Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : étude expérimentale et numérique

Farah Rifai

▶ **To cite this version:**

Farah Rifai. Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : étude expérimentale et numérique. Génie civil. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLN043 . tel-01804651

HAL Id: tel-01804651
https://theses.hal.science/tel-01804651

Submitted on 1 Jun 2018

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.

NNT : 2017SACLN043

Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : Etude expérimentale et numérique

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à l'Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay

École doctorale n°579 Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences - SMEMAG
Spécialité de doctorat : Génie civil

Thèse présentée et soutenue à Cachan, le 26 octobre 2017, par

Farah RIFAI

Composition du Jury :

Raoul FRANCOIS Professeur, INSA Toulouse (LMDC)	Président
Nicolas BURLION Professeur, Polytech Lille (LML)	Rapporteur
Bernard NORMAND Professeur, INSA Lyon (MATEIS)	Rapporteur
Lavinia STEFAN Docteure, AREVA NC	Examinatrice
Jean-Michel TORRENTI Professeur, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC)	Examinateur
Farid BENBOUDJEMA Professeur, ENS Paris-Saclay (LMT)	Directeur de thèse
Aveline DARQUENNES Professeure, INSA Rennes (LGCGM)	Encadrante
Benoist MUZEAU Docteur, CEA Saclay (LECBA)	Encadrant
Marijana SERDAR Docteure, Université de Zagreb (Department of materials)	Invitée

Thèse de doctorat

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

REMERCIEMENTS

La thèse de doctorat décrite dans ce manuscrit est l'aboutissement de trois années de recherche effectuées en parallèle entre le laboratoire d'étude du comportement des bétons et des argiles (LECBA) du CEA Saclay et le laboratoire de mécanique et de technologie (LMT) de l'école normale supérieure de Paris-Saclay (ENS Paris-Saclay), grâce au financement du groupe new AREVA. Je tiens, avant d'aborder le contenu scientifique, à exprimer mes reconnaissances à tous ceux qui ont contribué aussi bien à la réalisation de ces travaux qu'à leur valorisation (manuscrit et soutenance de thèse).

Pour commencer, je remercie l'ensemble du jury de thèse qui a accepté d'évaluer mon travail.

Merci à M. Raoul FRANCOIS, professeur des universités de l'INSA de Toulouse, d'avoir présidé le jury. Sa bonne humeur et son dynamisme ont créé une ambiance décontractée pendant la soutenance et m'ont permis de présenter au mieux mes travaux.

Merci à M. Nicolas BURLION, professeur des universités à Polytech Lille, et M. Bernard NORMAND, professeur d'universités à l'INSA de Lyon, d'avoir accepté de rapporter le travail, de leur lecture attentive et remarques précieuses. Je suis particulièrement reconnaissante du temps qu'ils ont pris à lire mon manuscrit et surtout des discussions intéressantes évoquées pendant la soutenance.

Merci à M. Jean-Michel TORRENTI, professeur des universités à l'école nationale des ponts et chaussées, de m'avoir honoré en acceptant de faire partie du jury. Je le remercie également pour son temps et pour l'échange scientifique intéressant pendant la soutenance.

Merci à Mme Marijana SERDAR, docteure enseignante à l'université de Zaghreb en Croatie, du temps qu'elle a consacré pour assister à ma soutenance. Je la remercie également pour ses qualités humaines, sa bonne humeur et son encouragement que j'ai toujours appréciés.

Mes remerciements les plus reconnaissants vont particulièrement à mon directeur de thèse M. Farid BENBOUDJEMA, professeur des universités à l'ENS Paris-Saclay. Son professionnalisme et ses qualités scientifiques et humaines m'ont enchantée pendant ces trois années. La confiance qu'il m'a accordée dès le début du projet, sa disponibilité, son encouragement et les discussions scientifiques enrichissantes qu'on a eues sont les clés de réussite du travail présenté. Merci !

Je remercie également mes encadrants de thèse et ma correspondante industrielle pour leur accompagnement pendant ces trois années et surtout la relecture méticuleuse de ce manuscrit. Merci à Mme Aveline Darquennes, professeure des universités à l'INSA de Rennes, pour son œil critique et son sens d'analyse tout au long de la thèse. Je la remercie également pour son soutien moral surtout lors de la préparation de la soutenance. Merci à M. Benoist Muzeau, ingénieur de recherche au LECBA, de m'avoir accueilli au sein du labo, de son suivi et relectures précises. Merci à Mme Lavinia STEFAN, correspondante industrielle de la thèse, actuellement chargée d'affaires chez AREVA NC, pour son suivi précieux tout au long de la thèse et ses qualités humaines agréables.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble du personnel du LECBA, du LMT mais aussi du département génie civil de l'ENS pour l'accueil chaleureux et surtout les échanges scientifiques qu'on a eus pendant mon séjour. Particulièrement, merci à Mme Valérie L'HOSTIS, chef du LECBA pour son accueil mais aussi pour le suivi de mes travaux. Merci à M. Stéphane POYET pour les discussions enrichissantes sur les matériaux du génie civil, M. Fabien BENARCHY pour son aide dans les essais de nano-indentation et Mme Blanca TORRES pour les discussions concernant l'électrochimie et surtout la SIE. Merci à M. Rémy LEGROUX et Mme Suzie Gautier pour l'assistance technique.

Je remercie particulièrement les deux stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer pendant ce travail et qui ont contribué dans les résultats présentés, Ruofan ZHU et Ginger El-TABBAL.

Un grand merci ensuite à mes amis et ma famille en France d'avoir été toujours à l'écoute. Merci à mes collègues du LECBA et du LMT (post-doctorants, jeunes docteurs et futurs docteurs). Je garderai au cœur de très beaux souvenirs d'agréables moments passés avec eux. A la petite « mafia » libanaise, Rana, Chady et Jacques, sans eux tout aurait été beaucoup plus difficile.

Pour finir, MERCI à mes parents et Ahmad, mon petit frère préféré, pour leur soutien et leur présence à mes côtés. A Papa, ma source d'inspiration et mon grand amour pour toujours.

Farah R.

TABLE DES MATIERES

Liste des Figures ____ *i*

Liste des Tableaux ____ *ix*

Liste des Equations ____ *xi*

Chapitre I. Introduction générale ____ *3*

I.1 Contexte et problématique ____ **3**

I.2 Méthodologie et démarche générale ____ **4**

I.3 Expression du tenseur de déformations ____ **6**

I.3.1 Déformations différées du mortier d'enrobage ____ 6

I.3.2 Déformations induites par la corrosion ____ 7

I.4 Matériaux d'étude et conditions de cure ____ **8**

I.5 Organisation du manuscrit ____ **9**

I.6 Références bibliographiques ____ **12**

Chapitre II. Revue Bibliographique ____ *15*

II.1 Comportement différé du mortier de laitier activé ____ **15**

II.1.1 Introduction ____ 15

i. Enjeux environnementaux ____ 15

ii. Fabrication du laitier de haut-fourneau ____ 16

iii. Histoire d'utilisation et durabilité des liants à base du laitier activé ____ 17

iv. Application pour la gestion des déchets ____ 18

II.1.2 Principe d'activation chimique ____ 19

II.1.3 Cinétique d'hydratation, produits et microstructure ____ 21

i. Evaluation de la réactivité du laitier de haut-fourneau ____ 21

ii. Hydratation des ciments au laitier ____ 22

iii. Hydratation des liants à base de laitier alcali-activé ____ 23

iv. Hydratation du laitier activé à la soude ____ 25

II.1.4 Développement des propriétés mécaniques ____ 28

i. Temps de prise ____ 28

ii. Résistances mécaniques ____ 29

iii. Structure poreuse ____ 31

iv. Module d'élasticité ____ 34

II.1.5 Déformations propres en condition endogène ____ 35

i. Déformations thermiques ____ 36

ii. Déformations de retrait endogène ____ 36

iii. Déformations de fluage propre ____ 38

II.1.6 Synthèse Générale ____ 41

II.2 Comportement électrochimique du magnésium ____ **43**

II.2.1 Introduction ____ 43

II.2.2 Mécanismes de corrosion du magnésium 44
i. Corrosion en solutions aqueuses basiques 45
ii. Corrosion galvanique du magnésium et de ses alliages 53
iii. Corrosion dans les liants hydrauliques 57
II.2.3 Caractérisation de l'effet de la corrosion dans les liants hydrauliques 59
II.2.4 Synthèse générale 62

II.3 Références bibliographiques 64

Chapitre III. Etude du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé 77

III.1 Introduction 77

III.2 Avancement de l'hydratation et microstructure 78
III.2.1 Enjeux de modélisation 78
III.2.2 Méthodes expérimentales 80
i. Propriétés thermiques : Conductivité thermique et chaleur spécifique 80
ii. Avancement de la réaction d'hydratation 81
iii. Structure poreuse 84
III.2.3 Résultats et discussion 85
i. Propriétés thermiques 85
ii. Avancement des réactions d'hydratation 86
iii. Structure poreuse 94
iv. Conclusions 96

III.3 Développement des propriétés mécaniques 98
III.3.1 Enjeux de modélisation 98
III.3.2 Méthodes expérimentales 100
i. Temps de prise 100
ii. Mesures ultrasonores 100
iii. Compression uniaxiale 101
iv. Flexion trois points 102
III.3.3 Résultats et discussion 102
i. Temps de début de prise 102
ii. Module de Young 103
iii. Résistances mécaniques 104
iv. Modélisation 105
v. Conclusions 107

III.4 Evolution des déformations différées 109
III.4.1 Enjeux de modélisation 109
III.4.2 Méthodes expérimentales 111
i. Déformations de retrait endogène 111
ii. Déformations de fluage propre en compression 112
III.4.3 Résultats et discussion 113
i. Déformations de retrait endogène 113
ii. Déformations de fluage propre 118
iii. Conclusions 122

III.5 Bilan et conclusions 122

III.6 Références bibliographiques _____ 124

Chapitre IV. Etude de la corrosion du Magésium dans différents liants hydrauliques _ 131

IV.1 Introduction _____ 131

IV.2 Enjeux de modélisation _____ 132

IV.3 Morphologie et nature des produits de corrosion _____ 132

IV.3.1 Méthodes expérimentales _____ 132

i. Montage expérimental utilisé _____ 132

ii. Caractérisation de la microstructure des produits de corrosion (MO – MEB/EDS qualitatif) _____ 133

iii. Caractérisation de la nature des produits de corrosion (MEB/EDS quantitatif et Raman) _____ 134

IV.3.2 Résultats et discussion _____ 135

i. Observations au microscope optique _____ 135

ii. Caractérisation MEB couplée aux analyses EDS _____ 142

iii. Nature des produits de corrosion _____ 148

iv. Conclusions _____ 153

IV.4 Caractérisation de la cinétique de corrosion _____ 154

IV.4.1 Méthodes expérimentales _____ 154

i. Suivi par mesures gravimétriques – éprouvettes dormantes _____ 154

ii. Suivi par mesures électrochimiques _____ 154

IV.4.2 Résultats et discussion _____ 158

i. Analyse des résultats de suivi gravimétrique _____ 158

ii. Analyse des résultats ZRA _____ 162

iii. Analyse des résultats SIE _____ 168

iv. Conclusions _____ 174

IV.5 Evaluation des conséquences mécaniques de la corrosion _____ 177

IV.5.1 Méthodes expérimentales _____ 177

i. Echelle mésoscopique – propriétés mécaniques des produits de corrosion _____ 177

ii. Echelle macroscopique – effet mécanique du développement des produits de corrosion _____ 177

IV.5.2 Résultats et discussion _____ 179

i. Propriétés mécaniques des produits de corrosion _____ 179

ii. Suivi électrochimique dans les éprouvettes normalisées et les pots de contrôle _____ 181

iii. Suivi de déformations dans les éprouvettes normalisées _____ 181

IV.6 Bilan et conclusions _____ 182

IV.7 Références bibliographiques _____ 184

Chapitre V. Modélisation du comportement thermo-chemo-mécanique de l'ensemble _____ 189

V.1 Introduction _____ 189

V.2 Présentation du modèle thermo-chemo-mécanique _____ 190

V.2.1 Expression du tenseur de déformations _____ 190

V.2.2 Choix du critère de fissuration et de la loi de comportement _____ 191

V.3 Récapitulatif des résultats expérimentaux au service de la modélisation _____ 192

V.3.1 Comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé 192
V.3.2 Evolution de la corrosion 193

V.4 Calculs à l'échelle Méso 194
V.4.1 Homogénéisation des propriétés thermiques et mécaniques 194
i. Homogénéisation des propriétés thermiques 195
ii. Homogénéisation des déformations différées 197
iii. Homogénéisation des propriétés mécaniques 199
iv. Essai expérimental de validation 201
V.4.2 Déformations moyennes de corrosion 202

V.5 Calculs à l'échelle Macro 203
V.5.1 Présentation du maillage et des conditions aux limites 204
V.5.2 Comportement thermochimique 205
i. Calculs sur mortier seul 205
ii. Effet d'incorporation du graphite 207
V.5.3 Effet mécanique de la restriction des déformations endogènes 208
i. Calculs sur mortier seul 209
ii. Effet d'incorporation du graphite 211

V.6 Bilan et conclusions 213

V.7 Références bibliographiques 215

Chapitre VI. Conclusions et perspectives 219

VI.1 Conclusions générales 219

VI.2 Perspectives 220
VI.2.1 Comportement thermo-chemo-mécanique des matériaux alcali-activés 220
VI.2.2 Comportement de corrosion des magnésiens dans les liants hydrauliques 221
VI.2.3 Simulations numériques 222

Annexes 224

Annexe 1. Fiches techniques des matériaux de la campagne expérimentale 224

Annexe 2. Caractérisation du mortier de laitier activé à l'état frais 233

Annexe 3. DRX – produits d'hydratation 235

Annexe 4. Photos des échantillons d'observations microscopiques après découpe 238

Annexe 5. Caractérisation MEB/EDS 240

Annexe 6. Spectres Raman de référence 243

Annexe 7. Suivis de la corrosion galvanique par gravimétrie et électrochimie 245

Annexe 8. Diagrammes de Nyquist – Données SIE – Eprouvettes b 248

Annexe 9. Illustrations des résultats de simulations numériques 250

LISTE DES FIGURES

Chapitre I. Introduction générale 3

Figure I.1 : Schéma d'un élément combustible standard des réacteurs UNGG (Bastien, 1993) 3
Figure I.2 : Représentation schématique de la méthodologie proposée 5
Figure I.3 : Schématisation de l'évolution des déformations différées de retrait endogène (a) et de fluage propre en compression (b) des liants hydrauliques 7
Figure I.4 : Schématisation de la croissance de produits de corrosion 7
Figure I.5 : Pastilles de l'alliage Mg-1,2%Mn et morceaux de graphite utilisés pour simuler les déchets 9

Chapitre II. Revue Bibliographique 15

Figure.II.1 : Evolution de la production du ciment en France entre les années 1998 et 2015 (Infociments, 2016) 16
Figure II.2 : Distribution de la production des cimenteries en France en 2015 (Infociments, 2016) 16
Figure II.3 : Schématisation de la production du laitier de sidérurgie dans un haut-fourneau 17
Figure II.4 : Diagramme de Keil de différents matériaux cimentaires (Rossi, et al., 2014) 19
Figure II.5 : Courbe caractéristique de la chaleur d'hydratation du ciment au laitier (De Schutter, et al., 95) 23
Figure II.6 : Courbes calorimétriques de l'hydratation de trois ciments au laitier (CEM III/A à 60,8% de laitier – CEM III/B à 69% de laitier et CEM III/C à 83,7% de laitier) (Van Rompaey, 2006) 23
Figure II.7 : Cinétique d'évolution des flux de chaleur (calorimétrie isotherme) accompagnant l'hydratation de pates de laitier de haut-fourneau activées par des hydroxydes (N ou NaOH), des silicates (W ou Waterglass), des carbonates (C ou Na_2CO_3) et des combinaisons de ces activateurs avec un rapport massique solution d'activation/laitier de 0,4 (Fernandez-Jimenez, et al., 2003) 24
Figure II.8 : Chaleur d'hydratation d'une pâte de ciment activé à la soude à 25˚C avec différentes concentrations molaires (5, 8 et 12 M) (Gebregziabiher, et al., 2015) 26
Figure II.9 : Evolution de la microstructure d'une pâte de laitier activé à la soude à 24h, 7j puis 28j (Gebregziabiher, et al., 2015) 27
Figure II.10 : Schématisation des phases de produits d'hydratation d'une pate laitier alcali-activé (Gebregziabiher, et al., 2015) 27
Figure II.11 : Effet de la température de cure, du type et de la concentration d'activateur sur le développement des résistances mécaniques d'un mortier de laitier alcali-activé (Fernandez Jimenez, et al., 1999) 30
Figure II.12 : Comparaison de la résistance en compression mesurée sur un mortier de ciment Portland OPC et des mortiers de laitier activé (AAS1 et AAS2 par des silicates de sodium – AAS3 et AAS4 par de l'hydroxyde de sodium 2M et 4M respectivement) (Cartwright, et al., 2014) 31
Figure II.13 : Comparaison de l'évolution de la porosité totale et de la distribution des pores dans des mortiers de laitier activé (aux silicates NS – aux carbonates NC et à la soude NH) et un mortier de ciment Portland type III (PC) (Shi, 1996) 32
Figure II.14 : Schématisation de l'effet de la déformation thermique sur l'état des contraintes en cœur et surface d'un matériau cimentaire 36
Figure II.15 : Comparaison du retrait endogène mesuré sur un mortier de clinker et des mortiers de laitier activé (AAS1 et AAS2 par des silicates de sodium – AAS3 et AAS4 par de l'hydroxyde de sodium 2M et 4M respectivement) (Cartwright, et al., 2014) 38
Figure II.16 : Représentation simplifiée du fluage propre en compression (Charron, 2003) 39
Figure II.17 : Schématisation du fluage à court terme causé par la diffusion des molécules d'eau (Ulm, et al., 1998) 40
Figure II.18 : Comparaison des déformations de fluage entre du béton de laitier activé et du béton de ciment Portland ordinaire (Collins, et al., 1999) 41
Figure II.19 : Diagramme de Pourbaix de Mg en solution aqueuse à 25 °C (Pourbaix, 1966) 45

