de la Bourgogne	Mise en place d'une plateforme carbonatée	Nappe du Dogger
		Inférieur		Ouverture du détroit de Poitou		
	Trias	Supérieur		Extensions E-W à la transition Trias-Lias		
			Transgression marine importante			Formation de plaine évaporitique
Moyen			Transgression Lagunaire (Muschelkalk)		Sédimentation chimique	
Inférieur				Sédimentation marine		
Paléozoïque	Permien		Extension N-S due à la dislocation de la Pangée (Rifting Permien)			
			Plissements parallèles en alignement avec la direction Armoricaire			
	Carbonifère		Paroxysme "hercynien" après la collision entre Gondwana et Laurentia-Baltica			
	Silurien	Supérieur		Bordure Nord affectée par plissements Calédoniens		Sédimentation Schisto-gréseuse + matériaux volcaniques
				Formation chaîne calédonienne		
		Inférieur		Fermeture océan Lapétus, collision entre Laurentia et Baltica		
	Trois grandes unités distinctes: Gondwana, Baltica et Laurentia					

Annexe II

Liste des ciments de l'API (Extrait de la norme ISO 10426-1:2009)

CLASS A: Ce produit est obtenu par broyage du clinker, composé essentiellement de silicate de calcium hydraulique, généralement contenant une ou plusieurs formes de sulfate de Calcium comme additif broyé. Au choix du fabricant, des additifs de traitement peuvent être utilisés dans la fabrication du ciment de la classe A, à condition que ces matières dans les quantités utilisées répondent aux exigences de la norme ASTM C465. Ce produit est destiné à être utilisé lorsque des propriétés particulières ne sont pas prises en considération et est disponible uniquement en classe O, semblable à la norme ASTM C150, type

CLASS B: Ce produit est destiné à être utilisé lorsque les conditions exigent une résistance aux sulfates modérée ou élevée et est disponible à la fois dans MSR et les notes de THV, similaires à la norme ASTM C150, type II.

CLASS C: Ce produit est destiné à être utilisé lorsque les conditions exigent une résistance au sulfate initiale élevée et est disponible en S, MSR et Grades RSS, similaires à la norme ASTM C150, type III.

CLASS D: Ce produit est obtenu par broyage du clinker, composée essentiellement de silicate de calcium hydraulique, généralement contenant une ou plusieurs formes de sulfate de calcium comme additif broyé. Au choix du fabricant, des additifs de traitement peuvent être utilisés dans la fabrication de ciment de classe D, à condition que la quantité des matières utilisées répondent aux exigences de la norme ASTM C465. En outre, au gré de du fabricant, des agents modificateurs peuvent être broyés ou mélangés lors de la fabrication. Ce produit est destiné à une utilisation dans des conditions de températures et pressions modérément élevées et est disponible en MSR et les notes de THV.

CLASS G: Ce produit est obtenu par broyage du clinker, composé essentiellement de silicate de calcium hydraulique, généralement contenant une ou plusieurs formes de sulfate de calcium comme additif broyé. Aucun autre additif que le calcium sulfate ou de l'eau, ou les deux, doivent être broyés ou mélangés avec du clinker au cours de la fabrication du ciment de classe G. Les additifs chimiques, comme l'exige le chrome (VI), sont autorisés, à condition que ces additifs n'empêchent pas le ciment d'accomplir ses objectifs. Ce produit est destiné à être utilisé en tant que base de ciment et est disponible dans MSR et les notes de THV.

CLASS H: Ce produit est obtenu par broyage du clinker, composé essentiellement de silicate de calcium hydraulique, généralement contenant une ou plusieurs formes de sulfate de calcium comme additif broyé. Aucun autre additif que le calcium sulfate ou de l'eau, ou les deux, doivent être broyés ou mélangés avec du clinker au cours de la fabrication de la classe H. Des additifs chimiques, comme l'exige le chrome (VI), sont autorisés, à condition que cet additif n'empêche pas le ciment d'accomplir son objectif. Ce produit est destiné à être utilisé en tant que base de ciment bien et est disponible dans MSR et les notes de THV.