Figure II.20 : Schématisation de la particularité du phénomène Negative Difference Effect accompagnant la corrosion du magnésium (Song, et al., 2003) _____ *47*
*Figure II.21 : morphologie des couches du film de passivation formé sur le magnésium pur (99,9% Mg – 40 ppm Al – 30 ppm Si – 20 ppm Fe) après 48 heures d'immersion dans l'eau distillée (Nordlien, et al., 1997)*_____ *49*
*Figure II.22 : Images MEB d'échantillons de magnésium pur et d'alliages de magnésium immergés pendant 28 jours dans une solution de NaCl à 3,5 % massique - (a) Magnésium pur (b) alliage de magnésium AZ31 (3,1% Al – 0,73% Zn – 0.25% Mn) (b) alliage de magnésium AZ80 (8,2% Al – 0,46% Zn – 0.13% Mn) (b) alliage de magnésium AZ91D (8,8 % Al – 0,68 % Zn – 0.30¨% Mn) (Pardo, et al., 2008)*_____ *49*
Figure II.23 : Variation de la vitesse de corrosion d'un alliage de magnésium AZ63 (5,65 % Al – 2,7 % Zn – 0,12 % Si – 0,11 % Mn) en fonction de la concentration de l'électrolyte en ions chlorures et de son pH (Altun, et al., 2004) _____ *52*
Figure II.24 : Courbes de polarisation potentiodynamique d'un alliage de magnésium GA9 (8,3 % Al – 0,6 % Zn – 0,35% Mn) dans une solution 2M Na_2SO_4 en fonction du pH de l'électrolyte (Shetty, et al., 2015) _____ *53*
Figure II.25 : Classement des potentiels normaux standards par rapport à une électrode normale à hydrogène de différents métaux à 25 °C _____ *54*
*Figure II.26 : Effet du couplage galvanique d'un alliage de magnésium (AZ91D : 8,3-9,7% Al – 0,35-1,0% Zn – 0,15-0,5% Mn) avec de l'acier, du zinc et de l'aluminium et l'influence du rapport de surface entre les électrodes sur l'intensité du courant de corrosion dans un brouillard salin à 5% de NaCl (Song, et al., 2004).*_____ *55*
Figure II.27 : Effet de la composition de l'alliage de magnésium sur l'intensité de la corrosion galvanique en présence du graphite à un rapport de surface 1 : 1dans une solution à 3,5% massique de NaCl (AZ31 : 2,7 % Al – 1,1 % Zn ; LZ91 : 9,2 % Li – 1,2 % Zn ; LZ141 : 13,8% Li – 1,1% Zn) (Pan, et al., 2015). _____ *56*
Figure II.28 : Effet du rapport de surface entre les électrodes sur la corrosion galvanique magnésium/graphite dans une solution à 1000 ppm de NaCl (AZ31B : 2,5-3,5% Al – 0,7-1,3% Zn ; 0,05% Si – 0.02% Mn) (Trzaskoma, 1986). _____ *56*
Figure II.29 : Densité de courant de corrosion galvanique du couplage Mg / Carbone (AS41 : 4,3 % Al - 0,9 %Si ; AS41 (0,5Ca) : 4,3 % Al - 0,9 %Si - 0,38% Ca) dans une solution à 100 ppm de NaCl et pH 12 (Bakkar, et al., 2009) _____ *57*
*Figure II.30 : Test de dégagement d'hydrogène sur ciment Portland OPC3 avec un rapport de surface entre la cathode et l'anode de 0,1 (AHE pour production dl'hydrogène anodique et CHP pour production cathodique d'hydrogène) (Rooses, 2013)*_____ *58*
Figure II.31 : Effet du couplage galvanique entre un alliage de Mg et de l'acier dans plusieurs liants hydrauliques – WP1 (ciment blanc ordinaire à faible teneur en oxydes de fer), OPC2 et OPC3 (ciments ordinaires de deux usines différentes et Na-Geo (géopolymère à base de sodium) (Rooses, 2013) _____ *58*
Figure II.32 : Schéma d'un œdomètre permettant de simuler l'état de confinement des produits de corrosion dans le liant hydraulique (Ouglova, 2006) _____ *59*
Figure II.33 : Schéma du montage utilisé pour déterminer le coefficient d'expansion des produits de corrosion par corrélation d'images (Caré, et al., 2008) _____ *60*
Figure II.34 Schéma explicatif de la charge/décharge lors d'un essai de nano-indentation (Maciejak, et al., 2007) _____ *61*
*Figure II.35: Courbe caractéristique de charge décharge en fonction du déplacement (Maciejak, et al., 2007)*_ *61*
Figure II.36 : Empreinte de l'indenteur laissée sur des produits de corrosion d'armatures en acier dans du béton armé (Šavija, et al., 2015) _____ *62*

Chapitre III. Etude du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé ***77***

Figure III.1 : Essai fil/plan chaud – (a) Eprouvettes pour détermination des propriétés thermiques du mortier de laitier activé – (b) Sonde de fil chaud pour la détermination de la conductivité thermique – (c) Sonde de plan chaud pour la détermination de l'effusivité thermique _____ *81*
Figure III.2 : Architecture du microcalorimètre isotherme TAM AIR _____ *82*

Figure III.3 : Schématisation du principe des mesures ATG-DSC et appareil Setsys 16/18 – STERAM utilisé ____ *83*
Figure III.4 : Montage de pompe à vide pour évacuer l'air présent dans la porosité du matériau _____ *84*
Figure III.5 : Suivi de l'élévation de la température due aux réactions d'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique _____ *87*
Figure III.6 : Suivi de l'échauffement dû aux réactions d'hydratation et calcul de la chaleur dégagée _____ *88*
Figure III.7 : Degré d'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé durant l'essai de calorimétrie semi-adiabatique _____ *88*
*Figure III.8 : Suivi du flux de chaleur dégagée par les réactions d'hydratation par calorimétrie isotherme*_____ *88*
*Figure III.9 : Chaleur dégagée par les réactions d'hydratation à partir de 45 minutes de mesure*_____ *88*
Figure III.10 : Degré d'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé durant l'essai de µcalorimétrie isotherme _____ *89*
*Figure III.11 : Courbe DTG (dérivée de l'ATG par rapport à la température de l'échantillon) et DSC (flux de chaleur) de la pâte de laitier activé à l'âge de 28 jours*_____ *90*
Figure III.12 : Pourcentages massiques d'hydrates et d'eau chimiquement liée déterminées à partir des mesures ATG dans les échantillons de mortier de laitier activé _____ *91*
Figure III.13 : Degré d'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé déterminé à partir de la mesure d'eau liée sur des échantillons âgées de 1 à 180 jours _____ *91*
*Figure III.14 : Modélisation de la fonction d'affinité chimique du mortier de laitier activé déterminée à partir des essais semi-adiabatiques*_____ *92*
Figure III.15 : Comparaison du flux de chaleur des réactions d'hydratation calculé à l'aide du modèle d'affinité chimique et mesuré expérimentalement _____ *93*
Figure III.16 : Comparaison de la chaleur cumulée des réactions d'hydratation calculée à l'aide du modèle d'affinité chimique et mesurée expérimentalement _____ *93*
*Figure III.17 : Comparaison de l'avancement des réactions d'hydratation par rapport à 30 jours (720 heures) calculé à l'aide du modèle d'affinité chimique et à partir des mesures expérimentales*_____ *93*
Figure III.18 : Résultats du calcul du degré d'avancement des réactions d'hydratation par rapport à l'âge de 180j à partir du suivi de 'eau chimiquement liée par ATG _____ *94*
*Figure III.19 : Evolution de la structure poreuse du mortier de laitier activé entre 28 et 45 jours – (a) porosité cumulative et (b) distribution porale*_____ *95*
Figure III.20 : Appareil à aiguille Vicat utilisé pour déterminer le temps de début de prise du matériau _____ *100*
*Figure III.21 : Appareils utilisés pour suivre l'évolution du module de Young dynamique du matériau par mesures ultrasons*_____ *101*
Figure III.22 : Dispositifs utilisés pour effectuer les essais de compression uniaxiale – (a) la presse utilisée – (b) l'extensomètre servant à mesurer les déplacements de l'éprouvette testée _____ *101*
Figure III.23 : Machine électromécanique utilisée pour effectuer les essais de flexion trois points _____ *102*
Figure III.24 : Détermination du temps de début de prise à partir des résultats de l'essai Vicat du mortier de laitier activé avec et sans retardateur _____ *103*
Figure III.25 : Corrélation entre temps de début de prise et calorimétrie isotherme du mortier de laitier activé avec et sans retardateur _____ *103*
Figure III.26 : Evolution du module de Young dynamique (mesuré par ultrason) et statique (mesuré par extensomètre) du mortier de laitier activé _____ *104*
*Figure III.27 : Comparaison de la cinétique d'évolution du module de Young dynamique et statique du mortier de laitier activé et du rapport entre les deux*_____ *104*
*Figure III.28 : Evolution de la résistance en compression (essai de compression uniaxiale) et en traction (à partir des essais de flexion 3 points) du mortier de laitier activé*_____ *104*
Figure III.29 : Comparaison de la cinétique d'évolution des résistances mécaniques du mortier de laitier activé et du rapport entre elles _____ *104*
Figure III.30 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation calculé à partir de la fonction d'affinité et des résultats de suivi d'ATG _____ *105*

Figure III.31 : Modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation calculé à partir de la fonction d'affinité _____ *106*
Figure III.32 : Modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation calculé à partir des résultats de suivi d'ATG _____ *106*
Figure III.33 : Comparaison entre les modèles temps équivalent d'évolution du module de Young statique (Es) et dynamique (Ed) du mortier de laitier activé et les points expérimentaux _____ *107*
Figure III.34 : Comparaison entre les modèles temps équivalent d'évolution de la résistance en traction (ft) et en compression (fc) du mortier de laitier activé et les points expérimentaux _____ *107*
Figure III.35: Modèle rhéologique du fluage des liants hydrauliques _____ *110*
Figure III.36 : Bâti de suivi de déplacements d'éprouvettes de liants hydrauliques à l'aide de capteurs LVDT et éprouvettes consacrées au suivi de la perte en masse et de l'humidité relative interne _____ *111*
Figure III.37 : Dispositif de suivi de l'humidité relative interne dans le mortier de laitier activé _____ *112*
Figure III.38 : Bâti de suivi de déplacements d'éprouvettes de liants hydrauliques sous un chargement de fluage en compression appliqué à l'aide d'un vérin hydraulique _____ *112*
Figure III.39 : suivi du retrait endogène du mortier de laitier activé et suivi de masse sur échantillons témoins conservés dans les mêmes conditions de cure endogène _____ *114*
Figure III.40 : Evolution du retrait de dessiccation (retrait endogène retranché) du mortier de laitier activé en fonction de la perte de masse _____ *114*
Figure III.41: Suivi de l'humidité relative interne et de la température avec une sonde introduite dans deux éprouvettes 4x4x16 cm de mortier de laitier activé _____ *115*
Figure III.42 : Suivi de l'humidité relative interne et de la température à l'équilibre avec le mortier de laitier activé dans le dispositif de suivi de HR _____ *116*
Figure III.43 : Evolution des déformations de retrait endogène mesuré jusqu'à 180 jours en fonction des degré d'avancement des réactions d'hydratation déterminés par calorimétrie semi-adiabatique et mesures ATG __ *117*
Figure III.44 : Comparaison entre les mesures de retrait endogène du mortier de laitier activé et le modèle temps équivalent adapté de l'EC2 _____ *118*
Figure III.45 : Comparaison entre les deux modèle temps équivalent définis pour reproduire les mesures de retrait endogène du mortier de laitier activé _____ *118*
Figure III.46 : Déformations instantanées (élastiques) et de fluage propre mesurées pendant les essais de fluage propre sur le mortier de laitier activé chargé à 3, 7 et 28 jours _____ *119*
Figure III.47 : Déformations de fluage propre du mortier de laitier activé chargé à l'âge de 3, 7, 28 jours et 1 an _____ *120*
Figure III.48 : Comparaison entre les mesures de déformations totales (élastiques + fluage propre) effectuées sur le mortier de laitier activé et celles à partir du modèle temps équivalent pour l'évolution du module de Young du mortier de laitier activé et de sa viscosité – pour un chargement à 3 jours (a), 7 jours (b) et 28 jours (c) _____ *121*
Figure III.49 : Mesures de déformations totales (élastiques et de fluage propre) sur des éprouvettes de mortier de laitier activé à l'âge d'un an et résultats du calcul avec le modèle temps équivalent proposé _____ *121*

Chapitre IV. Etude de la corrosion du Magésium dans différents liants hydrauliques 131

Figure IV.1 : Assemblage mécanique Mg - Graphite _____ *133*
Figure IV.2 : Pots de suivi de corrosion (a) galvanique (b) généralisée _____ *133*
Figure IV.3 : Méthodologie de caractérisation des produits de corrosion formés dans les trois mortiers d'enrobage étudiés _____ *135*
Figure IV.4 : Observations au microscope optique de l'interface Mg-1,2%Mn / graphite dans un échantillon de corrosion galvanique enrobé pendant six mois dans le mortier de laitier activé (a) ensemble de l'interface - (b) agrandissement sur une zone de l'interface (x25) _____ *138*
Figure IV.5 : Etat d'interface Mg/mortier dans un échantillon de corrosion galvanique enrobé pendant six mois dans le mortier de laitier activé _____ *139*

Figure IV.6 : Observations au microscope optique de l'interface Mg-1,2%Mn / graphite dans un échantillon de corrosion galvanique enrobé pendant six mois dans le mortier de ciment blanc (a) agrandissement sur une zone de l'interface (x25) - (b) agrandissement en face d'une porosité (x50) _____ *139*
Figure IV.7 : Observations au microscope optique de l'interface Mg-1,2%Mn / graphite dans un échantillon de corrosion galvanique enrobé pendant un mois dans le mortier de ciment blanc (a) agrandissement sur une zone de l'interface (x5) - (b) agrandissement en face d'une porosité (x25) _____ *140*
Figure IV.8 :Etat de l'interface Mg/Graphite après six mois d'enrobage de l'échantillon de corrosion galvanique dans le mortier de CEM I SR0 _____ *141*
Figure IV.9 : Etat de l'interface Mg/mortier après six mois d'enrobage de l'échantillon de corrosion galvanique dans le mortier de CEM I SR0 _____ *141*
Figure IV.10: Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de laitier activé (LA) pendant 12 mois _____ *143*
*Figure IV.11 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de ciment blanc (CB) pendant 12 mois*_____ *144*
*Figure IV.12: Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de ciment SR0 pendant 12 mois*_____ *144*
Figure IV.13 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de laitier activé (LA) pendant un mois _____ *145*
Figure IV.14 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de ciment blanc (CB) pendant un mois _____ *146*
Figure IV.15 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de SR0 pendant un mois _____ *147*
Figure IV.16 : Spectre Raman obtenu sur une zone de corrosion de la pastille de Mg-1,2%Mn enrobé pendant un an dans le mortier de CB _____ *149*
*Figure IV.17 : Spectres Raman obtenus sur une zone de corrosion de la pastille de Mg-1,2%Mn enrobée pendant un an dans le mortier de SR0 - point proche du métal*_____ *149*
Figure IV.18 : Spectres Raman obtenus sur une zone de corrosion de la pastille de Mg-1,2%Mn enrobée pendant un an dans le mortier de SR0 - point à l'autre extrémité de la couche de produits de corrosion _____ *149*
*Figure IV.19 : Méthode des pointées et des tranches moyennées appliquée à l'interface Mg/Mortier de LA sur un échantillon enrobés pendant un mois*_____ *150*
Figure IV.20 : Méthode des tranches moyennées appliquée à l'interface Mg/Mortier de LA sur un échantillon enrobé pendant six mois _____ *151*
Figure IV.21 : Méthode des pointées et des tranches moyennées appliquée à l'interface Mg/Mortier de SR0 sur un échantillon enrobé pendant un mois _____ *152*
Figure IV.22 : Schéma et exemple d'électrodes fabriquées pour les essais de suivis électrochimiques _____ *155*
Figure IV.23 : Schéma des éprouvettes instrumentées utilisées pour la spectroscopie d'impédance électrochimique _____ *155*
Figure IV.24 : Montage expérimental et électrochimique utilisé dans les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique _____ *156*
*Figure IV.25 : Circuit équivalent de Randles utilisé pour l'interprétation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans les différents mortiers étudiés*_____ *157*
*Figure IV.26 : Schéma des éprouvettes instrumentées utilisées pour le suivi de courant de corrosion galvanique par la méthode ZRA*_____ *157*
*Figure IV.27 : Eprouvettes utilisées pour le suivi électrochimique de la corrosion galvanique entre l'alliage de magnésium et le graphite en mode ZRA*_____ *158*
Figure IV.28 : Evolution de la vitesse de corrosion de Mg-1,2% Mn dans le mortier de laitier activé calculée à partir du suivi gravimétrique (a) éprouvettes de corrosion généralisée – (b) éprouvettes de corrosion galvanique _____ *159*

Figure IV.29 : Evolution de la vitesse de corrosion de Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment blanc calculée à partir du suivi gravimétrique (a) éprouvettes de corrosion généralisée – (b) éprouvettes de corrosion galvanique 160
Figure IV.30 : Evolution de la vitesse de corrosion de Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment SR0 calculée à partir du suivi gravimétrique (a) éprouvettes de corrosion généralisée – (b) éprouvettes de corrosion galvanique 160
Figure IV.31 : Comparaison de l'évolution de la perte d'épaisseur de Mg-1,2% Mn en corrosion généralisée dans les trois mortiers étudiés calculée à partir des mesures gravimétriques 161
Figure IV.32 : Comparaison de l'évolution de la perte d'épaisseur de Mg-1,2% Mn en corrosion galvanique dans les trois mortiers étudiés calculée à partir des mesures gravimétriques 161
Figure IV.33 : Suivi du potentiel de couplage galvanique et du courant de corrosion dans (a) le mortier de laitier activé – (b) le mortier de ciment blanc – (c) le mortier SR0 163
Figure IV.34 : Evolution de la vitesse de corrosion dans le mortier de laitier activé en termes de perte d'épaisseur (a) vitesse instantanée (b) épaisseur cumulée de métal corrodé 165
Figure IV.35 : Evolution de la vitesse de corrosion dans le mortier de ciment blanc en termes de perte d'épaisseur (a) vitesse instantanée (b) épaisseur cumulée de métal corrodé 166
Figure IV.36 : Evolution de la vitesse de corrosion dans le mortier de ciment SR0 en termes de perte d'épaisseur (a) vitesse instantanée (b) épaisseur cumulée de métal corrodé 166
Figure IV.37 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de laitier activé – (a) ensemble des données (b) basses fréquences 168
Figure IV.38 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment blanc– (a) ensemble des données (b) basses fréquences 168
Figure IV.39 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment SR0 – (a) ensemble des données (b) basses fréquences 169
Figure IV.40 : Evolution de (a) la vitesse de corrosion instantanée et (b) la perte de masse associée de Mg-1,2% Mn dans les trois mortiers étudiés – calculs à partir des données de SIE 170
Figure IV.41 : Comparaison de l'évolution de la résistance d'électrolyte dans les trois mortiers étudiés - calculs à partie des données SIE 171
Figure IV.42 : Comparaison de la distribution porale des trois mortiers étudiés - intrusion mercure 172
Figure IV.43 : Comparaison de la porosité totale des trois mortiers étudiés - intrusion mercure 173
Figure IV.44 : Modélisation de l'évolution de la vitesse de corrosion galvanique de l'alliage Mg-1,2%Mn dans le mortier (a) de laitier activé (b) de ciment blanc et (c) de ciment SR0 176
Figure IV.45 : Appareils utilisés pour les essais de nano-indentation – (a) microscope optique utilisé pour viser la zone à analyser, (b) l'échantillon de corrosion galvanique (c) nano-indenteur ASMEC UNAT-SEM2 177
Figure IV.46 : Schématisation du portique de mesure de déformations sur des éprouvettes 4x4x16 178
Figure IV.47 : Eprouvettes instrumentées de suivi de corrosion galvanique du Mg-1,2%Mn en présence du graphite (rapport de surfaces 2:10) et des déformations induites dans le liant hydraulique 179
Figure IV.48 : Pots de suivi de courant de corrosion galvanique du Mg-1,2%Mn en présence du graphite (rapport de surfaces 2:10) – (a) photo et (b) schéma représentatif 179
Figure IV.49 : Echantillon de corrosion galvanique et zone de corrosion analysée par nano-indentation 180
Figure IV.50 : Image au microscope optique de la zone indentée et cartographie du module de Young calculé à partir des résultats de nano-indentation 180
Figure IV.51 : Comparaison des courants de corrosion galvanique mesurés dans les pots de mortier et ceux mesurés dans les éprouvettes 4x4x16 cm instrumentées 181
Figure IV.52 : Comparaison de la vitesse de corrosion calculée à partir des courants de corrosion galvaniques mesurés dans les pots et les éprouvettes instrumentées 181
Figure IV.53 : Déformations longitudinales mesurées sur les échantillons de corrosion galvanique et les échantillons de déformations propres du mortier de laitier activé 181
Figure IV.54 : Evolution de l'épaisseur de métal corrodé et de produits de corrosion formés calculées à partir du suivi de courant dans les éprouvettes instrumentées 182