Annexe III

Etat de l'art des mesures de conductivité thermique

1. Généralités

D'après [Clauser et Huenges, 1995](#), les mesures de conductivité *in situ* sont les plus précises mais peu utilisées. Il est important de noter que les transferts de chaleur ne sont pas nécessairement isotropes et ne représentent qu'une portion de l'échantillon total, c'est pour cette raison que les mesures en laboratoire doivent être faites suivant la nature de l'échantillon étudié. Il existe plusieurs méthodes expérimentales utilisées pour mesurer la conductivité thermique classées selon différents critères [[Degallaix et Ilchner, 2007](#)] :

Mesure en régime permanent et transitoire

Les mesures relatives aux transferts d'énergie font généralement appel à deux sortes de régimes communément appelés **régime permanent** (ou stationnaire : le temps est indépendant) et **régime transitoire** (évolution du champ de température avec le temps) ce qui est traduit dans l'expérimentation par des méthodes de mesures différentes.

Mesure absolue ou relative

Une mesure est dite relative lorsqu'on obtient le résultat souhaité par comparaison avec un matériau étalon (les valeurs sont connues). Dans le cas contraire la mesure est dite absolue.

Flux axial ou radial

Il s'avère nécessaire d'imposer un profil de température relativement simple afin d'éviter une interprétation complexe des mesures et par conséquent obtenir un gain de temps. C'est pour cette raison qu'un flux axial (linéaire) ou radial est imposé (cylindre ou sphère).

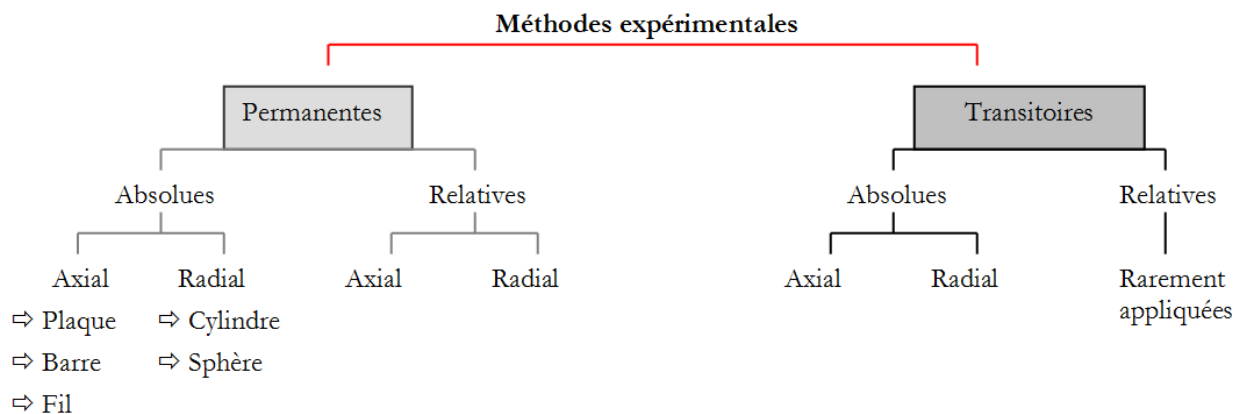


Figure IV-37 Vue d'ensemble sur les méthodes expérimentales de mesure de la conductivité thermique (Modifiée d'après [Degallaix et Ilchner, 2007](#))

Nous proposons de comparer trois méthodes en régime permanent et cinq méthodes en régime transitoire. Une synthèse des méthodes est réalisée afin de choisir la méthode la plus adaptée dans le cadre de cette étude.

2. Dispositif de mesure en régime permanent

Les méthodes permanentes se basent sur l'équation (2.3) et sont utilisées pour mesurer les conductivités thermiques de certains matériaux. Comme il a été précisé, dans le cadre d'un régime permanent, le milieu est soumis à un flux stationnaire (indépendant du temps) et en équilibre thermique (1^{ère} loi de la thermodynamique). Le principe de mesure en régime permanent s'appuie donc sur la loi de Fourier et sur les conditions aux limites. Ainsi, le principe s'appuie sur l'exploitation des mesures de la température en divers points du matériau considéré. Il est donc possible de déterminer les grandeurs physiques du milieu [Filali, 2006].

2.1 Dispositifs pour des mesures relatives, avec flux axial

Principe général de la méthode [Laubitz, 1984] :

Le dispositif repose sur le principe de comparaison : Deux éprouvettes cylindriques (épreuve de référence et éprouvette à caractériser) sont placées entre deux sources de chaleur qui peuvent être obtenues par l'utilisation d'un liquide circulant dans un circuit fermé maintenu à température constante. La conductivité thermique, λ_{ref} de l'éprouvette étalon est connue, tandis que celle de l'éprouvette λ est à calculer. Le rapport longueur/section des éprouvettes est choisi en fonction de leur conductivité thermique. Les deux éprouvettes sont parcourues par un flux axial identique en faisant abstraction des pertes latérales. Les températures, T_1 , T_2 et T_3 correspondent aux interfaces entre sources éprouvette-éprouvette et éprouvette-puits et éprouvettes.