Chapitre V. Modélisation du comportement thermo-chemo-mécanique de l'ensemble ***189***

Figure V.1 : Différentes formes d'inclusions utilisées pour les calculs mésoscopique _____ *195*
Figure V.2 : Schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul de la conductivité thermique homogénéisée mortier-graphite (inclusion carrée) et champs de température résultant calculé _____ *195*
Figure V.3 : schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul du coefficient de dilatation thermique homogénéisé mortier-graphite (inclusion carrée) et les évolutions obtenues de ce paramètre en fonction de la forme d'inclusion choisie _____ *196*
Figure V.4 : schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul des déformations de retrait endogène homogénéisées mortier-graphite (inclusion carrée) et les évolutions obtenues en fonction de la forme d'inclusion choisie _____ *197*
Figure V.5 : Comparaison des résultats du calcul éléments finis d'homogénéisation aux déformations de retrait endogène du mortier seul et celles restreintes par le graphite déterminées par les modèles série et parallèle *198*
Figure V.6 : Evolution des contraintes moyennes et de la valeur maximale des contraintes principales dans le mortier de laitier activé suite à la restriction du retrait endogène par le graphite – effet de la forme des inclusions _____ *198*
Figure V.7 : Schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul du module de Young homogénéisé mortier-graphite (inclusion carrée) et les évolutions obtenues en fonction de la forme d'inclusion choisie _____ *199*
Figure V.8 : Comparaison des résultats du calcul éléments finis d'homogénéisation à l'évolution du module de Young du mortier seul et celle prenant compte de la présence du graphite selon le modèle de Mori-Tanaka _ *200*
Figure V.9 : Schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul de la résistance en traction homogénéisée mortier-graphite (inclusion carrée) et les évolutions obtenues en fonction de la forme d'inclusion choisie _____ *200*
Figure V.10 : Courbes contraintes-déformations dans la direction verticale calculées pour les trois formes géométriques d'inclusion étudiées _____ *201*
Figure V.11 : Comparaison des modèles temps équivalent d'évolution de la résistance en traction du mortier de laitier activé et de l'ensemble mortier-graphite déterminée par homogénéisation éléments finis _____ *201*
Figure V.12 : photos des éprouvettes de mortier de laitier activé avec 45% volumique de graphite utilisées pour mesurer le module de Young statique à 28 jours (compression uni-axiale avec extensomètre) – essai jusqu'à rupture _____ *202*
Figure V.13 : Schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul de l'effet de la croissance des produits de corrosion de l'alliage Mg-1,2% Mn sur le mortier de laitier activé et cartes de contraintes résultantes du développement des produits de corrosion à 100 jours _____ *202*
Figure V.14 : Variation de la contrainte moyenne induite par la corrosion de l'alliage de magnésium dans le mortier de laitier activé suivant les paramètres d'entrée du modèle _____ *203*
Figure V.15 : Dimensions (a), conditions aux limites mécaniques (b) et thermiques (c) et points d'analyse utilisés pour les simulations numériques effectuées à l'échelle macroscopique _____ *204*
Figure V.16 : Evolution de la température dans le colis du mortier LA _____ *206*
Figure V.17 : Evolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation dans le colis _____ *206*
Figure V.18 : Evolution de la température au centre du colis en fonction du cas d'étude _____ *207*
Figure V.19 : Evolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation au centre du colis en fonction du cas d'étude _____ *207*
Figure V.20 : Evolution de la température dans le colis (mortier LA + 45% graphite) _____ *207*
Figure V.21 : Evolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation dans le colis (mortier LA + 45% graphite) _____ *207*
Figure V.22 : Evolution de la température au centre du colis (mortier LA + 45% graphite) en fonction du cas d'étude _____ *208*

Figure V.23 : Evolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation au centre du colis (mortier LA + 45% graphite) en fonction du cas d'étude _____ *208*
Figure V.24 : Evolution des contraintes verticales dans le colis – mortier LA _____ *209*
Figure V.25 : Evolution des contraintes radiales dans le colis – mortier LA _____ *209*
Figure V.26 : Evolution des contraintes verticales au centre du colis en fonction du cas d'étude _____ *210*
Figure V.27 : Evolution de l'indice de fissuration dans le mortier en fonction du cas d'étude _____ *210*
Figure V.28 : Evolution des contraintes verticales dans le colis – mortier de Laitier activé _____ *210*
Figure V.29 : Evolution des contraintes radiales dans le colis – mortier de Laitier activé _____ *210*
Figure V.30 : Evolution de l'indice de fissuration dans le mortier LA _____ *211*
Figure V.31 : Carte de l'indice de fissuration dans le mortier LA au bout d'un an _____ *211*
Figure V.32 : Evolution des contraintes verticales dans le colis – mortier LA + 45% graphite _____ *212*
Figure V.33 : Evolution des contraintes radiales dans le colis – mortier de LA + 45% graphite _____ *212*
Figure V.34 : Evolution de l'indice de fissuration dans le mortier de laitier activé – 45% de graphite _____ *213*
Figure V.35 : Carte de l'indice de fissuration dans le mortier de laitier activé – 45 % graphite au bout d'un an *213*
Figure V.36 : Carte d'endommagement dans le mortier de laitier activé – 45 % graphite au bout d'un an ___ *213*

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I. Introduction générale 3

Tableau I.4.1 : Composition chimique du laitier de haut fourneau utilisé _____ 8
Tableau I.4.2 : Composition massique et volumique du mortier de laitier activé à la soude (L : liant = Laitier + activateur– E : Eau – S : Sable) _____ 8
Tableau I.4.3 : Composition chimique de l'alliage de magnésium étudié _____ 9

Chapitre II. Revue Bibliographique 15

Tableau II.1 Comparaison des compositions moyennes des laitiers et du clinker en France (Jacquemot, 2014) (Alexandre, et al., 1988) _____ 17
Tableau II.2 Système des réactions d'hydratation du laitier de haut-fourneau (Chen, 2007)_____ 25
*Tableau II.3 Effet de l'augmentation de la concentration du NaOH sur la distribution poreuse d'un mortier de laitier à un rapport volumique liquide/solide de 1,3 (D_x : x% des pores ont un diamètre inférieur à D_x - Diamètre moyen des pores = (4*volume total des pores)/surface des pores) adapté de (Ye, et al., 2017) _____ 33*
Tableau II.4 : Propriétés mécaniques des pâtes de liants hydrauliques à l'âge de 28 jours (Famille de module de Young et de dureté) déterminées par nano-indentation (CEM: ciment Portland - EN : laitier activé à la soude - EW : laitier activé aux silicates) adapté de (Puertas, et al., 2011)_____ 34

Chapitre III. Etude du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé 77

Tableau III.1 : Tableau récapitulant les paramètres de modélisation à déterminer et les méthodes expérimentales correspondantes dans la partie III.2 _____ 80
Tableau III.2 Calcul de la capacité calorifique du mortier de laitier activé à partir des mesures au fil/plan chaud _____ 86
Tableau III.3: Capacités calorifiques des composants du mortier de laitier activé (Harbour, et al., 2008; D'Aloia-Schwartzentruber, 1998)_____ 86
Tableau III.4 : Résultats des essais de porosité accessible à l'eau effectués sur des échantillons de mortier de laitier activé à l'âge de 28 jours à 40 °C _____ 94
Tableau III.5 : Comparaison de la porosité totale et de la structure porale du mortier de laitier activé à l'âge de 28 et 45 jours _____ 96
Tableau III.6 : Tableau récapitulant les paramètres de modélisation à déterminer et les méthodes expérimentales correspondantes dans la partie III.3 _____ 99
Tableau III.7 : Récapitulatif des paramètres de modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques du mortier de laitier activé en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation (ξ_0= 3 heures)_____ 105
Tableau III.8 : Récapitulatif des paramètres de modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques du mortier de laitier activé en fonction du temps équivalent (t_0 = 3 heures, s = 0,374) _____ 107
Tableau III.9 : Tableau récapitulant les paramètres de modélisation à déterminer et les méthodes expérimentales correspondantes dans la partie III.4 _____ 110
Tableau III.10: Tableau récapitulatif de la recouvrance des déformations de fluage propre et des modules de Young statique (E_s (t_e)), et ceux mesurés lors de l'essai de fluage propre du mortier de laitier activé (E_s calculé) _____ 120

Chapitre IV. Etude de la corrosion du Magésium dans différents liants hydrauliques 131

Tableau IV.1 : Observations au Microscope optique des échantillons de corrosion généralisée de 6 mois____ 135

Tableau IV.2 : Photos après découpe des échantillons de corrosion galvanique enrobés pendant 6 mois dans les mortiers étudiés _____ *137*
Tableau IV.3 : Vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg- 1,2% Mn dans le mortier de laitier activé _____ *159*
Tableau IV.4 : Vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment blanc _____ *160*
Tableau IV.5 : Vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment SR0 _____ *161*
Tableau IV.6 : Evolution du courant de corrosion et du potentiel de couplage entre l'alliage Mg-1,2% Mn et le graphite des échantillons de corrosion galvanique dans les trois mortiers d'enrobage _____ *164*
Tableau IV.7 : Comparaison des vitesses de corrosion galvanique de l'alliage Mg-1,2%Mn dans les mortiers étudiés calculée à partir des mesures gravimétriques et du suivi électrochimique _____ *166*
Tableau IV.8 : Comparaison des épaisseurs de métal corrodé en corrosion galvanique de l'alliage Mg-1,2%Mn dans les mortiers étudiés calculée à partir des mesures gravimétriques et du suivi électrochimique _____ *166*
Tableau IV.9 : Comparaison de l'évolution du potentiel de corrosion libre de l'alliage Mg-1,2% Mn ainsi que de sa vitesse de corrosion libre et l'épaisseur corrodée à partir de 6 jours de corrosion généralisée dans les trois mortiers _____ *170*
Tableau IV.10 : Comparaison de la conductance électrique et de la structure poreuse à 28 jours des trois mortiers étudiés _____ *173*
Tableau IV.11 : Paramètres de modélisation de la cinétique d'évolution de l'épaisseur de Mg-1,2%Mn attaquée en corrosion galvanique – cas pessimiste représentant un rapport de surface de 1:10 d'anode cathode respectivement _____ *176*

Chapitre V. Modélisation du comportement thermo-chemo-mécanique de l'ensemble 189

Tableau V.1 : Tableau récapitulatif des paramètres thermo-chemo-mécaniques du mortier de laitier activé déterminés expérimentalement _____ *193*
Tableau V.2 : Tableau récapitulatif des paramètres numériques correspondants à la modélisation de la corrosion de l'alliage de Magnésium dans le mortier de laitier activé _____ *194*
Tableau V.3 : tableau récapitulatif des paramètres testés pour simuler l'effet mécanique de la corrosion de l'alliage de magnésium à un an _____ *203*
Tableau V.4 : Tableau récapitulatif des propriétés thermiques et physiques du mortier de laitier activé, du graphite et de l'ensemble mortier LA – 45% graphite _____ *205*
Tableau V.5 : Températures maximales calculées aux points d'analyse dans la structure en fonction des valeurs de chaleur latente et de capacité calorifique utilisées _____ *206*
Tableau V.6 : Températures maximales calculées aux points d'analyse dans la structure en fonction des valeurs de chaleur latente et de capacité calorifique utilisées _____ *208*
Tableau V.7 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques du mortier de laitier activé, du graphite et de l'ensemble mortier LA – 45% graphite _____ *208*

LISTE DES EQUATIONS

Chapitre I. Introduction générale 3

Équation I.1 6

Chapitre II. Revue Bibliographique 15

Équation II.1 21
Équation II.2 21
Équation II.3 21
Équation II.4 23
Équation II.5 23
Équation II.6 31
Équation II.7 33
Équation II.8 33
Équation II.9 33
Équation II.10 33
Équation II.11 47
Équation II.12 47
Équation II.13 47
Équation II.14 47
Équation II.15 50
Équation II.16 50
Équation II.17 60

Chapitre III. Etude du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé 77

Équation III.1 78
Équation III.2 79
Équation III.3 79
Équation III.4 79
Équation III.5 79
Équation III.6 80
Équation III.7 80
Équation III.8 81
Équation III.9 85
Équation III.10 86
Équation III.11 87
Équation III.12 87
Équation III.13 87
Équation III.14 90
Équation III.15 90
Équation III.16 91
Équation III.17 92
Équation III.18 92
Équation III.19 98
Équation III.20 98
Équation III.21 99
Équation III.22 99

Équation III.23 _____ *99*
Équation III.24 _____ *101*
Équation III.25 _____ *109*
Équation III.26 _____ *109*
Équation III.27 _____ *110*
Équation III.28 _____ *110*
Équation III.29 _____ *110*
Équation III.30 _____ *118*

Chapitre IV. Etude de la corrosion du Magésium dans différents liants hydrauliques 131
Équation IV.1 _____ *154*
Équation IV.2 _____ *154*
Équation IV.3 _____ *165*
Équation IV.4 _____ *165*
Équation IV.5 _____ *165*
Équation IV.6 _____ *169*
Équation IV.7 _____ *172*
Équation IV.8 _____ *173*
Équation IV.9 _____ *173*
Équation IV.10 _____ *175*

Chapitre V. Modélisation du comportement thermo-chemo-mécanique de l'ensemble 189
Équation V.1 _____ *190*
Équation V.2 _____ *190*
Équation V.3 _____ *190*
Équation V.4 _____ *191*
Équation V.5 _____ *191*
Équation V.6 _____ *191*
Équation V.7 _____ *191*
Équation V.8 _____ *191*
Équation V.9 _____ *191*
Équation V.10 _____ *192*
Équation V.11 _____ *192*
Équation V.12 _____ *192*
Équation V.13 _____ *195*
Équation V.14 _____ *196*
Équation V.15 _____ *197*
Équation V.16 _____ *197*
Équation V.17 _____ *199*
Équation V.18 _____ *199*
Équation V.19 _____ *199*
Équation V.20 _____ *199*
Équation V.21 _____ *205*
Équation V.22 _____ *209*

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Chapitre I. Introduction générale *3*

I.1 Contexte et problématique **3**

I.2 Méthodologie et démarche générale **4**

I.3 Expression du tenseur de déformations **6**

I.3.1 Déformations différées du mortier d'enrobage 6

I.3.2 Déformations induites par la corrosion 7

I.4 Matériaux d'étude et conditions de cure **8**

I.5 Organisation du manuscrit **9**

I.6 Références bibliographiques **12**

CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE

I.1 CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE

Le travail présenté s'inscrit dans le cadre d'étude de la gestion de déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) provenant du retraitement des combustibles des réacteurs **UNGG** (Uranium Naturel Graphite Gaz). Cette filière de réacteurs nucléaires a été développée dans les années 1950 et exploitée en France jusqu'aux années 1980. Elle utilise l'uranium naturel comme combustible, le graphite comme modérateur et le gaz carbonique comme caloporteur.

Le retraitement des assemblages de combustible (cartouches) pendant le fonctionnement de cette filière a mené à la génération d'un volume important de déchets. Ces cartouches sont constituées d'un tube d'uranium métallique gainé en alliage de magnésium (Mg-0,6%Zr) et muni de deux bouchons en extrémité fabriqués en un alliage de magnésium différent (Mg-1,2%Mn). Ces bouchons sont soudés à la gaine pour assurer l'étanchéité de la cartouche. L'ensemble est ensuite positionné dans des chemises de graphite comme le montre la **Figure I.1**.

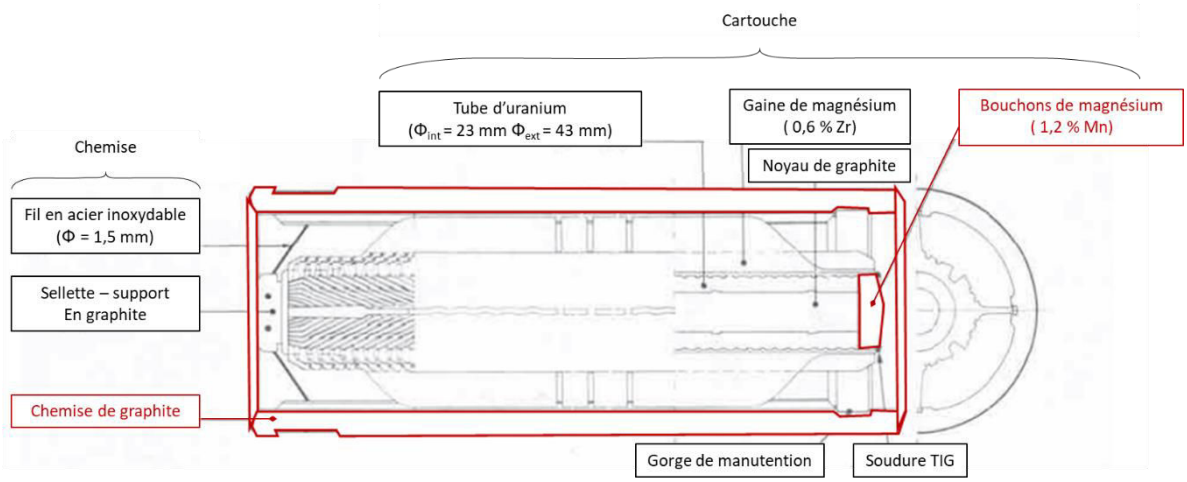


Figure I.1 : Schéma d'un élément combustible standard des réacteurs UNGG (Bastien, 1993)

Les déchets de magnésium et de graphite sont actuellement entreposés dans l'attente d'une solution de stockage. Il s'agit de les immobiliser dans une matrice de blocage de type cimentaire. En effet, cette solution de traitement est avantageuse et couramment utilisée pour les déchets de faible à moyenne activité (Zhou, et al., 2006). Des colis constitués des déchets et de la matrice d'enrobage, le tout coulé dans un conteneur métallique, ou une coque en béton, sont ainsi fabriqués. Cet ensemble doit néanmoins répondre à certaines exigences de sûreté, telles que la stabilité dimensionnelle et la durabilité. Ainsi, la fissuration de la matrice d'enrobage doit être limitée. Ce critère oriente le choix du liant hydraulique et du rapport volumique déchets/enrobage à utiliser.

Les gradients de température, la restriction des déformations propres du liant hydraulique, du fait de la présence des inclusions rigides (les déchets) et des parois du fût contenant le colis (en inox ou en béton) peuvent être responsables de l'apparition de la fissuration. Un risque supplémentaire, lié au développement de produits de corrosion autour du déchet métallique lors du stockage, vient s'ajouter. Il est loin d'être négligeable, vu le caractère thermodynamique très réactif du Magnésium. Ce métal possède un potentiel normal standard de -2,37 V/ENH

(Perrault, 1974) lui faisant jouer le rôle de l'anode lorsqu'il est en couplage avec la plupart des autres éléments. En particulier, la présence du graphite en contact avec le magnésium va provoquer la corrosion galvanique de ce dernier et augmenter la cinétique de développement des produits de corrosion et de la production d'hydrogène associée (Bakkar & Neubert, 2009).

Ainsi, une campagne expérimentale a été préalablement entreprise au CEA de Marcoule dans le but d'identifier une formulation de liant hydraulique minimisant la production d'hydrogène de corrosion des alliages de Mg dans ces milieux alcalins. La composition retenue est un mortier de laitier activé à la soude (Chartier, et al., 2017).