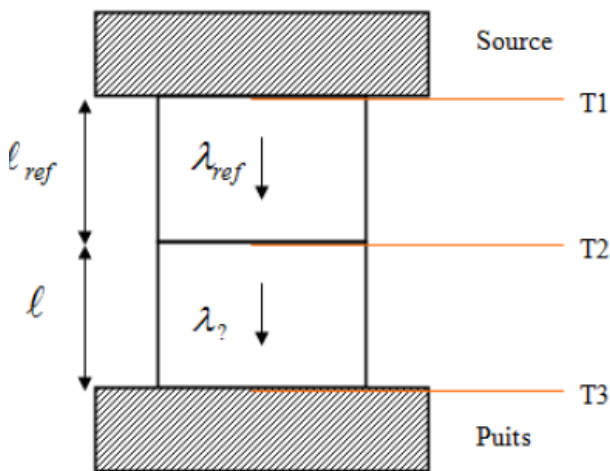


Figure 2: Principe de la méthode de comparaison Degallaix et Ilchner, 2007

A l'aide de l'équation (2.3) la conductivité est calculée par:

$$\lambda = \lambda_{ref} \frac{(T_1 - T_2) \cdot l}{(T_2 - T_3) \cdot l_{ref}}$$

l et l_{ref} Longueur des éprouvettes

$T_{1,2,3}$ Température (Kelvin)

Difficultés expérimentales :

Nécessité que la température reste constante pendant toute la durée de l'essai y compris pendant le délai de la mise en place du régime permanent. Il est nécessaire que le volume et le débit du liquide soient bien proportionnés afin de limiter les fluctuations de températures ;

Pour les bon conducteurs, les pertes latérales par rapport au flux axial. Il convient alors d'augmenter la longueur, afin de faciliter la mesure des températures

Ainsi il s'agit d'une très **bonne méthode pour les bons conducteurs**. En revanche pour les isolants il existe des problèmes de pertes latérales dues à la géométrie de l'échantillon.

Pour les matériaux isolants les pertes latérales donc sont à prendre en considération et par conséquent la géométrie des éprouvettes. Ainsi d'après la littérature [Degallaix et Ilchner, 2007 ; Filali, 2006] les éprouvettes de type planaire sont les plus adaptées.

2.1.1 Méthode des plaques chaudes [Martin et al., 1994 ; Deponete et Phillippo, 1997]

Principe de la méthode : Deux plaques de matériaux isolants sont placées entre deux plaques métalliques contenant des sondes de température. La mesure se fait donc par comparaison.

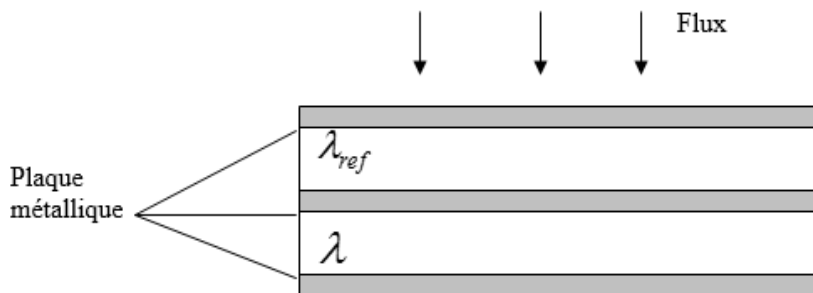


Figure 3 : Schémas de la méthode des plaques chaudes

Difficultés expérimentales :

Le gradient de température est élevé dans les éprouvettes en raison de leur mauvaise conductivité. L'épaisseur des sondes n'en devient plus négligeable par rapport à celle de l'éprouvette ;

Les plaques métalliques engendrent une variation de température entre les surfaces. Cette erreur doit être corrigée par le calcul ;

L'étalon doit être caractérisé par une conductivité thermique très voisine de celle qui est à mesurer.

Avec des longueurs d'éprouvette un peu près identiques, les incertitudes de mesures des différentes températures restent comparables. Une analyse de l'incertitude totale doit être faite

2.3 Dispositifs pour des mesures absolues avec flux axial

Principe de la méthode : Les dispositifs pour les mesures absolues avec flux axiaux consistent à mesurer le flux de chaleur à l'aide d'un débit de chaleur (fourni par un four).

Difficulté de mise en œuvre :

Effort pour mise en œuvre expérimentale presque toujours complexe.

L'instrumentation auxiliaire autour de l'éprouvette est plus volumineuse sur l'équipement de base pour limiter le flux parasite ainsi que les pertes latérales

La solution la plus attrayante pour éviter les pertes latérales est le principe de **la plaque chaude gardée**.

2.3.1 Plaques chaudes gardées NF EN 12664 (2001)

La plaque chaude gardée est majoritairement utilisée pour les matériaux isolants. Afin d'éviter les pertes latérales, une garde active est utilisée et soumise au même gradient de température que l'éprouvette (à l'aide d'un four auxiliaire). Ainsi tous les éléments de la surface latérale sont placés à la même température [Martin et al. 1994 ; Deponte et Phillippo, 1997 ; Degallaix et Ilchner, 2007] .

Mode opératoire : Les deux échantillons sont entre deux plaques de refroidissement (système symétrique). Un enroulement résistif entre les deux échantillons assure un transfert unidirectionnel. Les températures T_1 et T_2 sont mesurées à l'aide de deux thermocouples disposés de part et d'autres des échantillons.

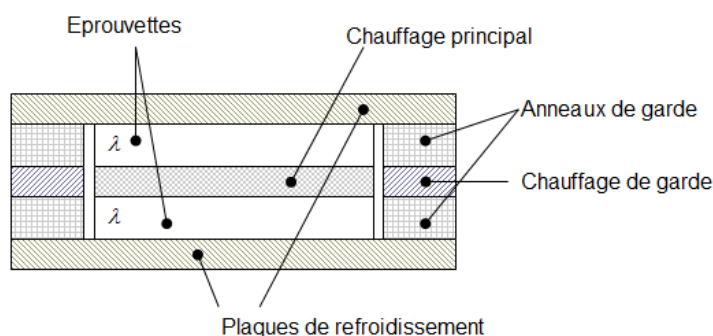


Figure 5 : Schémas représentant l'appareil à barre divisée (d'après Degallaix et Ilchner, 2007)

Difficultés expérimentales :

L'anneau doit être réalisé dans le même matériau que l'éprouvette et l'espace entre l'éprouvette et l'anneau de garde doit rester petit ;

La puissance du four est à prendre en compte pour calculer la conductivité thermique ;

Il faut atteindre le régime permanent ce qui peut être très long (jusqu'à 24h) ;

Il faut obtenir un flux unidirectionnel dans l'échantillon ;

Difficulté d'obtenir des mesures précises

Une autre alternative consiste à mesurer directement le flux thermique par un ou deux fluxmètres ce qui **permet de supprimer la garde**.

3. Technique de mesure en régime transitoire

Les mesures de la conductivité thermique par les méthodes transitoires consistent à exploiter des signaux de températures. Le principe de mesure s'appuie sur un modèle développé à partir de

l'équation de conservation de l'énergie qui permet de trouver une relation directe entre les paramètres d'entrée et les grandeurs mesurées [Filali, 2006].

3.1 Méthode du film chauffant [Vermotte, 1937]

Une feuille mince servant d'élément chauffant est collée entre deux échantillons du matériau à caractériser. Le dispositif doit être maintenu à une température homogène constante avant chaque début d'essai.

Mode opératoire : Au temps t égale 0 la feuille mince est chauffée avec une puissance constante et la variation temporelle de la température de la feuille est enregistrée. La puissance P fournie impose alors entièrement le flux thermique $Q = P/S$ à la surface S de la feuille (ou $Q = P/2S$ pour l'arrangement symétrique).

Il est important d'imposer certaines conditions initiales au système et de choisir la longueur l de manière à ce qu'il n'y ait pas d'échauffement de la surface ce qui risquerait de fausser la mesure.

La solution $T(0, t)$ se présente sous forme d'un développement en série infinie. Dans la pratique, une approximation est utilisée pour des temps courts :

$$T(0, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \lambda \rho c}} \cdot \sqrt{t}$$

La conductivité thermique λ , s'obtient alors à partir de la pente d'un graphe de la température en fonction de racine carré de t où ρ est la masse volumique (kg.m^{-3}) et c la chaleur spécifique (par unité de masse). Une deuxième possibilité consiste à limiter la longueur de l'éprouvette et à continuer les mesures jusqu'à ce que la variation de la température du film augmente linéairement avec le temps [Zhang, 1993 ; Degallaix et Ilchne, 2007].