L'objectif principal de ces travaux de thèse est de développer un modèle thermo-chemo-mécanique permettant de prédire le comportement des matrices d'enrobage et leur sensibilité à la fissuration durant la durée de vie des colis. Bien que cette étude ait été réalisée sur une formulation bien déterminée, choisie pour cette thèse, et sur l'alliage Mg-1,2% Mn en couplage avec le graphite, le modèle est conçu de façon à ce qu'il soit applicable à d'autres types de métaux enrobés dans d'autres liants hydrauliques.

L'étude a donc pour but d'élaborer une méthodologie permettant d'aboutir à cet outil numérique. Il s'agit de définir les modèles pouvant décrire le comportement des matériaux mis en jeu et de déterminer une campagne expérimentale servant à les alimenter. Cette dernière doit couvrir à la fois le comportement mécanique de la matrice d'enrobage et les différentes caractéristiques de la corrosion d'un métal lorsqu'il s'y trouve immobilisé (cinétique de corrosion, nature et propriétés mécaniques des produits de corrosion...).

Le comportement du mortier de laitier activé à la soude est ainsi étudié en détail : de l'avancement des réactions d'hydratation au développement des propriétés mécaniques et des déformations différées. La corrosion de l'alliage de magnésium suite à l'enrobage dans ce mortier est comparée à celle dans deux mortiers de type CEM I : le premier à faible chaleur d'hydratation (CEM I – SR0), le deuxième à faible teneur en oxydes de fer (CEM I – blanc).

Le travail de caractérisation du mortier de laitier activé ainsi que les simulations numériques sont essentiellement effectués au Laboratoire de Mécanique et de Technologie de l'ENS Paris-Saclay alors que les travaux portant sur la caractérisation de la corrosion sont entrepris au Laboratoire d'Etudes du Comportement des Bétons et des Argiles du CEA Saclay.

Dans la partie suivante, l'approche numérique proposée ainsi que la méthodologie adoptée afin d'atteindre l'objectif final sont explicitées.

I.2 METHODOLOGIE ET DEMARCHE GENERALE

La méthodologie proposée consiste à construire un modèle de calcul par éléments finis dont les paramètres sont identifiés à partir d'essais classiques de laboratoire. La **Figure I.2** récapitule les différentes étapes de travail.

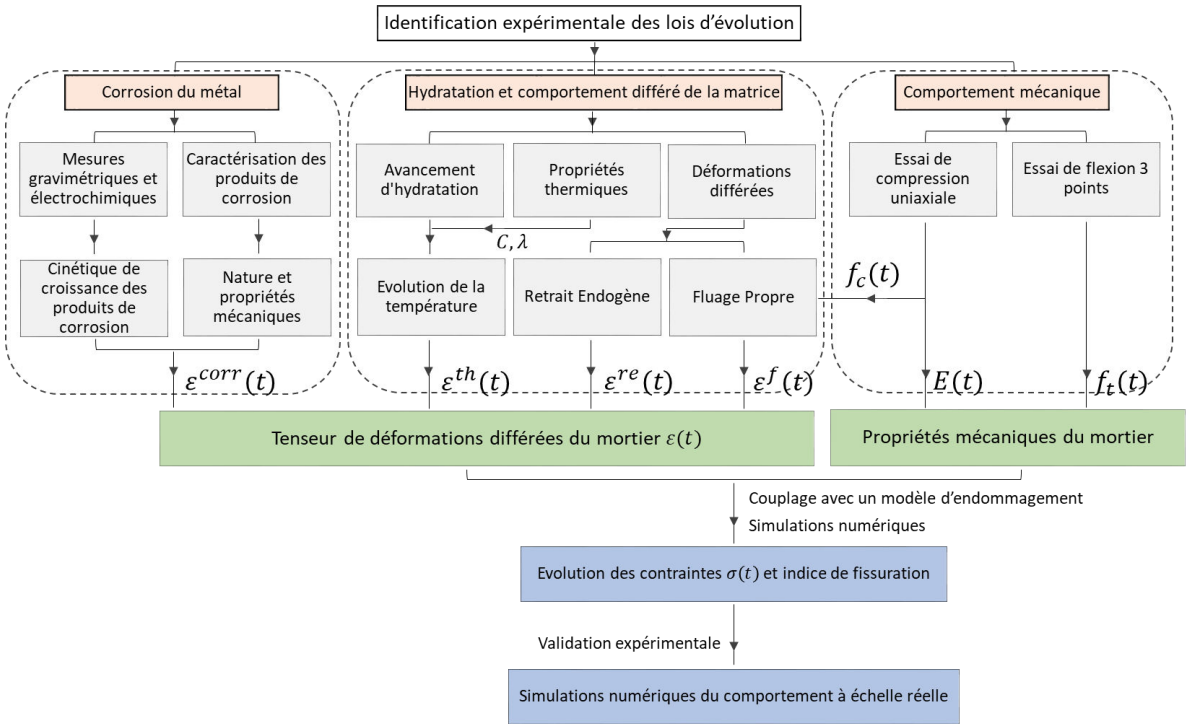


Figure I.2 : Représentation schématique de la méthodologie proposée

Il s'agit de déterminer donc expérimentalement les lois d'évolution du comportement de la matrice d'enrobage et de la corrosion du métal.

Ainsi, une campagne expérimentale est effectuée pour étudier d'une façon approfondie le comportement du mortier de laitier activé à la soude. Ce liant, étant celui qui sera potentiellement sélectionné pour les colis de déchets, fait partie des liants peu étudiés dans la littérature. Son étude apportera donc des données expérimentales intéressantes à la communauté scientifique. L'évolution des réactions d'hydratation de ce matériau ainsi que celle de ses déformations différées et de ses propriétés mécaniques sont étudiées.

D'autre part, le suivi de l'évolution de la corrosion du magnésium dans les mortiers précédemment cités permet de déterminer l'évolution de la couche de produits de corrosion dans le temps. Cette dernière est caractérisée par électrochimie et par différentes méthodes d'analyse de surface pour pouvoir remonter à la cinétique de corrosion, la nature des produits formés et à leurs propriétés mécaniques.

Les lois d'évolution permettant de déterminer les tenseurs de déformations (différées et de « corrosion ») et les propriétés mécaniques de la matrice durant la durée de vie du colis sont ainsi déterminées. Ensuite, les propriétés homogénéisées prenant en compte l'effet des inclusions sont définies par calcul aux éléments finis à l'échelle méso-scopique. Un calcul thermo-chemo-mécanique permettra par la suite de calculer l'amplitude des déformations que subissent les colis tout au long de leur vie et d'évaluer, en fonction du degré de restriction de ces déformations, l'état de contraintes rencontré. Cet état de contraintes, une fois comparé à la résistance mécanique du matériau, permet de juger de l'occurrence ou non d'endommagement.

L'étude se limite aux conditions endogènes de cure du fait de la présence en conditions réelles des fûts de stockage étanches en acier inoxydable.

I.3 EXPRESSION DU TENSEUR DE DEFORMATIONS

Dans cette partie, les principales méthodes employées et développées dans le cadre de la thèse pour pouvoir exprimer l'évolution du tenseur de déformations de la matrice d'enrobage sont présentées. Le tenseur regroupant les déformations $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ qui peuvent être rencontrées dans le colis, objet de notre étude, à un instant donné, en conditions endogènes, est récapitulé dans l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(t) = \boldsymbol{\varepsilon}^{e}(t) + \boldsymbol{\varepsilon}^{th}(t) + \boldsymbol{\varepsilon}^{re}(t) + \boldsymbol{\varepsilon}^{f}(t) \text{ et } \boldsymbol{\varepsilon}^{corr}(t) \qquad \textit{Équation I.1}$$

Avec
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{e}(t)$ les déformations élastiques instantanées du mortier au temps t
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{th}(t)$ les déformations thermiques du mortier au temps t
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{re}(t)$ les déformations de retrait endogène du mortier au temps t
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{f}(t)$ les déformations de fluage du mortier au temps t
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{corr}(t)$ les déformations homogénéisées induites par la corrosion de l'alliage de magnésium au temps t

Pour pouvoir calculer ce tenseur, les modèles numériques décrivant l'évolution des déformations propres du mortier et celle des déformations induites par la corrosion doivent être déterminés. Pour ce faire, les essais expérimentaux proposés dans les parties suivantes sont effectués.

I.3.1 Déformations différées du mortier d'enrobage

Les déformations volumiques d'un liant hydraulique débutent dès sa mise en contact avec l'eau. A partir de la prise, il commence à développer une certaine rigidité responsable de l'apparition de contraintes internes quand ces déformations sont sujettes à des restrictions. Ainsi, les déformations auxquelles s'intéresse cette étude comprennent les déformations thermiques provenant du caractère exothermique des réactions d'hydratation, les déformations de retrait endogène et les déformations de fluage propre.

Les déformations thermiques dépendent du gradient de température, généré avec l'avancement des réactions d'hydratation, et des propriétés thermiques du liant étudié. Ainsi, des essais de calorimétrie (semi-adiabatique et isotherme) sont effectués pour caractériser cet avancement. Des essais d'analyse thermogravimétrique (ATG) couplés à des mesures de flux thermiques par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et des identifications par diffraction des rayons X (DRX) permettent une meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation de ce liant. Quant à ses propriétés thermiques (capacité calorifique et conductivité thermique), celles-ci sont également mesurées au laboratoire.

Les déformations différées en condition endogène regroupent les déformations de retrait endogène (provenant de la contraction chimique dite de « le Chatelier » et retrait d'auto-dessiccation) et celles du fluage propre (entre l'instant de chargement t_i et celui de la décharge t_f) schématisées dans la **Figure I.3**.

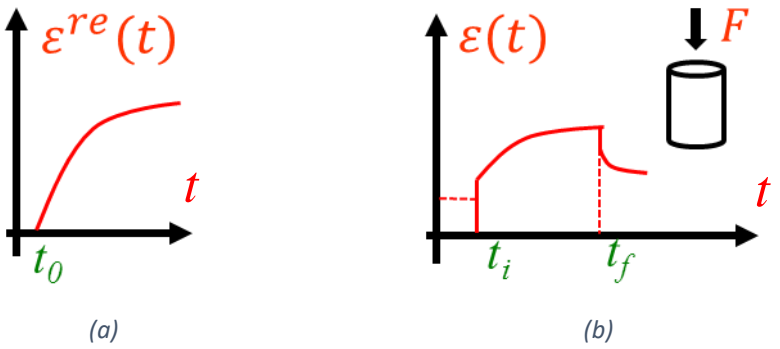


Figure I.3 : Schématisation de l'évolution des déformations différées (a) de retrait endogène et (b) de fluage propre en compression des liants hydrauliques

L'évolution du retrait endogène est déterminée expérimentalement sur des éprouvettes normalisées dont les déplacements sont suivis en continu par des capteurs LVDT. Les déformations de fluage propre en compression sont mesurées à différents âges de chargement pour pouvoir établir une description de l'évolution des propriétés viscoélastiques du matériau.

I.3.2 Déformations induites par la corrosion

Pour pouvoir déterminer l'effet du développement des produits de corrosion autour du métal sur la matrice d'enrobage, l'évolution de l'épaisseur de la couche de produits de corrosion formés ainsi que ses propriétés mécaniques doivent être connues. Ceci est schématisé dans la **Figure I.4**. L'identification de ces paramètres permet d'effectuer des calculs éléments finis simulant le développement de la couche de produits de corrosion à l'interface métal/mortier et permettant de déterminer les déformations de gonflement induites dans le mortier d'enrobage.

Pour ce faire, une campagne expérimentale visant à suivre la cinétique de corrosion du magnésium dans les matériaux cimentaires est développée. Des méthodes de suivis gravimétriques et électrochimiques sont utilisées pour déterminer l'évolution de l'épaisseur de métal attaquée au cours du temps, E^{ma}, en corrosion généralisée (métal seul) et galvanique (métal couplé au grahite). Ensuite, des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) couplées à des analyses élémentaires (EDS) ainsi que des caractérisations en spectroscopie Raman sont effectuées pour déterminer la nature des produits de corrosion. Cette dernière permet de remonter à un coefficient d'expansion, α , permettant de calculer l'épaisseur de la couche de produits de corrosion formés, E^{pc}.

Enfin, des essais mécaniques de nano-indentation permettent de déterminer les propriétés mécaniques de la couche de produits de corrosion.

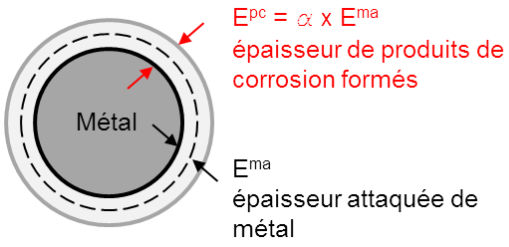


Figure I.4 : Schématisation de la croissance de produits de corrosion

Pour comprendre les mécanismes responsables de la corrosion de l'alliage de magnésium dans les liants hydrauliques, l'évolution de la résistivité électrique des matériaux, déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique, est suivie pour les trois mortiers. Egalement, des analyses de la structure poreuse des mortiers sont effectuées.

I.4 MATERIAUX D'ETUDE ET CONDITIONS DE CURE

Le laitier de haut-fourneau utilisé est un fourni par la société ECOCEM (Voir Annexe 1). Sa composition en oxydes est représentée dans le **Tableau I.1**. Sa surface spécifique est de 4400 cm²/g. Des essais de finesse de Blaine (conformes à la norme (NF-EN-196-6, 2012)) ont permis de s'assurer du maintien de cette valeur tout au long de la campagne expérimentale.

Tableau I.1 : Composition chimique du laitier de haut-fourneau ECOCEM

Oxyde	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3
Pourcentage massique (%)	43,4 %	37,1 %	10,8 %	6,7 %	0,6 %	0,5 %	0,1 %

Le mortier de laitier activé à la soude est désigné par mortier LA dans la suite du manuscrit. Une solution d'activation à 2,5M est préparée à partir de pastilles d'hydroxyde de sodium AnalaR NORMAPUR (avec un degré de pureté de 98,8%) dissoutes dans de l'eau ultra-pure (milli-Q, 18,2 Mohm) pour l'activation. Cette solution n'est utilisée pour la fabrication d'échantillons qu'après refroidissement à température ambiante. Le sable de carrière utilisé est un sable siliceux fin SIBELCO MI 0,1/1,2.

0,3% en masse du liant (laitier + soude) de citrate de sodium sont ajoutés comme retardateur de prise pour garantir une bonne ouvrabilité du mélange.

La formulation respecte les rapports massiques et volumiques résumés dans **Tableau I.2** :

Tableau I.2 : Composition massique et volumique du mortier de laitier activé à la soude (L : liant = Laitier + soude – E : Eau – S : Sable)

Raport	L/total	E/total	S/total	E/L	S/L
Massique	0,26	0,13	0,53	0,5	2
Volumique	0,22	0,31	0,47	1,42	2,15

Les mortiers de CEM I, étudiés pour comparaison, sont ceux qui ont montré le moins de dégagement d'hydrogène parmi les formulations à base de CEM I testés dans l'étude préalablement citée (Chartier, et al., 2017). Ils sont fabriqués avec les mêmes rapports massiques d'eau (E/L) et de sable (S/L). Les mortiers CEM I SR0 et CEM I Blanc désignent respectivement celui qui est fabriqué à partir du CEM I 52.5 N-SR0 CE PM-CP2 NF (Voir Annexe 1) et celui à partir du CEM I 52.5 N CE CP2 NF « SB » (Voir Annexe 1). Le premier type de CEM I ne contient pas de C_3A et possède donc une faible chaleur d'hydratation. Sa teneur en trioxyde de souffre (SO_3) est également faible. Le deuxième type de CEM I appartient à la famille des ciments blancs.

Des pastilles de l'alliage de magnésium Mg-1,2%Mn et des morceaux de graphite à l'état de fabrication (non radioactifs) sont utilisés dans les essais pour simuler les déchets.

La composition chimique de l'alliage de magnésium étudié est donnée par le **Tableau I.3.**

Tableau I.3 : Composition chimique de l'alliage de magnésium étudié

Composition (% mass.)	Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Si	Mg
Min	0,0051	-	1,2334	0,0015	0,0005	0,0028	0,0056	Reste
Max	0,0056	-	1,2411	0,0017	0,0005	0,0034	0,0081	

Quant au graphite utilisé, il s'agit d'une forme extrudée similaire à celle utilisée dans les réacteurs. Il possède un degré de pureté élevé et une porosité totale de l'ordre de 15% volumique (Voir Annexe 1).

La **Figure I.5** illustre les matériaux utilisés. Les morceaux de graphite sont découpés dans des plaques de 25x25x1,5 cm, toute leur surface extérieure est polie. Les faces supérieures et inférieures des pastilles de magnésium de la figure sont polies également, la circonférence correspond à l'état de réception de l'alliage.

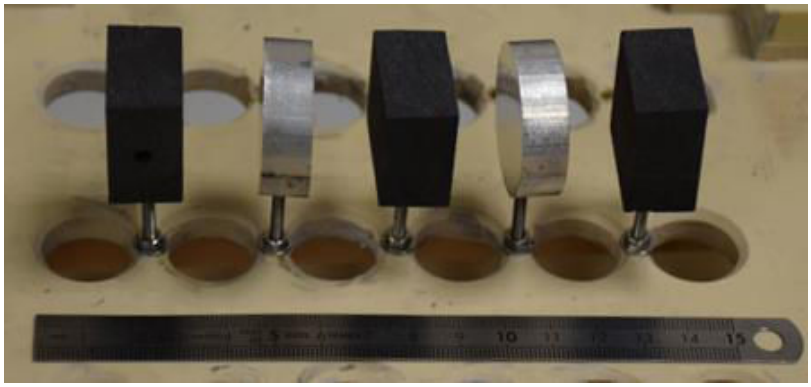


Figure I.5 : Pastilles de l'alliage Mg-1,2%Mn et morceaux de graphite utilisés pour simuler les déchets

L'ensemble de l'étude est mené dans des **conditions endogènes**. Ainsi, les éprouvettes préparées pour les essais expérimentaux sont protégées contre la dessiccation. A titre d'information, des essais de caractérisation de l'état frais du matériau, fluidité au cône de Marsh et étalement au mini-cône, sont présentés en Annexe 2.

I.5 ORGANISATION DU MANUSCRIT

L'organisation du manuscrit vient répondre à la démarche présentée dans la partie I.2. La suite est composée de cinq chapitres interdépendants :

Le Chapitre II de ce manuscrit a pour but d'exposer l'étude bibliographique effectuée dans le cadre de la thèse. Cette étude se divise en deux parties principales ayant les objectifs précisés ci-après :

- La partie II.1 : « Comportement différé du mortier de laitier activé » a pour but principal d'étudier les caractéristiques de l'activation alcaline du laitier de haut-fourneau. Ce

matériau a acquis une attention particulière grâce à l'avantage environnemental et à l'impact positif de son utilisation sur la durabilité des matériaux cimentaires (en particulier dans les milieux agressifs) de son utilisation. Il s'agit ainsi d'analyser les mécanismes d'hydratation responsables de l'évolution de la microstructure du matériau (produits d'hydratation et porosité) et par la suite le développement des propriétés mécaniques et des déformations différées du liant. L'analyse de ce comportement passe par une comparaison par rapport aux matériaux standards (CEM I et CEM III/C) puis une focalisation sur l'activation alcaline à la soude, cas du mortier étudié.

- La partie II.2 : « Comportement électrochimique du Magnésium » a pour but principal de comprendre le comportement que peut adopter l'alliage de magnésium étudié dans la matrice d'enrobage. Ceci n'étant étudié antérieurement dans les liants hydrauliques que dans quelques études spécifiques, il s'agit d'effectuer une synthèse sur la corrosion aqueuse en milieu basique (par analogie au pH de la solution interstitielle). Ensuite, une étude des conséquences du couplage galvanique avec le graphite s'avère importante. Finalement, une revue des différentes méthodes expérimentales utilisées pour déterminer l'effet mécanique de la croissance des produits de corrosion dans les liants hydrauliques est effectuée.

Les deux chapitres qui suivent sont dédiés à la campagne expérimentale développée pendant la thèse pour aboutir à une modélisation numérique, la plus réaliste possible, du comportement des colis de déchets magnésiens tout au long de leur vie. A chaque fois, les enjeux de modélisation sont avancés, ensuite les méthodes expérimentales employées pour répondre à ces enjeux et renforcer la compréhension et la caractérisation des différents mécanismes étudiés. Ainsi :

- Le Chapitre III : « Etude du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé » s'intéresse essentiellement à l'évolution du mortier de laitier activé, du jeune âge au long terme. Cette étude renferme une caractérisation de l'évolution des réactions d'hydratation (par méthodes calorimétriques et ATG) et de la nature des produits d'hydratation formés, puis du développement des propriétés mécaniques (module de Young et résistances mécaniques) et du comportement différé du matériau (retrait endogène et fluage propre en compression). Sur le plan de la modélisation, la faisabilité des modèles classiques utilisés pour décrire l'évolution thermo-chemo-mécanique des liants hydraulique est étudiée. Ainsi les modèles basés sur la fonction d'affinité chimique et le temps équivalent sont discutés.
- Le Chapitre IV : « Etude de la corrosion du magnésium dans les différents liants hydrauliques » a pour but principal d'étudier le comportement de l'alliage Mg-1,2%Mn dans le mortier de laitier activé et de le comparer à celui dans les liants de type CEM I. Deux configurations de corrosion sont envisagées : la corrosion généralisée du métal seul et la corrosion galvanique dans le cas d'un couplage avec le graphite. Il s'agit ainsi de caractériser la morphologie d'attaque du métal dans les différents mortiers (observations microscopiques) et la cinétique de corrosion correspondante (mesures gravimétriques et électrochimiques). Ensuite, la nature des produits de corrosion formés (MEB/EDS, Raman) est caractérisée ainsi que leurs propriétés mécaniques (nano-

indentation). Sur le plan numérique, le modèle convenable à la description de l'évolution de la corrosion du métal est déterminé.

Le Chapitre V : « Modélisation du comportement thermo-chemo-mécanique de l'ensemble » vient par la suite synthétiser les différents modèles et paramètres qui ont pu être déterminés dans les parties précédentes. Une description adéquate de l'évolution du comportement du mortier de laitier activé et une discussion de l'application industrielle sont proposées. Ainsi, des calculs à l'échelle méso-scopique permettent de déterminer l'effet de la présence des déchets (essentiellement du graphite) sur les propriétés thermo-mécaniques homogénéisées de l'ensemble. A cette échelle également, l'effet de la croissance des produits de corrosion sur la matrice d'enrobage, en termes de contraintes moyennes générées, est évalué. Finalement, des simulations numériques à l'échelle du colis sont effectuées grâce aux calculs d'homogénéisation. Ces simulations permettent de prédire le comportement des colis à jeune âge et jusqu'au moment où une certaine stabilité est atteinte (stabilité du retrait endogène du mortier de laitier activé et passivation du métal). Ceci permet d'effectuer des analyses de sensibilité à la fissuration de la structure étudiée.

Finalement, le Chapitre VI : « Conclusions et perspectives » vient synthétiser les principales conclusions tirées des différentes parties de l'étude (bibliographiques, expérimentales et numériques) et présenter les différentes pistes de recherche pouvant être explorées par la suite.

I.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bakkar, A. & Neubert, V., 2009. Corrosion behaviour of carbon fibres/magnesium metal matrix composite and electrochemical response of its constituents. *Electrochimica Acta,* Volume 54, pp. 1597-1606.

Bastien, D., 1993. *Réacteurs à uranium naturel graphite gaz,* s.l.: Techniques de l'ingénieur.

Chartier, D. et al., 2017. Magnesium alloys and graphite wastes encapsulated in cementitiois materials: Reduction of galvanic corrosion using alkali hydroxide activated blast furnace slag. *Journal of Hazardous Materials,* pp. 197-210.

NF-EN-196-6, 2012. *Méthodes d'essai des ciments - Partie 6 : détermination de la finesse.* s.l.:s.n.

Perrault, G., 1974. The potential-pH diagram of the magnesium-water system. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,* Volume 51, pp. 107-119.

Zhou, Q., Milestone, N. B. & Hayes, M., 2006. An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system. *Jounal of Hazardous Materials,* 136(1), pp. 120-129.

CHAPITRE II
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre II. Revue Bibliographique 15

II.1 Comportement différé du mortier de laitier activé 15

II.1.1 Introduction 15

i. Enjeux environnementaux 15

ii. Fabrication du laitier de haut-fourneau 16

iii. Histoire d'utilisation et durabilité des liants à base du laitier activé 17

iv. Application pour la gestion des déchets 18

II.1.2 Principe d'activation chimique 19

II.1.3 Cinétique d'hydratation, produits et microstructure 21

i. Evaluation de la réactivité du laitier de haut-fourneau 21

ii. Hydratation des ciments au laitier 22

iii. Hydratation des liants à base de laitier alcali-activé 23

a) Effet du type d'activateur alcalin sur le processus d'hydratation du laitier 23

b) Nature des produits d'hydratation formés 25

iv. Hydratation du laitier activé à la soude 25

II.1.4 Développement des propriétés mécaniques 28

i. Temps de prise 28

ii. Résistances mécaniques 29

iii. Structure poreuse 31

a) Porosité des liants à base de laitier alcali-activé 32

b) Corrélation structure poreuse / résistance mécanique 33

iv. Module d'élasticité 34

II.1.5 Déformations propres en condition endogène 35

i. Déformations thermiques 36

ii. Déformations de retrait endogène 36

a) Généralités 36

b) Effet de l'incorporation du laitier sur le retrait endogène du ciment Portland 37

a) Déformations de retrait endogène du laitier alcali-activé 37

iii. Déformations de fluage propre 38

a) Généralités 38

b) Effet de l'incorporation du laitier sur le retrait endogène du ciment Portland 40

c) Déformations de fluage propre du laitier alcali-activé 40

II.1.6 Synthèse Générale 41

II.2 Comportement électrochimique du magnésium 43

II.2.1 Introduction 43

II.2.2 Mécanismes de corrosion du magnésium 44

i. Corrosion en solutions aqueuses basiques 45

a) Aspect thermodynamique 45

b) Aspect cinétique de la corrosion du magnésium et phénomène de NDE 46

c) Propriétés des produits de corrosion formés 48

d) Paramètres influents sur la cinétique de corrosion du magnésium 50

ii. Corrosion galvanique du magnésium et de ses alliages 53

a) Mécanismes généraux 53

b) Couplage galvanique du magnésium 54

c) Couplage avec le graphite 55

iii. Corrosion dans les liants hydrauliques 57

II.2.3 Caractérisation de l'effet de la corrosion dans les liants hydrauliques 59

II.2.4 Synthèse générale 62

CHAPITRE II. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1 COMPORTEMENT DIFFERE DU MORTIER DE LAITIER ACTIVE

L'objectif de cette partie d'étude bibliographique est de comprendre les mécanismes responsables de l'avancement des réactions d'hydratation des liants à base de laitier de haut-fourneau, alcali-activé. Ces réactions sont responsables de l'évolution de la microstructure des liants (formation des produits d'hydratation et évolution de la structure poreuse), qui est à son tour à l'origine du développement de leurs propriétés mécaniques et déformations différées.

Au début, le laitier de haut-fourneau est présenté, ceci en décrivant son processus de fabrication et soulignant les avantages principaux qui ont encouragé son utilisation dans la formulation des liants hydrauliques. Ensuite, les différentes formes d'activation nécessaires pour déclencher le processus d'hydratation sont présentées.

A partir de ce point, le comportement thermo-chemo-mécanique des liants à base de laitier activé est étudié. Cette étude comporte une investigation de la cinétique d'hydratation puis du développement des propriétés mécaniques qui en résulte. A la fin, les déformations différées du liant sont étudiées. Dans chaque partie, la famille des liants à base de laitier alcali-activé est adressée (avec une comparaison par rapport au ciment Portland et à l'activation à la portlandite - forme la plus connue de l'activation du laitier) puis une focalisation sur le cas de l'activation à la soude, étant l'activateur qui est choisi pour le mortier faisant l'objet d'étude de la thèse, est effectuée.

II.1.1 Introduction

Au début, les enjeux environnementaux poussant à favoriser l'utilisation du laitier de haut-fourneau dans les liants hydrauliques sont abordés. Ensuite, le processus de fabrication de ce sous-produit industriel lui conférant son activité hydraulique est détaillé. Après, l'histoire de valorisation du matériau initialement considéré comme un déchet est exposée ainsi que les avantages principaux de son utilisation récente dans les formulations de liants hydrauliques. Finalement, quelques cas spécifiques de gestion de déchets où le laitier fût une bonne solution pour l'immobilisation, sont présentés.

i. Enjeux environnementaux

Le ciment Portland est le liant hydraulique essentiellement utilisé dans le béton, composant principal de la majorité des structures en génie civil. Le grand volume produit de ce matériau, dont le constituant principal est le clinker, dans tous les continents (4,6 billion de tonnes en 2015 (CEMBUREAU, 2015)) en fait la marchandise la plus utilisée mondialement après l'eau. Cependant son processus de fabrication engendre un volume important de dioxyde de carbone : la production d'une tonne de ce liant dégage une tonne de CO_2 dans l'atmosphère. Le dégagement de ce gaz toxique provient de la combustion de fuel ou de charbon nécessaire pour le processus de fabrication du ciment ainsi que de la phase de calcination de carbonate de calcium entrant dans ce processus (Davidovits, 2014).

Outre cette lourde empreinte environnementale, l'épuisement des réserves minérales exploitées pour assurer les matières premières nécessaires et le coût relativement élevé de production ont poussé les industriels à chercher des matériaux alternatifs. Ainsi, les sous-produits provenant d'autres industries sont de plus en plus utilisés. Ils peuvent rentrer dans les formulations à base de clinker ou bien même

le remplacer complètement (Damtoft, et al., 2008) (Davidovits, 2014). Cette tendance est également observée en France où la production de ciment connait une légère diminution depuis 2012 (voir **Figure II.1**) et le clinker (sans substitution) ne constitue plus que 24% de cette production (voir **Figure II.2**) (Infociments, 2016).

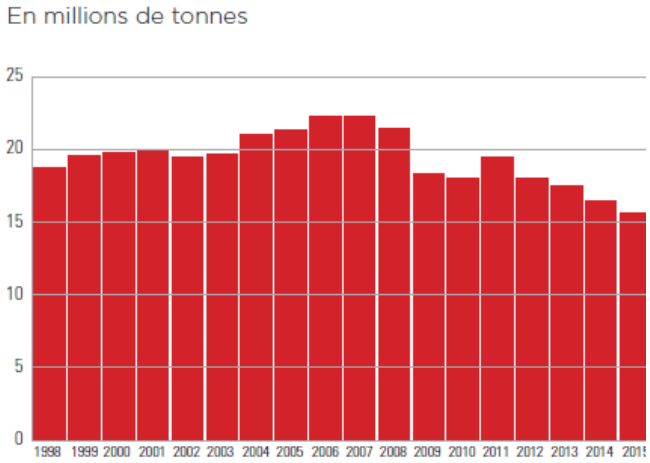


Figure II.1 : Evolution de la production du ciment en France entre les années 1998 et 2015 (Infociments, 2016)

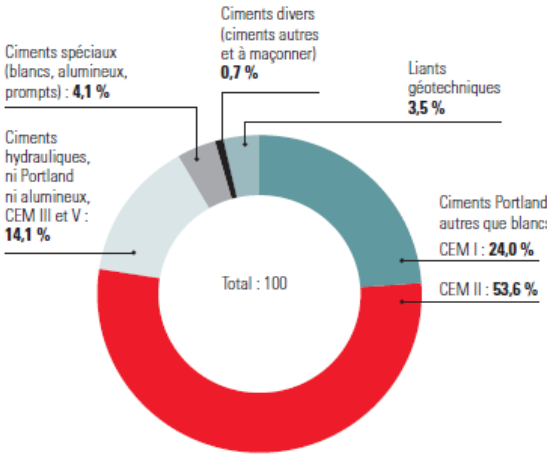


Figure II.2 : Distribution de la production des cimenteries en France en 2015 (Infociments, 2016)

Parmi les matériaux de substitution évoqués ci-avant figurent les fillers calcaires, les cendres volantes et le laitier de haut-fourneau. Ce dernier étant un coproduit de la fabrication de la fonte fut un bon recours. Au lieu de trouver des solutions pour sa mise en décharge, il est valorisé en entrant dans la composition des matériaux de génie civil. Son utilisation en tant que liant hydraulique assure une réduction de l'ordre de 59% du dégagement de CO_2 par rapport au ciment ordinaire (Davidovits, 2014).

ii. Fabrication du laitier de haut-fourneau

Dans l'industrie de sidérurgie, un des procédés d'extraction du fer consiste à amener le minerai de fer (60% d'oxydes de fer) à une température de 1500°C dans des hauts fourneaux (schématisés la **Figure II.3**) en présence du calcaire et du coke. En plus de la fonte (ou l'acier fondu) continuellement extraite, une couche de matières brutes s'accumule, au fond de ces fourneaux, recouverte par une couche beaucoup moins dense. Cette dernière constitue le laitier. Elle regroupe des silicates et des aluminates provenant du minerai et des oxydes de la source de fondant. Chaque tonne d'acier fondu extraite d'un minerai de fer, riche ou enrichi, correspond à la production de 200 à 300 kg de ce matériau environ (Rossi, et al., 2014).

Le laitier est ensuite séparé de la fonte par siphonage et refroidi rapidement par un arrosage violent et abondant lui conférant un état granuleux. Il est en effet versé dans de l'eau (100 m^3 par tonne de laitier) ou bien sujet à un jet de pulvérisation sous une pression d'environ 0.6 MPa (eau, 3m^3 par tonne de laitier) (Hewlett, 2003).

Ce processus de vitrification est à l'origine de sa réactivité. D'une part, le caractère vitreux désordonné lui confère un état thermodynamique instable. D'autre part, la phase de trempe lui permet de conserver une énergie de cristallisation non dissipée de l'ordre de 200J/g responsable de sa propriété hydraulique (Alexandre & Selibleau, 1988).

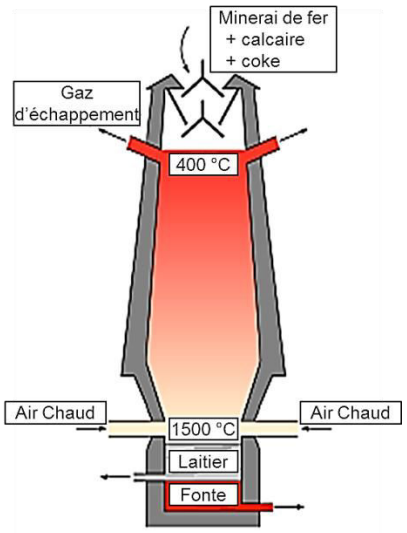


Figure II.3 : Schématisation de la production du laitier de sidérurgie dans un haut-fourneau

Oxyde	Laitier	Clinker
CaO	38-46 %	60-70 %
SiO_2	31-36 %	19-25 %
Al_2O_3	9-18 %	2-9 %
MgO	4-10 %	0-3 %
Na_2O + K_2O	0,5-2 %	1-1,5 %

Tableau II.1 Comparaison des compositions moyennes des laitiers et du clinker en France (Jacquemot, 2014) (Alexandre & Selibleau, 1988)

Les particules granulaires obtenues à l'issue de la phase de vitrification ont un diamètre inférieur à 5 mm. Après cette étape de traitement, la quantité d'eau contenue dans le matériau est éliminée et le matériau est moulu jusqu'à obtenir la surface spécifique désirée.

La composition chimique du laitier peut varier entre les usines de production. Il comprend majoritairement des oxydes (95 à 97%) formés des éléments contenus dans la chaux, la silice, l'oxyde d'aluminium (Al2O3) et l'oxyde de magnésium (MgO). La composition moyenne des laitiers fabriqués en France est récapitulée dans le **Tableau II.1** (Alexandre & Selibleau, 1988). Des critères d'acceptation sont imposés sur cette composition vis-à-vis de la réactivité de ce matériau selon l'utilisation envisagée (ciment, par exemple). Cet aspect est détaillé dans la partie II.1.3i.

iii. Histoire d'utilisation et durabilité des liants à base du laitier activé

La gestion du laitier activé, considéré au début comme déchet de sidérurgie, s'est posée dès la construction des premiers haut-fourneaux. En France, Il a été utilisé pour la confection des remblais et des voies d'accès aux usines après simple concassage ou encore comme sable dans la réalisation de couches de fondation en techniques routières (Dron, 1974).

Montrant de bonnes propriétés mécaniques, les recherches se sont multipliées pour étudier la faisabilité de son utilisation pour des applications dans le bâtiment. Bien que la découverte de son caractère hydraulique latent date des années 1862, le premier brevet déposé décrivant son incorporation aux ciments date des années 1902 avec le chercheur allemand Passow. Il a montré qu'une formulation de laitier activé avec 10% de ciment ordinaire présente des propriétés mécaniques « excellentes » (Passow, 1902). Depuis, le laitier de haut-fourneau est utilisé comme additif au ciment Portland.

L'incorporation du laitier dans le ciment présente plusieurs effets bénéfiques. Ceux-ci ont fait l'objet de nombreux travaux s'intéressant au développement des propriétés mécaniques et de la microstructure des matrices cimentaires. L'avantage principal de l'incorporation du laitier réside dans la diminution significative de la chaleur d'hydratation (Bur, 2012) (Darquennes, et al., 2013). De plus, d'une façon générale, l'ajout du laitier activé au clinker entraine une moindre perméabilité et par la suite une

meilleure résistance aux attaques chimiques (Divet & Le Roy, 2013) (Lukowski & Salih, 2015). Une meilleure protection contre la corrosion des armatures dans le béton est également observée même si le pH interne initial est moins important du fait de la moindre teneur en portlandite $Ca(OH)_2$ (Jau & Tsay, 1998) (Cheng, et al., 2005).

Récemment, le laitier de haut-fourneau a acquis une bonne réputation comme liant hydraulique pouvant complètement remplacer le clinker dans des applications bien spécifiques. Il a cependant besoin d'activateurs pour stimuler son hydratation. Différents systèmes d'activation sont possibles (voir partie II.1.2). Néanmoins, l'activation alcaline reste la plus étudiée.

Les liants à base de laitier alcali-activé appartiennent à la famille des matériaux alcali-activés. Cette dernière comprend aussi d'autres sous-produits industriels comme les cendres volantes et la fumée de silice ainsi que des minéraux riches en aluminosilicates tels que le metakaolin (forme déshydroxylée de la kaolinite minérale d'argile). De même des formulations contenant des combinaisons de ces constituants ont été développées (Shi, et al., 2011).

D'une façon générale, les matériaux fabriqués à base de laitier alcali-activé ont fait preuve d'une meilleure résistance aux pathologies de béton menaçant sa durabilité. Ainsi, l'utilisation de ces liants est avantageuse pour diminuer la sensibilité aux attaques chimiques (acides et sulfatiques) (Shi & Stegemann, 2000) (Bakharev, et al., 2002) (Bakharev, et al., 2003). La diffusion de chlorures est également affaiblie ce qui peut aider à une meilleure protection des armatures du béton (Bernal, et al., 2011). Cependant, la carbonatation des liants à base de ciment ordinaire reste plus faible que celle des liants à base de laitier activé (Nedeljkovic, et al., 2017).