Difficultés expérimentales :

Afin d'obtenir une solution pratique, de l'équation de diffusion de la chaleur, il faut que la capacité calorifique de la feuille soit négligeable ;

Choisir les bonnes conditions aux limites;

Interprétation d'une courbe (conductivité thermique sur racine de t .)

3.2 Méthode du fil chaud [Von Herzen & Maxwell, 1959]

Cette méthode permet de mesurer la conductivité thermique en utilisant une aiguille chauffante. La méthode du fil chaud est une méthode de caractérisation très connue et utilisée dans le monde industriel grâce à sa rapidité de mise en œuvre et son coût peu élevé [Cull, 1974].

La méthode s'applique aux mauvais conducteurs de chaleur ($\lambda < 3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [Filali, 2006 ; Degallaix et Ilchne, 2007].

Mode opératoire : Un fil métallique très fin parcouru par un courant électrique est placé entre deux blocs du matériau à étudier (pour matériaux solides) ou dans une enceinte fermée pour les gaz et les liquides [Filali, 2006]. Le fil est relié à une alimentation électrique qui lui fournit un échelon de puissance et sert de source de chaleur cylindrique. Une fois la température stabilisée,

un courant thermique est introduit au temps t_0 . De manière similaire à la méthode du film chauffant, l'évolution temporelle de la température du fil est mesurée. Cela permet d'en déduire la conductivité thermique λ du matériau à caractériser [Garibaldi, 2010].

Afin que le champ de température ne soit pas perturbé par des fils thermo-électriques, la température est déterminée par l'intermédiaire d'une mesure de la résistivité électrique du fil [Degallaix et Ilchner, 2007].

A noter que différents modes d'échauffement sont possibles : impulsion unique de courte durée, ou encore excitation sinusoïdale.

L'analyse mathématique de la diffusion thermique se fait en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

Pour simplifier cette équation, Jaeger (1956) propose une relation qui prend en compte la variation de la température dans un milieu infini dans toutes les directions de l'espace :

$$\theta = \frac{Q}{4\pi k} \ln \frac{4t\kappa}{r^2 C} + cst$$

Q : Quantité de chaleur par unité de longueur (W/m)

t : Temps (s)

k : La conductivité thermique de l'échantillon (W/m.K)

κ : Diffusivité thermique (m^2/s)

r : Rayon de l'aiguille (m)

C : La constante d'Euler ($C=0.57721\dots$)

La conductivité thermique est donc déterminée d'après la pente de la droite d'ajustement de θ en fonction de $\ln(t)$.

Difficultés expérimentales : Pour les échantillons de taille moyenne, la technique du fil chaud n'est plus fiable lorsque la conductibilité thermique du matériau à tester est supérieure à environ $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

3.3 Méthode du fil parallèle (NF EN 993-15)

La méthode du fil parallèle permet, quant à elle, de mesurer la conductivité thermique pour les matériaux possédant une conductivité thermique élevée. Le dispositif ainsi que la condition initiale et les conditions aux limites, restent essentiellement les mêmes que ceux du fil chaud.

Mode opératoire : Cette méthode s'applique sur des éprouvettes de dimensions $230 \times 114 \times 64$. Les éprouvettes sont chauffées dans un four à une température de mesure spécifiée. Un chauffage local ultérieur est fourni par un conducteur électrique linéaire (fil chaud) encastré dans l'éprouvette et transportant un courant électrique de puissance connue, stable dans le temps et sur toute la longueur de l'éprouvette. Un thermocouple est placé à une distance spécifiée du fil chaud, les branches du thermocouple étant parallèles au fil. L'élévation de température en fonction du temps, mesurée pendant le passage du courant électrique, est une mesure qui permet

de calculer la conductivité thermique du matériau constituant les éprouvettes. Mais au lieu de mesurer la température du fil chauffant, on enregistre la température à l'aide d'un deuxième fil (thermocouple ou fil résistif) placé parallèlement au fil central et à distance connue [Collignon, 2009].

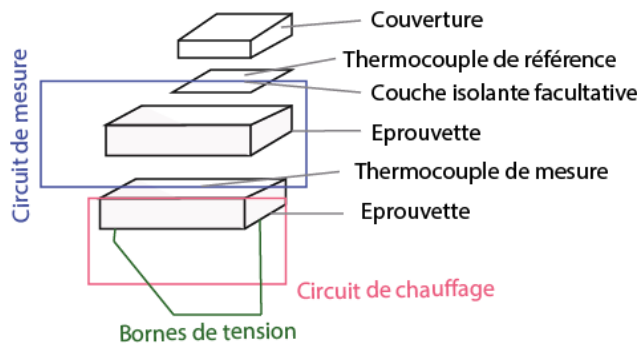


Figure 7: Schéma représentant le dispositif du fil parallèle décomposé par partie [Collignon, 2009]

Mesure en demi espace : QTM [voir thèse Harcouet 2005 et Garibaldi 2010]

La mesure en demi-espace est une adaptation classique du fil chauffant, présenté précédemment. Cependant, pour le QTM (*quick thermal conductivity meter*), le fil chauffant ainsi que le thermocouple sont placés à la surface d'un matériau de référence de conductivité thermique faible et connue, ce qui, en théorie est équivalent à une configuration de type « demi-espace ». Dans ce cas, la quantité de chaleur totale pénètre dans l'échantillon. La conductivité thermique est donc calculée avec une quantité de chaleur deux fois plus importante que dans le cas du fil chauffant classique. Cette hypothèse est justifiée tant que la conductivité thermique des échantillons de roches est plus élevée que $1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$

Mode opératoire : Le principe de mesure est le suivant [Tavman et tavman, 1999] : Un courant électrique constant est appliqué à un fil fin fixé à un matériau isolant dont les propriétés thermiques sont connues. Ce processus génère un flux de chaleur constant (Q) par unité de longueur et par unité de temps. Ces auteurs exposent aussi le mode opératoire requis pour cette méthode de mesure. En soumettant une puissance constante à l'élément chauffant, une hausse de température (ΔT) du fil est générée. La valeur de ΔT est ensuite mesurée par un thermocouple en fonction du temps pendant un court intervalle de chauffe. C'est cet enregistrement de la température en fonction du temps qui est utilisé pour calculer la conductivité thermique λ en se basant sur l'équation suivante [Carslaw et Jeager, 1959]

$$\lambda = F \frac{Q \ln(t_2 / t_1)}{T_2 - T_1} - H$$

Où T_1 et T_2 sont les températures aux temps t_1 et t_2 respectivement. F et H sont des constantes spécifiques à la sonde, déterminées d'après la calibration de l'appareil

Difficultés expérimentales : Galson et al. (1987) ont montré que pour que cette technique, il est nécessaire de réaliser au moins 5 à 6 mesures par échantillons pour des roches isotropes et le double pour des roches anisotropes. De plus les dimensions requises pour les échantillons sont

de l'ordre de 20x50x70 mm pour les roches ayant une conductivité thermique inférieure à 3 W.m⁻¹.K⁻¹ et de 30x70x70 mm quand la conductivité est supérieure à 5 W.m⁻¹.K⁻¹.

Pour des conductivités thermiques plus faibles, une partie de la chaleur passe à travers le demi-espace que représente le capteur introduisant une erreur, dans ce cas il est nécessaire de déterminer des corrections pour compenser la perte de chaleur.

3.4 Méthode du Hot Disk [Gustaffson , 1991]

Cette technique s'intéresse à la mesure simultanée de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique et donne par déduction la capacité thermique des matériaux. Le dispositif expérimental est simple à mettre en œuvre. Une sonde composée d'une résistance thermique est placée « en sandwich » entre deux parties de l'échantillon à étudier. Cette méthode repose sur un modèle qui considère la sonde sous forme d'anneaux source concentriques (avec un rayon noté r_s) [Filali, 2006 ; Gustavson et al., 1994 ; Nganya, 2000]. La profondeur de pénétration du flux joue un rôle déterminant pour l'estimation de propriétés thermo-physiques du milieu, et est définie par l'équation suivante :

$$d_{pen} = c_1 \sqrt{t_{exp} \lambda}$$

Le milieu (supposé cylindrique de rayon r) étudié est supposé semi-infini par rapport à la sonde. Durant la partie initiale du régime transitoire, et avant que le flux de chaleur n'atteignent les bords de l'échantillon ($d_{pen} < r - r_s$), la conductivité thermique du matériau est évaluée à l'aide de la relation 2.9 qui lie la température moyenne enregistrée par la sonde de la puissance de chauffe et aux caractéristiques de l'échantillon.