L'effet de ces liants sur la réaction alcali-granulats au sein des matériaux n'est pas parfaitement compris. Ainsi, l'immersion d'échantillons de mortier à granulats réactifs dans une solution de NaOH, à une température de 80°C, a montré une expansion plus importante dans le cas du clinker que dans le cas du laitier activé (Fernandez Jimenez & Puertas, 2002). Cette tendance est contredite par d'autres travaux comparant l'expansion due à la réaction alcali-granulat à une température de 38°C. Ceux-ci ont souligné une attaque plus importante dans le béton à base de laitier activé que dans le béton à base de ciment ordinaire de même résistance mécanique et même rapport E/C (Bakharev, et al., 2001).

iv. Application pour la gestion des déchets

Dans le domaine du traitement de déchets, leur immobilisation dans des matrices de type cimentaire est de plus en plus utilisée. Néanmoins, deux aspects importants de cette solution doivent être pris en compte : l'interaction chimique entre les déchets et la matrice liante et l'immobilisation physique (stabilité de l'ensemble, faible perméabilité pour limiter les attaques extérieures, par exemple). L'objectif de l'optimisation de la perméabilité des liants hydrauliques employés pour pouvoir assurer une bonne barrière devant l'infiltration des substances gazeuses et liquides a ouvert de grandes pistes de recherche sur le sujet à travers le monde entier (Glasser, 1992).

Le ciment Portland a été longuement utilisé pour l'immobilisation des déchets. Cependant, les matrices fabriquées à base de ce liant ne sont pas pertinentes pour tous les types de déchets industriels et ménagers, notamment les métaux lourds tels que le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le chrome (Cr) et le mercure (Hg) (Shi & Fernandez Jimenez, 2006). Aussi, leur utilisation n'est pas recommandée pour l'enrobage de certains métaux à cause de leur tenue en corrosion (Zhou, et al., 2006) (Rooses, 2013). L'influence de l'utilisation de plusieurs produits de substitution tels que le laitier de haut-fourneau, les cendres volantes, la fumée de

silice, le métakaolin est étudiée. Egalement, la modification de la composition des ciments, tel est le cas des ciments aluminés de calcium (CAC), sulfo-aluminé (CSA), de manganèse ou des géo-polymères, est envisagée (Zhou, et al., 2006).

Les matrices fabriquées à base de laitier activé ont montré une bonne alternative pour immobiliser les métaux lourds (Cr^{6+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} et Pb^{2+}) (Deja, 2002). Les résultats des essais de lixiviations de ces ions à travers des matrices de laitier activé par différents types d'activateurs alcalins sont satisfaisants. L'avantage de l'utilisation de ce type de liants pour l'immobilisation de certains déchets nucléaires a été également souligné par plusieurs études. La moindre lixiviation de l'élément Césium dans les matrices de laitier alcali-activé a poussé vers leur utilisation pour enrober ce radionucléide dans plusieurs pays (Xuequan, et al., 1991) (Bai, et al., 2011).

De plus, des études récentes concernant l'enrobage de déchets radioactifs métalliques ont marqué l'effet bénéfique du remplacement du ciment ordinaire par les liants à base de laitier alcali-activé notamment vis-à-vis de la corrosion. Ainsi, l'activation du laitier par 10% de ciment ordinaire a pu diminuer la vitesse de corrosion de l'aluminium d'au moins cinq fois (Bai, et al., 2011).

II.1.2 Principe d'activation chimique

Le diagramme de Keil de la **Figure II.4** compare les positions de différentes additions minérales à celle du clinker dans le système chaux-silice-alumine (CaO-SiO_2-Al_2O_3).

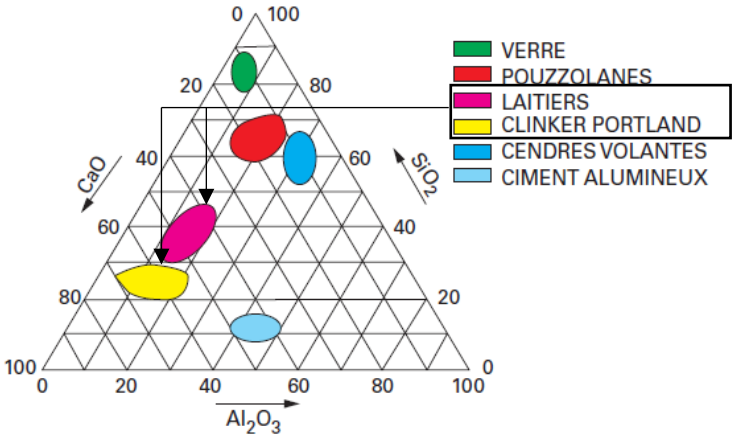


Figure II.4 : Diagramme de Keil de différents matériaux cimentaires (Rossi, et al., 2014)

Le diagramme montre que la composition du laitier de haut-fourneau est proche de celle du ciment ordinaire (clinker Portland). Il reste essentiellement moins riche en calcium et plus riche en silicium. Un apport d'eau est suffisant pour déclencher ses réactions d'hydratation. Cependant, lorsque le laitier de haut-fourneau est mis en contact avec l'eau, il va réagir très lentement. En effet, une étude effectuée sur des pâtes de laitier activé (E/L = 0,4), conservées pendant 20 ans dans des sacs en polyéthylène fermés et placés sous eau à une température de 20°C, a montré qu'uniquement 22% du matériau a réagi produisant un gel composé de silicates de calcium hydratés dit C-S-H (C pour CaO – S pour SiO_2 – H pour H_2O) à un grand taux de substitution par de l'aluminium (Taylor, et al., 2010).

Le laitier possède donc des propriétés hydrauliques latentes mais nécessite la présence d'activateurs pour développer les réactions de dissolution/précipitation responsable de son hydratation. En effet, dès sa mise en contact avec l'eau, une couche d'aluminosilicates se forme autour des grains anhydres.

Cette couche imperméable empêche la poursuite de la dissolution (Song, et al., 2000) d'où l'intérêt d'utiliser des activateurs pour favoriser ces réactions de dissolution. L'activation peut être thermique (Aydın & Baradan, 2012) (Gebregziabiher, et al., 2016), mécanique (en augmentant la surface spécifique du laitier) (Fernandez Jimenez, et al., 1999) ou chimique.

L'activation chimique du laitier agit par l'intermédiaire d'une première étape d'attaque hydroxylique intervenant sur les sites d'aluminium acides. Cette attaque permet de libérer les éléments silicatés de la couche dense initialement formée. Ils sont, à leur tour, dissous par une deuxième étape de coupure hydrolytique (Dron, 1984) tiré de (Jacquemot, 2014).

Différents types d'activation chimique se présentent :

- L'activation calcique – par la chaux par exemple : en contact avec l'eau, la chaux se transforme en Portlandite $Ca(OH)_2$. Cette réaction exothermique résulte en une activation thermique du laitier. De plus, elle augmente le pH de la solution interstitielle accélérant ainsi la dissolution du laitier et contribue à la formation des hydrates en apportant du calcium.
  Les réactions du laitier, dont la composition approchée est donnée par C_5S_3A, peuvent se dérouler suivant la **Réaction II.1** proposée par (Dron, 1974)

$$C_5S_3A + 2\,C + 16\,H \rightarrow 3\,C\text{-}S\text{-}H + C_4AH_{13} \qquad \textit{Réaction II.1}$$

  Les principaux produits d'hydratation formés sont les C-S-H et des hydrates de type C-A-H tels que l'aluminium tétra-calcique hydraté (C_4AH_{13}) de la famille des Afm. La présence de ces derniers n'est pas toujours observée. Certains auteurs mettent en évidence la présence de phases plus stables thermodynamiquement telles que $Ca_3Al_2SiO_4(OH)_8$ ou $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ (Mostafa, et al., 2001).
- L'activation sulfatique – par le sulfate de calcium (gypse, hémi-hydrate ou anhydrite), sulfate de sodium. Les réactions se produisent suivant les réactions ci-dessous reportées par (Jacquemot, 2014) :

$$C_5S_3A + 2\,CaSO_4 + \frac{76}{3}\,H \rightarrow 3\,C\text{-}S\text{-}H + \frac{2}{3}\,C_3A.3CaSO_4.32H_2O + \frac{2}{3}\,Al(OH)_3 \qquad \textit{Réaction II.2}$$

$$C_5S_3A + 4\,CaSO_4 + 2\,NaOH + 34\,H \rightarrow 3\,C\text{-}S\text{-}H + C_3A.3CaSO_4.32H_2O + Na_2SO_4 \qquad \textit{Réaction II.3}$$

  Les produits d'hydratation essentiellement formés sont donc les C-S-H et l'etringitte ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$). A noter que les laitiers activés par le sulfate de calcium sont souvent appelés les ciments sursulfatés et suivent les spécifications de la norme (NF-EN-15743, 2010).
- L'activation alcaline – principalement par l'hydroxyde, le silicate ou le carbonate de sodium. Ils agissent en favorisant l'attaque hydroxylique. La réaction principale qui a lieu entre le laitier et l'hydroxyde de sodium se traduit par (Dron, 1974) :

$$C_5S_3A + 12\,H \rightarrow \frac{7}{3}\,C\text{-}S\text{-}H + \frac{1}{3}\,C_4AH_{13} + \frac{2}{3}\,C_2ASH_8 \qquad \textit{Réaction II.4}$$

  Les produits d'hydratation essentiellement formés sont donc les C-S-H, l'aluminium tétra-calcique, l'hydrotalcite et la Strätlingite (C_2ASH_8). Ce dernier produit n'existe pas dans le cas de l'hydratation par le silicate ni par le carbonate de sodium où l'ion carbonate peut s'incorporer au C_4AH_{13} pour former le monocarboaluminate. Une description plus détaillée figure dans la partie II.1.3iii étant donné que l'étude sera focalisée sur ce type d'activation.

- L'activation en présence du ciment Portland : cette activation regroupe les trois types précédemment cités. Elle a fait l'objet de nombreuses études portant sur la substitution du Portland par le laitier. Ce type d'activation est regardé en détails dans la partie II.1.3ii.

II.1.3 Cinétique d'hydratation, produits et microstructure

i. Evaluation de la réactivité du laitier de haut-fourneau

L'hydraulicité ou la réactivité du laitier de haut-fourneau dépend essentiellement de la part de sa phase vitreuse, de sa composition chimique et de sa finesse de mouture.

Le laitier acquiert principalement sa réactivité de l'état métastable de la phase vitreuse qu'il contient (partie II.1.1ii). Pour qu'il soit utilisé dans la formulation des bétons, mortiers et coulis de ciments au laitier (NF-EN-15167-1, 2006) ou bien dans les ciments courants à base de laitier de haut-fourneau activé (NF-EN-197-1, 2012), la phase vitreuse doit constituer au moins deux tiers de sa masse.

La composition chimique du laitier contrôle son activité hydraulique. La première condition exigée pour garantir une bonne réactivité est d'avoir un équivalent d'oxydes de calcium, magnésium et silicium supérieur aux deux tiers de la masse totale du laitier. La deuxième condition consiste en un indice de basicité supérieur à un (plus le laitier est basique, plus il est réactif) (NF-EN-15167-1, 2006) (NF-EN-197-1, 2012). Cet indice peut être calculé selon l'**Équation II.1**. Ensuite, un facteur d'activité hydraulique peut être attribué. Il s'agit du produit C.A où C est la teneur en CaO et A la teneur en Al_2O_3. Plus le produit est élevé, plus le laitier est réactif (NF-EN-14227, 2013).

D'autres conditions peuvent également être trouvées dans la littérature. Un facteur hydraulique défini par l'**Équation II.2** est utilisé dans plusieurs études et normes (Darquennes, et al., 2013). Ce facteur doit être supérieur à un. Egalement, un degré de dépolymérisation est défini selon l'**Équation II.3** (Pal, et al., 2003). Ce degré est généralement compris entre 1,3-1,5. Son augmentation indique une augmentation de la réactivité.

Indice de Basicité
$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2} > 1 \qquad \text{Équation II.1}$$

Facteur Hydraulique
$$\frac{CaO + MgO + AL_2O_3}{SiO_2} > 1 \qquad \text{Équation II.2}$$

Degré de dépolymérisation
$$\frac{n(CaO) - 2n(MgO) - n(Al_2O_3) - n(SO_3)}{n(SiO_2) - 2n(MgO) - 0{,}5n(Al_2O_3)} \qquad \text{Équation II.3}$$

Finalement, la finesse de mouture (ou surface spécifique) a un rôle important sur l'hydraulicité du laitier. Ce rôle est généralement évalué en fonction de son effet sur les résistances mécaniques. Son augmentation entraîne une amélioration des résistances plus prononcée au jeune âge qu'à long terme (Fernandez Jimenez, et al., 1999) (Wang, et al., 1994). Ce paramètre physique doit être au moins supérieure à 275 m²/kg (NF-EN-15167-1, 2006). La valeur optimale recommandée pour une bonne ouvrabilité et résistance est comprise entre 400 et 550 m²/kg pour les laitiers basiques, 450 et 650 m²/kg pour les laitiers acides et neutres (Wang, et al., 1994) (Deventer & Jannie, 2014).

ii. Hydratation des ciments au laitier

L'étude de l'hydratation du laitier a donc débuté par une activation au ciment Portland (Passow, 1902). Dans ces systèmes, l'équilibre de dissolution-précipitation de l'hydroxyde de calcium, produit d'hydratation du ciment Portland (Hewlett, 2003), conditionne le pH à une valeur de 12,5 environ (De Schutter & Taerwe, 95) et favorise par la suite la dissolution de la couche d'aluminosilicates. La réaction pouzzolanique qui se produit avec la chaux est à l'origine de la formation des C-S-H. Plusieurs types d'activation se produisent donc simultanément : calcique (présence de la chaux), sulfatique (présence du gypse, anhydrite utilisés comme régulateur de prise) et alcaline (effet de l'augmentation du pH).

De nombreuses études se sont intéressées à l'effet de l'incorporation du laitier activé au ciment ordinaire pour optimiser surtout sa structure poreuse. La courbe calorifique standard de l'hydratation du clinker se trouve modifiée suite à l'apparition d'un deuxième pic d'hydratation lié à l'accélération de la réaction du laitier (De Schutter & Taerwe, 95).

La courbe calorimétrique de la **Figure II.5** représente les différentes étapes d'hydratation des ciments au laitier. Le premier pic à apparaître est celui de la dissolution initiale du liant (enregistré ou non selon le démarrage des essais calorimétriques). Une période d'induction vient suivre prolongée par rapport à celle du ciment Portland. Ensuite, deux pics d'accélération décalés apparaissent. Le premier correspond principalement à l'hydratation du clinker, le deuxième à celle du laitier dans le ciment. Les temps de début et de fin de prise surviennent pendant la première période d'accélération. Une dernière phase de diffusion peut ensuite être détectée. Elle correspond au ralentissement des réactions d'hydratation suite à l'épaississement de la couche d'hydrates autour des grains du liant.

Les produits d'hydratation des ciments au laitier sont principalement les mêmes que ceux formés par l'hydratation du ciment Portland. Les C-S-H essentiellement formés ont pourtant un rapport C/S plus faible (1,55 contre 1,8 pour le ciment Portland) (Chen, 2007). La présence de la portlandite est néanmoins moins importante vu qu'elle est consommée par les réactions d'hydratation du laitier. Ils sont également plus riches en aluminium d'où le terme de CASH ou C-A-S-H ou C-S-H-A.

La chaleur d'hydratation cumulée diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation du laitier (Van Rompaey, 2006) (Darquennes, 2009) (Olivier, 2016). Ceci est illustré dans la **Figure II.6.**

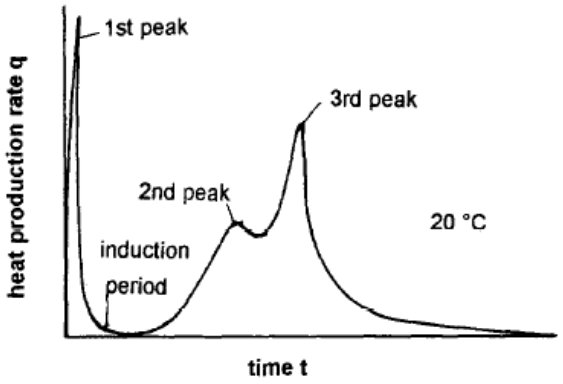


Figure II.5 : Courbe caractéristique de la chaleur d'hydratation du ciment au laitier (De Schutter & Taerwe, 95)

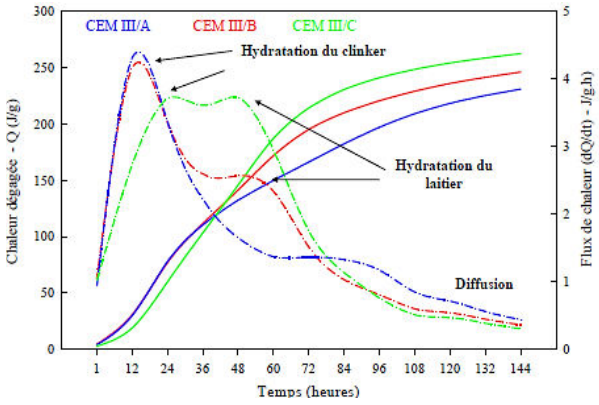


Figure II.6 : Courbes calorimétriques de l'hydratation de trois ciments au laitier (CEM III/A à 60,8% de laitier – CEM III/B à 69% de laitier et CEM III/C à 83,7% de laitier) (Van Rompaey, 2006)

iii. Hydratation des liants à base de laitier alcali-activé

Pour la première fois dans les années 1940, Purdon a testé l'activation de différents laitiers par des solutions de NaOH et des combinaisons de chaux $Ca(OH)_2$ et de sels sulfatés. Il a pu montrer que certaines formulations peuvent atteindre des résistances mécaniques comparables à celles du ciment Portland (Shi, et al., 2011) (Deventer & Jannie, 2014).

Depuis, plusieurs types d'activateurs alcalins ont été utilisés pour accélérer les réactions d'hydratation du laitier de haut-fourneau. Ils sont généralement classés selon les familles suivantes :

- Les silicates (de sodium et de potassium),
- Les carbonates de sodium,
- Les hydroxydes (de sodium et de potassium),
- Les sulfates de sodium.

L'activation par des fluorures et des phosphates a été également étudiée mais d'une façon moins détaillée. Les hydroxydes et les silicates (générant les pH initiaux les plus importants) sont largement plus utilisés que les carbonates et les sulfates (conditions alcalines modérées).