Difficultés expérimentales La difficulté qui apparaît lors de l'utilisation de cette méthode est de connaître par avance les caractéristiques thermophysiques du milieu. En effet, la connaissance grossière du matériau étudié (géométrie, conductivité thermique) permet de prédire la profondeur de pénétration et ainsi de choisir le type de sonde et la puissance de chauffe adéquate pour une mesure au plus juste. Les durées d'expériences sont donc optimisées et dépendent étroitement du type du matériau (isolant, conducteur).

La méthode donne de bons résultats pour les estimations de la conductivité thermique. Par contre, cette méthode n'est pas très fiable pour l'estimation de la chaleur volumique, car le calcul de cette dernière dépend fortement des conditions opératoires citées précédemment.

Synthèse des méthodes

Méthodes			
Régime permanent		Régime transitoire	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
Méthode adaptée aux bons conducteurs	Pour les mauvais conducteurs, les pertes latérales dans le vide, dans l'air ou avec une isolation thermique sont importantes par rapport au flux axial.	Mesures directes des paramètres thermophysiques du milieu	Limitations liées aux difficultés d'analyse des données obtenues. Impose des solutions sous forme de séries infinies
Facilité de traitement	Temps de prise de mesure peut être très long	Durées d'excitations thermiques courtes	Mises au point des matériaux à étudier
	Difficulté à mettre en œuvre (beaucoup de paramètres à prendre en compte)	Facilité de mise en œuvre.	Précision de la méthode difficile à évaluer
	Pour certaine méthode il est difficile de savoir si la conductivité thermique est réellement mesurée	Adapté aux bons conducteurs comme aux mauvais	
		Relativement insensible à la présence de rugosité de l'échantillon	

Température	Pression	Sel (40 g/l)	Type	Age (jours)	Module d'élasticité dynamique [GPa]	Vitesse du son [m/s]	Perméabilité [m ²]	Masse Volumique	Porosité au mercure (28 j)	Résistance à la compression [MPa]	Module de Young [GPa]	Conductivité thermique [W/Mk]	MEB	
20	Patm	non	Classe G	7	16,24	3390	1,56x10 ⁻²⁰	2074,50	17,10%	50,35	13,00	1,1	oui	
				14	17,64	3471		2004,69		54,90	15,20			
				28	18,77	3585		2010,07		60,75	21,20			
				90	20,00	3600		2012,55		66,50	22,57			
				1 an	20,20	3686		2000,00		66,55				
60	Patm	non	Classe G	7	15,20	3345	4,09x10 ⁻¹⁹	1938,01	18,90%	53,25	13,50	1,02	oui	
				14	16,11	3351		1964,10			14,00			
				28	16,42	3350		1969,46			15,05			
				90	17,35	3420		1966,59						
				1 an	18,00	3499		1977,41			63,91			
90	Patm	non	Classe G	7	13,00	3120		1917,52	29,60%	39,9	13,80	1,01	oui	
				14	13,80	3130		1906,33			12,57			
				28	14,00	3179		1907,31						
				90	14,30	3190		1917,00			50,08			
				1 an	15,18	3250								
20	20MPa	non	Classe G	7	15,89	3308	2.19 x 10 ⁻²¹	1991,00	18,10%	57,04	22,29	1,07	oui	
				28	18,73	3526		2002,00						
				90	20,18	3746		1994,00						
60	20MPa	non	Classe G	7	15,77	3364	4,42 x 10 ⁻²⁰	1939,00	21,01%	53,20	16,61	0,93	oui	
				28	16,03	3415		1955,00						
				90	16,9	3420		1969,00						
90	20MPa	non	Classe G	7	15,29	3147	6,21 x 10 ⁻²¹	1947,33	25,29%	45,55	14,85	0,94	oui	
				28	15,44	3243		1951,00						
				90	15,78	3289		1966,00						
60	10MPa	non	Classe G	7	16,18	3453	1,08 x 10 ⁻¹⁹	2018,63	22,26%	53,22	15,71	0,97	oui	
				28	16,25	3379		1968,89						
				90	16,93	3351		1977,56						
20	Patm	oui	Classe G	7	15,79	3257	1,48 x 10 ⁻²⁰	1966,00	19,81%	53,20	20,29	0,98	oui	
				14	18,32	3484		2026,67		57,92				
				28	18,56	3506		1997,50		57,54				
				90	20,00	3600		1935,00		62,00				
90	20MPa	oui	Classe G	7	14,25	3280	3,9 x 10 ⁻²⁰	1942,00	27,59%	33,44	9,00	0,95	oui	
				28	14,50	3133		1945,93		25,70				
				90	14,58	3225		1950,95		26,10				
20	Patm	non	Bentonitique	7	4,40	2288	5,4 x 10 ⁻¹⁹	1551,14	51,90%	7,67	4,53	0,91	oui	
				14	4,94	2340		1550,65		10,8				
				28	5,78	2393		1548,85		13,85	7,81			
				90	6,14	2412		1549,1		16,76	6,71			
60	Patm	non	Bentonitique	7	4,70	2283	3,14 x 10 ⁻¹⁷	1548,25	52,64%	10,75	4,98	0,90	oui	
				14	4,89	2272		1549,77		11,6				
				28	4,91	2304		1547,05		11,7	4,83			
				90	4,94	2277		1588,00		10,7	5,20			
90	Patm	non	Bentonitique	7	5,79	2380	1,17 x 10 ⁻¹⁷	1628,34	54,05%	10,5	9,20	0,90	oui	
				28	5,82	2401		1593,19		9	6,01			
				90	5,91	2399		1622,00		11,3	6,15			
60	10MPa	non	Bentonitique	7	4,66	2200	1,74 x 10 ⁻¹⁷	1549,27	50,76%	9,8	4,38	0,90	oui	
				28	4,82	2250		1586,41			11,61			4,45
				90	5,13	2288		1590,00			11,61			4,76
90	20MPa	non	Bentonitique	7	4,00	2206	2,23 x 10 ⁻¹⁹	1574,13	48,08%	7,69	4,50	0,83	oui	
				14	4,94	2220		1589,41						
				28	4,99	2227		1594,42		10,85	4,85			
20	Patm	oui	Bentonitique	7	5,45	2410		1577,50	48,06%	8,30		0,83	oui	
				28	6,94	2409		1579,00		11,43				
90	20MPa	oui	Bentonitique	7	4,42	2064		1565,33	48,27%	7,30	6,10	0,93	NF	
				28	5,48	2281		1628,00		8,90				