Le principe de l'activation alcaline consiste à assurer un pH suffisamment alcalin pour la dissolution initiale des aluminosilicates formé autour des grains de laitier dès leur contact avec l'eau. Cependant, pour être susceptible à l'activation alcaline, la composition chimique du laitier doit répondre aux conditions suivantes (Talling & Brandstetr, 1989):

$$0{,}5 < \frac{CaO}{SiO_2} < 2 \qquad \text{Équation II.4}$$

$$0{,}1 < \frac{Al_2O_3}{SiO_2} < 0{,}6 \qquad \text{Équation II.5}$$

Le processus d'hydratation du laitier alcali-activé, comme celui du ciment Portland, est un ensemble de réactions incorporant les quatre mécanismes suivants (Fernandez-Jimenez, et al., 1998):

- Dissolution du matériau par attaque hydroxylique
- Nucléation et croissance des phases solides initiales
- Interaction et coagulation aux contours des premières phases formées
- Poursuite des réactions chimiques et diffusion des réactifs dans les produits formés

a) Effet du type d'activateur alcalin sur le processus d'hydratation du laitier

La dissolution initiale du laitier, et par conséquent la suite de ses réactions d'hydratation, est contrôlée par le type d'activateur utilisé, sa concentration et le pH initial de la solution d'activation (Fernandez Jimenez, et al., 1999) (Wang, et al., 1994). Cet effet peut être étudié à partir des essais calorimétriques montrant la cinétiques d'évolution du flux de chaleur accompagnant les réactions d'hydratation du laitier alcali-activé. A titre d'exemple, la **Figure II.7** comporte des courbes calorimétriques enregistrées sur des pâtes de laitier activé par des silicates, hydroxydes, carbonates et des combinaisons de ces trois activateurs, à des concentrations égales de Na_2O par masse de laitier (Fernandez-Jimenez & Puertas, 2003) :

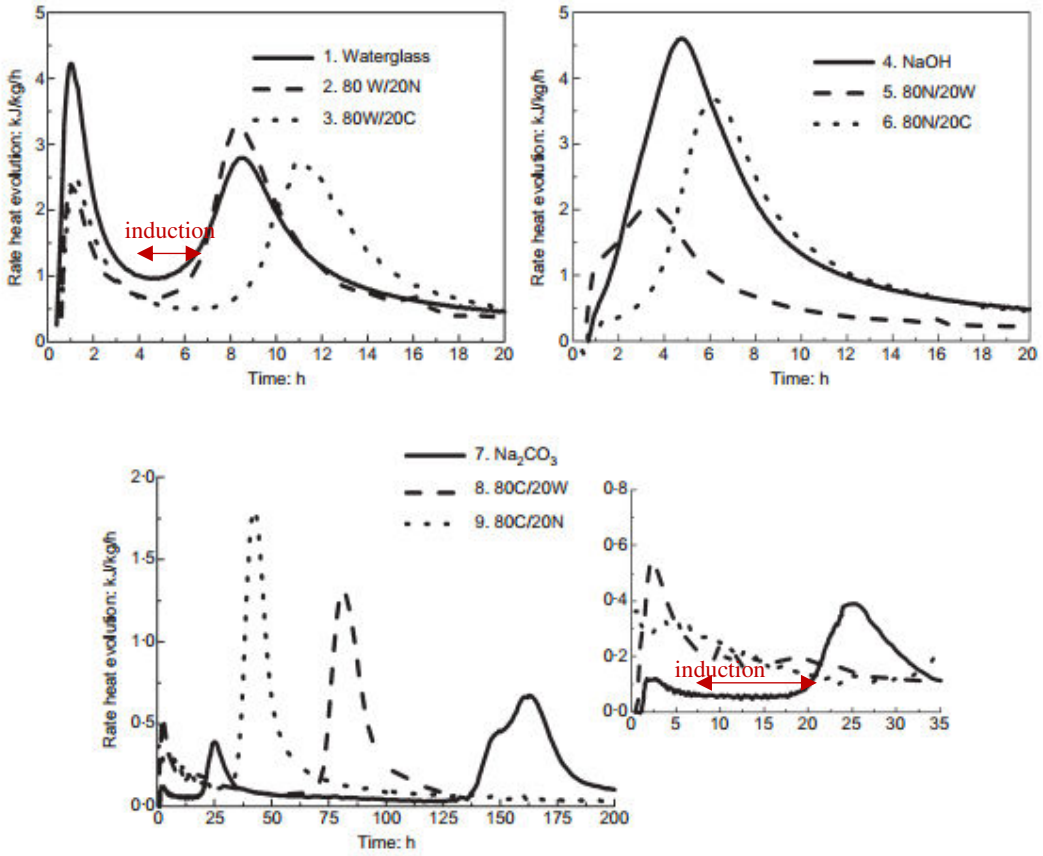


Figure II.7 : Cinétique d'évolution des flux de chaleur (calorimétrie isotherme) accompagnant l'hydratation de pates de laitier de haut-fourneau activées par des hydroxydes (N ou NaOH), des silicates (W ou Waterglass), des carbonates (C ou Na_2CO_3) et des combinaisons de ces activateurs avec un rapport massique solution d'activation/laitier de 0,4 (Fernandez-Jimenez & Puertas, 2003)

Ces courbes montrent que la période d'induction est presque absente dans le cas d'activation du laitier par la soude, plus courte dans le cas d'activation par les silicates que par les carbonates de sodium. Ces allures sont confirmées par différentes études (Gebregziabiher, et al., 2015) (Shi & Day, 1995). Ceci peut être en partie expliqué par les valeurs de pH obtenus avec chaque type d'activateur (soude > silicates > carbonates). A titre d'exemple, les pH sont respectivement de 13,5, 13,2 et 11,6 dans le cas illustré (4% massique de Na_2O - rapport massique solution d'activation/laitier de 0,4). Cette prise rapide en présence du NaOH entraîne un épaississement plus rapide des couches autour des grains anhydres de laitier que dans le cas des autres activateurs.

Au-delà de cette première phase, l'effet de l'activateur est principalement expliqué par l'action des anions se trouvant en solution. Ainsi, le pic précédant la période d'induction dans le cas d'activation

par les silicates de sodium résulte de la réaction initiale des ions silicates en solution avec les ions Ca^{2+} provenant du laitier, pour former des C-S-H (Fernandez-Jimenez & Puertas, 2003). L'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation de la part des silicates dans la solution d'activation (Gebregziabiher, et al., 2016). Dans le cas de l'activation par des carbonates de sodium, un pic de pré-induction apparaît aussi lié à la formation d'une forme de carbonate de calcium et de sodium. Ce produit entraîne une perte de plasticité du liant mais n'affecte pas la prise et le durcissement.

b) Nature des produits d'hydratation formés

La nature des hydrates formés dépend fortement de la composition initiale du laitier, de son âge, de la nature, de la quantité de l'activateur utilisé et de la température de cure (Deventer & Jannie, 2014). Les hydrates majoritairement produits sont les C-S-H ayant un rapport C/S beaucoup plus faible que ceux du ciment ordinaire. Ce rapport a une valeur généralement proche de celle dans le laitier anhydre (Chen, 2007). Différents ions peuvent s'incorporer dans les C-S-H (Al provenant du laitier, Na provenant de la solution d'activation) et les modifier. Ceux formés dans le cas d'une activation par la soude présentent un rapport C/S plus important que ceux formés dans le cas d'activation par les silicates (Gruskovnjak, et al., 2008) (Rashad, et al., 2013).

Une phase riche en magnésium et aluminium, connue sous le nom d'hydrotalcite, constitue la deuxième phase majoritaire dans les produits d'hydratation des liants à base de laitier activé à la potasse, à la soude et aux silicates (Ben Haha, et al., 2011) (Richardson, et al., 1994) (Wang & Scrivener, 1994). La part d'aluminium dans cette phase augmente avec l'augmentation de la part d'Al_2O_3 dans la composition du laitier anhydre (Ben Haha, et al., 2012).

L'ettringite est formée dans le cas d'activation par les sulfates de sodium. Leur part dans les produits d'hydratation augmente avec l'augmentation d'Al_2O_3 et la diminution de MgO dans la composition initiale du laitier (Gruskovnjak, et al., 2008) (Rashad, et al., 2013). De plus, des phases Afm peuvent exister selon la composition chimique du laitier de haut-fourneau et la nature de l'activateur utilisé. Les deux formes principales documentées sont l'aluminium tétra-calcique (C_4AH_{13}) (Wang & Scrivener, 1994) et la strätlingite (C_2ASH_8) (Richardson, et al., 1994).

En se basant sur ces données, un modèle simplifié regroupant les principales réactions avec l'eau (en présence d'activateur) pouvant avoir lieu durant l'hydratation du laitier est proposé (Chen, 2007). Celles-ci sont résumées comme suit:

Tableau II.2 Système des réactions d'hydratation du laitier de haut-fourneau (Chen, 2007)

Réaction	**Type de produit**	
SiO_2, CaO → $C_xA_ySH_z$	(C-S-H)	*Réaction II.5*
MgO, Al_2O_3 → M_5AH	(hydrotalcite)	*Réaction II.6*
SO_3, Al_2O_3 , CaO → $C_6A\bar{S}_3H_{32}$	(Ettringite - AFt)	*Réaction II.7*
Excès d'Al → C_4AH_{13}	(CAH)	*Réaction II.8*

iv. Hydratation du laitier activé à la soude

L'allure générale de la courbe de flux de chaleur accompagnant les réactions d'hydratation du laitier de haut-fourneau activé par la soude est décrite dans la partie précédente (voir **Figure II.7**). Une étude récente (Gebregziabiher, et al., 2015) a permis une meilleure compréhension des phases

d'hydratation par cet activateur (avec un rapport de solution d'activation/liant de 0,5). Vu que les réactions du laitier débutent juste après l'activation alcaline d'une façon très rapide, les auteurs proposent un essai de calorimétrie isotherme dit 'Insitu' au lieu des essais de calorimétrie isothermes classiques avec lesquels on n'obtient pas d'informations sur les premières minutes de réaction. Cet essai consiste à injecter l'activateur dans une ampoule placée au préalable dans le calorimètre (équilibre thermique atteint) et à agiter mécaniquement le mélange. Les enregistrements de température débutent ainsi dès la mise en contact du liant avec la solution d'activation.

Les courbes calorimétriques obtenues pour des solutions à différentes concentrations molaires en hydroxyde de sodium sont présentées dans la **Figure II.8**.

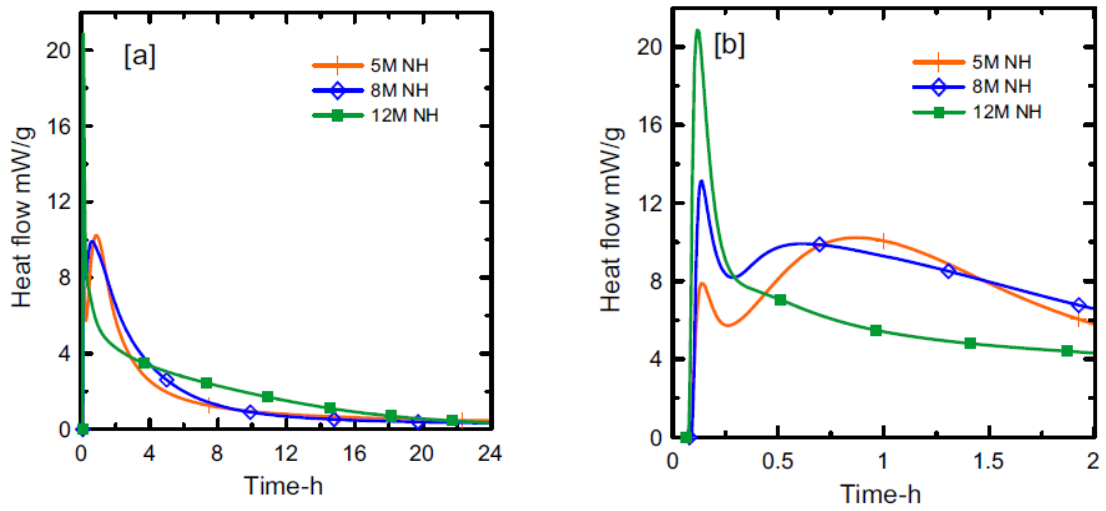


Figure II.8 : Chaleur d'hydratation d'une pâte de ciment activé à la soude à 25˚C avec différentes concentrations molaires (5, 8 et 12 M) (Gebregziabiher, et al., 2015)

Aucune phase dormante n'a été détectée après la dissolution initiale des éléments chimiques. Les phases d'accélération, de décélération et de diffusion précédemment décrites sont de nouveau retrouvées. Un premier pic a lieu dans les premières minutes de réaction correspondant à une phase de pré-induction selon les auteurs. Ce pic est d'autant plus important que la concentration en activateur est importante. Dans cette même étude, l'évolution de la microstructure des pâtes de laitier activé a été suivie au MEB. Les images sont regroupées dans la **Figure II.10** et la **Figure II.9** :

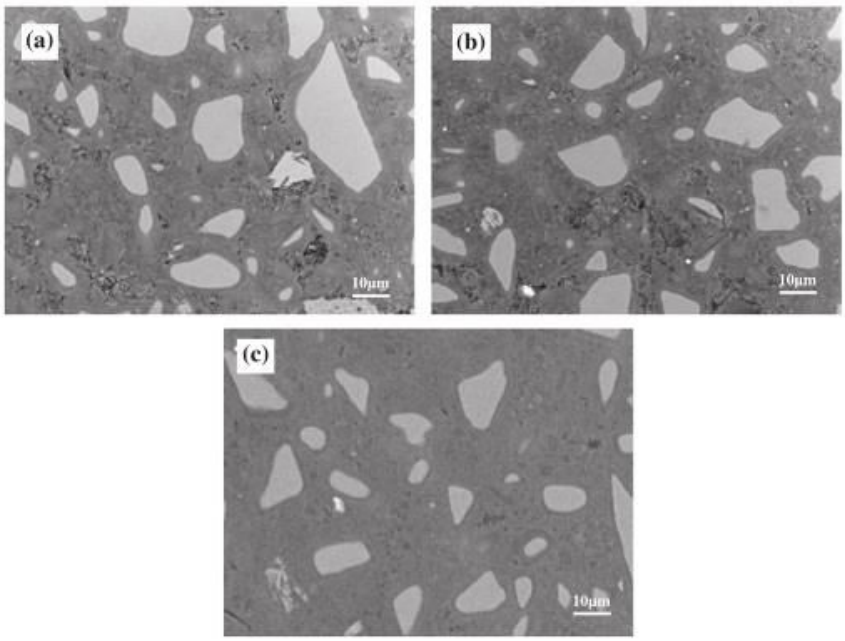


Figure II.9 : Evolution de la microstructure d'une pâte de laitier activé à la soude à 24h, 7j puis 28j (Gebregziabiher, et al., 2015)

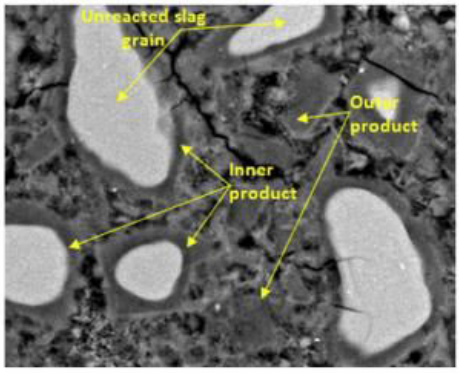


Figure II.10 : Schématisation des phases de produits d'hydratation d'une pate laitier alcali-activé (Gebregziabiher, et al., 2015)

La similarité entre le processus d'hydratation des grains de laitier et celle des grains du ciment est confirmée (mécanisme de dissolution - précipitation). En effet, les réactions du laitier s'effectuent par couches. Autour du grain (lisse dans l'image du fait de son aspect vitreux), une couche mince d'hydrates (hydrates internes) se forme dès le contact avec la solution d'activation lorsque celle-ci présente une concentration importante en NaOH. Elle constitue une barrière physique décélérant la cinétique de diffusion des ions de la solution vers le grain de laitier anhydre et inversement, et par la suite les réactions d'hydratation. Entes les grains de laitier anhydre, la matrice semble avoir un aspect continu poreux (hydrates externes) avec des zones denses correspondants aux grains de laitier ayant complètement réagi.

En comparant ces produits avec ceux de l'hydratation du ciment Portland ordinaire, on trouve qu'il n'y a pas de formation de portlandite et que les C-S-H formés ont un rapport C/S plus important que dans le laitier durci. En effet, la structure et la composition des C-S-H de l'hydratation du laitier activé dépendent fortement de la nature d'activateur utilisé. Leur rapport C/S augmente avec l'augmentation

de la concentration en NaOH et leur structure devient mieux ordonnée (Deventer & Jannie, 2014) (Song, et al., 2000). Une concentration plus importante conduit à un pH plus élevé ce qui conduit thermodynamiquement à une meilleure solubilité de Si contre une solubilité plus faible de Ca. De plus, un pH plus élevé peut résulter en une meilleur cristallisation des C-S-H, identifiée par DRX, à un âge donné (Schilling, et al., 1994). Ceci est expliqué par un degré d'hydratation plus important du laitier.

II.1.4 Développement des propriétés mécaniques

Au bout d'un certain temps après la mise en contact d'un liant hydraulique avec l'eau, appelé temps de prise, celui-ci commence à gagner en rigidité et acquérir des résistances mécaniques. Ces propriétés évoluent avec l'avancement des réactions d'hydratation et la formation des hydrates jusqu'à plafonner à long terme. Leurs évolutions dépendent donc de la cinétique d'hydratation et des caractéristiques des produits d'hydratation formés (discutées dans la partie II.1.3). L'évaluation de ces caractéristiques mécaniques est importante pour la prédiction de la durabilité d'une structure.

i. Temps de prise

La phase de prise d'un liant hydraulique est caractérisée par un temps de début et de fin de prise déterminés à partir de l'essai Vicat, essai de pénétration d'une aiguille de consistance normalisée dans le liant (NF-EN-196-3, 2009). Cette phase correspond à la première période d'accélération de la courbe du suivi du flux de chaleur accompagnant les réactions d'hydratation (voir partie II.1.3). Physiquement, il correspond à la formation d'un chemin continu entre les grains du liant traduisant leur liaison mécanique. C'est le seuil de percolation au-delà duquel la rigidité du matériau commence à croître.

Le temps de début de prise marque l'âge à partir duquel le liant hydraulique commence à gagner en viscosité alors que le temps de fin de prise est le temps à partir duquel la pâte cesse d'être déformable et se transforme en matériau rigide. Ce temps de début de prise est largement étudié dans la littérature surtout pour avoir des indications sur la maniabilité des liants hydrauliques.

L'effet de l'incorporation du laitier dans les ciments ordinaires dépend du rapport Eau/Liant de la formulation. Avec un rapport E/C de 0,3, l'incorporation de 62 % de laitier conduit à une diminution du temps de début de prise expliquée par la finesse plus importante permettant une percolation plus rapide des hydrates. Le temps de fin de prise est cependant plus lent vu la cinétique plus lente de l'hydratation (Pertue, 2008). Cependant, pour un rapport E/C plus important, un retard de prise est observé traduit par un temps de début de prise plus important et une légère augmentation du temps de prise (Eren, 2002) (Pertue, 2008).

D'une façon générale, la présence des ions silicates dans la solution d'activation des liants à base de laitier de haut-fourneau permet la formation rapide de C-S-H. Ceci accélère la prise du laitier et augmente ses résistances mécaniques. Les ions carbonates, au contraire, retardent la prise du laitier et entraînent une diminution de résistances mécaniques au jeune âge (Fernandez-Jimenez & Puertas, 2003). Une étude effectuée sur des mortiers de laitier alcali-activé à différentes concentrations de sodium (E/L = 0,5 – S/L= 2,75) montre que l'activation aux carbonates conduit à des temps de début et de fin de prise proches de ceux d'un mortier de ciment ordinaire avec les mêmes rapports d'eau et de sable sur liant (Atis, et al., 2009).

Ces temps diminuent avec l'augmentation de la concentration en activateurs quelque soit son type. Ainsi, une augmentation de la concentration molaire d'hydroxyde de sodium de 2 à 4M entraîne une diminution significative de ces valeurs pour des mortiers de laitier activé avec un rapport volumique S/L de 50% et un rapport E/L de 0,5 massique (Cartwright, et al., 2014). En effet, le temps de début de prise passe de 345 à 185 minutes et le temps de fin de prise de 490 à 235 minutes (les valeurs de ces temps pour un mortier de ciment ordinaire avec les mêmes rapports S/L et E/L sont de 310 et 435 minutes respectivement). Ceci peut être expliqué par la cinétique d'hydratation plus importante pour des concentrations plus importantes d'activateur (voir partie II.1.3iv).

ii. Résistances mécaniques

Les résistances mécaniques présentent une propriété importante pour l'évaluation du comportement des liants hydrauliques. Bien que la résistance en compression des laitiers activés constitue un paramètre largement étudié, les travaux évaluant les résistances en traction sont limités.