Annexe IV

Moyennes des résultats issus des essais effectués sur les pâtes de ciment préparées en laboratoire

Annexe V

Moyennes des résultats issus des essais effectués sur les pâtes de ciment provenant du chantier

Température	Pression	Cimentation	Type	Age (jours)	Module d'élasticité dynamique (Gpa)	Vitesse du son (m/s)	Résistance à la compression (Mpa)			
20°C	Patm	1ère cimentation	G1	7	13,28	3152	43			
				14	14,84	3276	48,75			
				28	16,04	3369	60,18			
				90	17,69	3589	67,07			
				360	17,72	3640	62,34			
			B1	7	7,04	2541	13,90			
				14	7,62	2702	14,60			
				28	8,50	2749	21,97			
				90	9,00	2850	21,44			
				360	9,21	2950	21,44			
			P1	7	5,00	2284	10,58			
				14	5,91	2451	15,20			
				28	7,03	2569	31,20			
				90	10,01	2993	34,50			
				360	11,00	3098	43,70			
20°C	Patm	2eme cimentation	G2	7	13,53	3184	46,32			
				14	14,52	3287	57,57			
				28	16,33	3407	78,23			
				90	17,30	3528	68,54			
				360	17,42	3644	9,40			
			BD	7	4,00	2300	17,07			
				14	5,12	2452	23,80			
				28	6,26	2562	22,40			
				90	7,70	2750				
				360	7,86	2870				
			20°C	Patm	3eme cimentation C3+TEMPERATURE 20°C	G3	7	14,92	3100	
							14	15,45	3324	
							28	17,12	3539	
							90	18,19	3594	79,76
							360	19,15	3656	
B3	10	7,26				2561				
	14	8,06				2667				
	28	9,04				2780				
	90	9,61				2810				
	360	9,68				2897	34,66			
60°C	Patm	C3+ TEMPERATURE 60°C				G60	7	14,92	3100	20°Cpatm
							14	16,20	3367	
							28	16,26	3329	
							90	16,32	3368	
							360	15,59	3355	59,66
			B60	7	7,26	2561	20°Cpatm			
				14	8,61	2711				
				28	8,37	2683				
				90	7,91	2657				
				360	7,34	2650	20,65			
			90°C	Patm	C3+ TEMPERATURE 90°C	G90	7	14,92	2557	20°Cpatm
							14	14,52	3221	
							28	12,62	3072	
							90	11,92	2889	
							360	FISSURES	FISSURES	
B90	7	7,26				2541	20°Cpatm			
	14	6,92				2528				
	28	6,05				2267				
	90	6,20				2140				
	360	FISSURES				FISSURES				