A l'échelle de la pâte de ciment, l'incorporation du laitier (62% massique) semble diminuer la résistance en compression au jeune âge mais ne montre pas d'effet sur les valeurs atteintes à long terme (Pertue, 2008). A l'échelle du mortier de ciment, une diminution des résistances à jeune âge est également observée. Cette diminution est de plus en plus importante que la substitution en laitier l'est. Cependant, à long terme les résistances peuvent être améliorées (Wang, et al., 2012). A l'échelle du béton, des tendances similaires sont observées (Darquennes, et al., 2013).

Dans la littérature, plusieurs travaux étudiant le développement de la résistance en compression des matrices à base de laitier alcali-activé peuvent être recensés. Celle-ci dépend surtout des paramètres suivants pouvant être divisés en deux catégories :

1- Propriétés initiales du laitier de haut-fourneau :
   - La **composition chimique** de laitier de haut-fourneau : l'augmentation de la teneur d'Al_2O_3 initiale semble ralentir le développement des résistances en compression au jeune âge (Ben Haha, et al., 2012) alors que l'augmentation de la teneur de MgO augmente les résistances en compression à tous les âges. L'effet est plus marqué lors de l'activation avec des silicates que dans le cas d'activation avec des hydroxydes. Une augmentation de 50 à 80% de la résistance en compression d'une pâte de laitier activé en passant de 8 à 13% massique de MgO dans la composition en initiale du laitier (Ben Haha, et al., 2011). La basicité du laitier joue également un rôle important dans le développement de sa résistance en compression. Dans des conditions de cure identiques, le laitier basique, ayant un rapport (CaO/SiO_2) ou ($CaO+MgO/SiO_2+Al_2O_3$) plus élevé, montre des propriétés mécaniques plus importantes (Wang, et al., 1994).
   - La **surface spécifique** du laitier de haut-fourneau : la réactivité du laitier augmente avec sa finesse de mouture. Une surface spécifique optimale sera comprise entre 400 et 550 m^2/kg (Wang, et al., 1994) (Deventer & Jannie, 2014)
2- Solution d'activation alcaline utilisée :
   - Le **type d'activateur** utilisé : c'est le facteur le plus influent. Les mortiers activés avec des silicates de sodium présentent des résistances mécaniques les plus élevées à long terme (Fernandez-Jimenez, et al., 1998). Cependant, les mortiers activés avec de l'hydroxyde de sodium présentent les résistances au jeune âge les plus élevées (jusqu'à l'âge de 7 jours) (Ben Haha, et al., 2011).

- La **concentration** en activateur : bien que celle-ci n'influe pas les résistances en traction à partir de 28j, un rapport de 3 à 4% massique par rapport au laitier semble être optimal pour les résistances mécaniques en compression et en flexion (Fernandez Jimenez, et al., 1999).
- La **méthode d'ajout** de l'activateur : l'introduction de l'activateur dissolu dans le mélange donne des résistances plus importantes que celles obtenues en broyant l'activateur avec le laitier ou en ajoutant l'activateur broyé au laitier (Wang, et al., 1994).

3- Le **rapport eau/liant** : la résistance en compression diminue avec l'augmentation de ce rapport, la résistance en traction est maximale pour un rapport de 0,54 en masse (Chi, et al., 2012).

La **Figure II.11** illustre les effets du type et de la concentration des activateurs qui viennent d'être évoqués sur l'évolution des résistances mécaniques d'un mortier de laitier alcali-activé avec des rapports massiques S/L et E/L de 2 et 0,51 respectivement, conservé à 98% d'humidité relative.

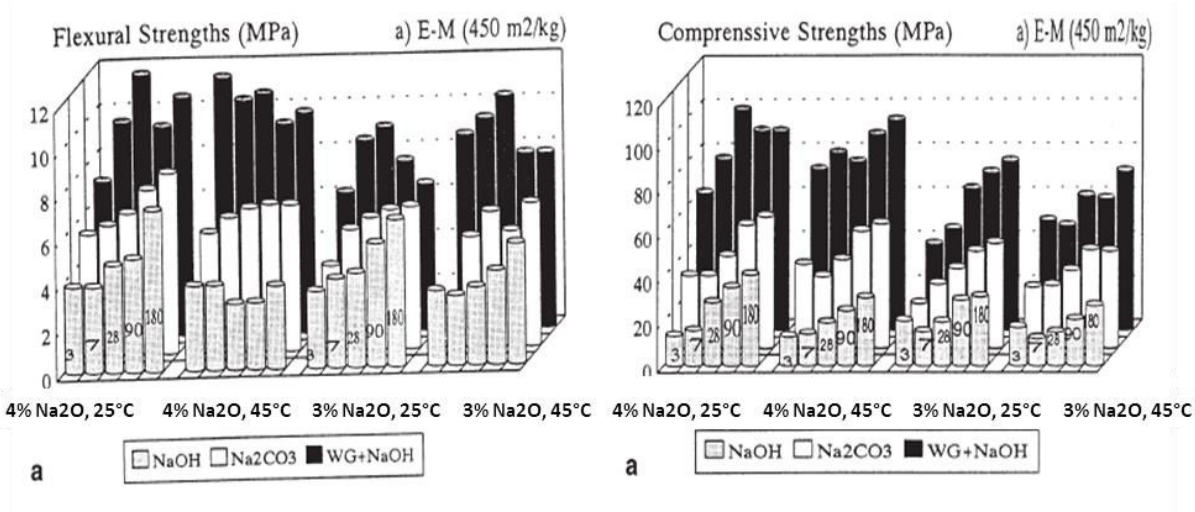


Figure II.11 : Effet de la température de cure, du type et de la concentration d'activateur sur le développement des résistances mécaniques d'un mortier de laitier alcali-activé (Fernandez Jimenez, et al., 1999)

L'effet de la température de cure est en plus étudié. Les résultats montrent que ce paramètre est le moins influant sur les propriétés mécaniques. Son effet bénéfique se traduit par l'augmentation des résistances à jeune âge mais ne semble pas être présent à long terme.

Cette étude concerne également la résistance en traction. Elle est déterminée à partir d'essais de flexion trois points. Une relation linéaire entre les résistances en traction et en compression du matériau y est proposée. Cependant, l'étude des liants hydrauliques à base de laitiers activés étant relativement récente et les propriétés mécaniques dépendantes de nombreux facteurs, la corrélation entre les différentes propriétés mécaniques n'est pas encore possible.

D'autres études ont également tenté de vérifier les modèles couramment utilisés pour le ciment ordinaire. A titre d'exemple, la relation établie dans la norme américaine ACI (American Concrete Institute) donnée par l'**Équation II.6** n'est pas adéquate pour décrire le comportement des liants à base de laitier activé.

$$f_t = 0{,}6\, f_c^{0{,}5}$$ *Équation II.6*

Avec f_t la résistance en traction du matériau cimentaire [MPa]

f_c la résistance en compression du matériau cimentaire [MPa]

En effet, ces matériaux présentent des résistances en traction supérieures à celles calculée par cette relation à partir de la résistance en compression (Deventer & Jannie, 2014).

La résistance en compression d'un mortier de laitier activé à deux concentrations différentes de soude (rapport eau/liant de 0,5) est comparée à celle d'un mortier de ciment Portland dans la **Figure II.12** (Cartwright, et al., 2014):

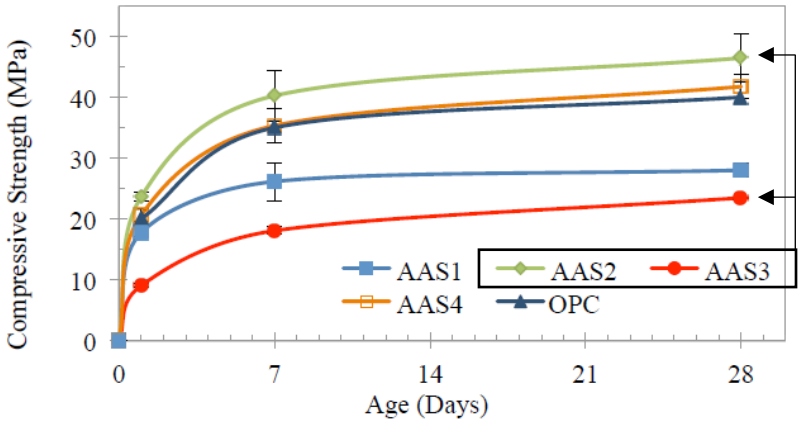


Figure II.12 : Comparaison de la résistance en compression mesurée sur un mortier de ciment Portland OPC et des mortiers de laitier activé (AAS1 et AAS2 par des silicates de sodium – AAS3 et AAS4 par de l'hydroxyde de sodium 2M et 4M respectivement) (Cartwright, et al., 2014)

L'activation du laitier par la solution d'hydroxyde de sodium à faible concentration (2M) est responsable d'un développement moins important de résistance en compression. En effet, à un âge donné, la résistance en compression du mortier est inférieure à celle du ciment ordinaire avec les mêmes rapports E/L et S/L. Cependant, l'augmentation de cette concentration de 2 à 4M améliore d'une façon importante les résistances en compression qui atteignent des valeurs comparables à celles du ciment ordinaire à tous les âges. Cette différence peut être expliquée par l'effet du pH sur l'activation du laitier de haut-fourneau.

iii. Structure poreuse

Les résistances mécaniques des liants hydrauliques sont déterminées par les propriétés mécaniques des produits d'hydratation mais aussi par leur structure poreuse. Cette dernière contrôle également les propriétés de transport d'un liant hydraulique (distribution de la taille des pores, volume total, forme et connectivité). Elle affecte la perméabilité des matériaux et leur coefficient de diffusion et par la suite leur durabilité. Son étude est donc d'une grande importance.

L'incorporation du laitier de haut-fourneau au ciment Portland, comme déjà indiqué, avait pour objectif principal d'optimiser la structure poreuse des bétons. Ceci conduit à une augmentation de la porosité totale du matériau, mais une diminution de la connectivité des pores. Ainsi, les ciments aux laitiers montrent deux familles de pores principales : pores capillaires (0,1 – 1 µm) et porosité des C-S-H (0,01 – 0,1 µm). L'augmentation du taux d'incorporation du laitier jusqu'à 70% résulte en une

porosité plus fine et des C-S-H plus denses à long terme. Au-delà des 70%, le matériau devient plus poreux (Zhou, et al., 2006).

Cette partie s'adresse à la porosité des liants à base du laitier alcali-activé. Elle permet de comparer l'effet du type et du dosage d'activateur utilisés puis de corréler cette structure poreuse à la résistance mécanique des liants.

a) Porosité des liants à base de laitier alcali-activé

A ce jour, l'investigation de la structure poreuse des matériaux alcali-activés en général, et du laitier alcali-activé en particulier, reste peu fréquente. Cependant des études concernant la carbonatation, la diffusion chlorure et la corrosion dans ces matériaux ont été conduites donnant une idée plus claire sur leur porosité.

Comme pour toutes les autres propriétés des liants à base de laitier alcali-activé, la structure poreuse dépend largement du type et de la concentration de l'activateur utilisé ainsi que des conditions de cure. En effet, l'évolution de la structure porale de mortiers de laitier activés par des hydroxydes, silicates et carbonates de sodium, à une concentration de 6% massique de Na_2O (par rapport à la masse du laitier) et avec un rapport eau/liant de 0,485 est comparée à celle d'un ciment Portland de type III dans la **Figure II.13** (Shi, 1996).

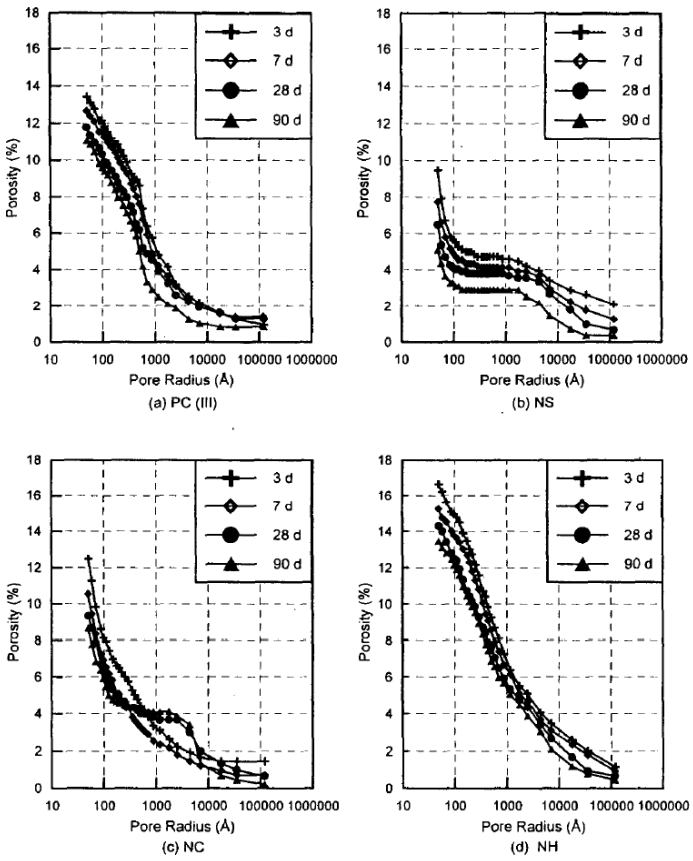


Figure II.13 : Comparaison de l'évolution de la porosité totale et de la distribution des pores dans des mortiers de laitier activé (aux silicates NS – aux carbonates NC et à la soude NH) et un mortier de ciment Portland type III (PC) (Shi, 1996)

Quel que soit le type d'activateur utilisé, le laitier alcali-activé montre une porosité grossière. Les distributions porales caractérisées soulignent une porosité totale plus importante dans le cas

d'activation par l'hydroxyde de sodium que celui d'activation par les carbonates et les silicates. Cependant, l'activation par l'hydroxyde de sodium conduit à une distribution porale continue comparable à celle du ciment Portland de type III.

L'augmentation de la concentration en NaOH résulte en une augmentation du pH et par la suite de la réactivité du laitier entraînant une porosité plus fine. En effet, une augmentation de la concentration de la solution de NaOH de 2M à 4M (4 et 8 % en masse du laitier respectivement) a conduit à un raffinement de la structure poreuse entre deux mortiers de laitier activé fabriqués à un même rapport volumique liquide/solide (Ye, et al., 2017). Les résultats sont récapitulés dans le **Tableau II.3** et le raffinement par rapport aux valeurs correspondantes à la concentration de 2M sont calculés (variation relative).

Concentration	**D_{90}** (nm)	**D_{50}** (nm)	**D_{10}** (nm)	**Diamètre de pore moyen** (nm)	**Porosité totale** (%)
2 M NaOH	81,43	60,65	17,89	37,2	38,09
4 M NaOH	65,13	46,28	19,39	35.9	32,53
Raffinement (%)	20 %	24 %	-8 %	3,5 %	15 %

*Tableau II.3 Effet de l'augmentation de la concentration du NaOH sur la distribution poreuse d'un mortier de laitier à un rapport volumique liquide/solide de 1,3 (D_x : x% des pores ont un diamètre inférieur à D_x - Diamètre moyen des pores = (4*volume total des pores)/surface des pores) adapté de (Ye, et al., 2017)*

b) Corrélation structure poreuse / résistance mécanique

Plusieurs modèles phénoménologiques sont proposés dans la littérature pour relier la valeur de la résistance en compression des matériaux à leurs porosités totales (Shi, 1996).

Equation de Balshin $$f_c = f_{c_0}\,(1-P)^A$$ *Équation II.7*

Equation de Ryshkevitch's $$f_c = f_{c_0}\exp(-B * P)$$ *Équation II.8*

Equation de Schiller $$f_c = D * \ln(\frac{P0}{P})$$ *Équation II.9*

Equation de Hasselmann $$f_c = f_{c_0}\,(1 - A * P)$$ *Équation II.10*

Avec P la porosité totale du matériau (déterminée par poro-mercure)

f_c la résistance en compression pour une porosité totale P [MPa]

f_{c_0} la résistance en compression pour une porosité nulle [MPa]

P_0 la porosité du matériau correspondant à une résistance nulle en compression

$A, B\ et\ D$ des constantes déterminées expérimentalement

Shi a pu démontrer que parmi ces relations, l'équation de Hasselmann est la plus adéquate pour décrire les résistances en compression des mortiers de laitier activés par différents types d'activateurs.

iv. Module d'élasticité

Le module de Young est un facteur indispensable pour le calcul du développement de contraintes dans une structure. Connaître son évolution est donc d'une grande importance.

Des mesures de module de Young dynamique (mesures ultrasons) sur des pâtes de ciment (CEM I – ordinaire et CEM III à 62% de laitier) montrent que la présence du laitier a un effet important sur ce paramètre à jeune âge (Pertue, 2008). Ceci est expliqué par l'effet du laitier sur l'accélération des réactions d'hydratation. Les pâtes de ciment sont fabriquées à deux rapports E/C différents (0,3 et 0,4). Une évolution moins rapide de ce module est obtenue dans le cas de matériau avec laitier et les valeurs atteintes au bout de 4 jours sont plus faibles. Ces résultats rejoignent ceux obtenus dans le cadre d'autres études sur des bétons fabriqués à différents taux de substitution au laitier (Lura, et al., 2001) (Darquennes, et al., 2011). Une diminution du module à trois jours est observée alors qu'à long terme, des valeurs proches de celle obtenues sur le ciment ordinaire sont mesurées.

Quant aux liants à base de laitier alcali-activé, une étude récente à l'échelle nanométrique a été conduite pour déterminer les propriétés mécaniques de pâtes à base de laitier activé à la soude et aux silicates (Puertas, et al., 2011). Des essais mécaniques de nano-indentation sont effectués pour caractériser les modules de Young et la dureté des C-S-H formés dans les liants au bout de 28 jours d'hydratation et de les comparer à ceux formés dans une pâte de ciment ordinaire conservée dans les mêmes conditions (98 % d'humidité relative – température de 20 °C). Les résultats montrent que les C-A-S-H formés dans le cas de l'hydratation des laitiers (plus denses dans le cas de l'activation aux silicates) se regroupent en trois familles distinctes comme pour les C-S-H formés dans le ciment Portland. Ces trois familles sont récapitulées dans le **Tableau II.4**.

		Intervalle du module de Young (GPa)	Valeur du pic maximal (GPa)	Intervalle de la dureté H (GPa)	Valeur du pic maximal (GPa)
CEM 28j	Famille A	16-24	19	0,4-0,5	0,45
	Famille B	25-33	28	0,8-1,0	0,85
	Famille C	34-44	39	1,2-1,4	1,25
EN 28j	Famille A	12-20	15	0,3-0,48	0,37
	Famille B	20-26	23	0,66-0,84	0,73
	Famille C	35-43	38	1,14-1,32	1,24
EW 28j	Famille A	28-34	32	0,84-1,0	0,94
	Famille B	34-40	37	1,08-1,26	1,18
	Famille C	41-47	44	1,35-1,53	1,43

Tableau II.4 : Propriétés mécaniques des pâtes de liants hydrauliques à l'âge de 28 jours (Famille de module de Young et de dureté) déterminées par nano-indentation (CEM: ciment Portland - EN : laitier activé à la soude - EW : laitier activé aux silicates) adapté de (Puertas, et al., 2011)

Les modules les plus élevés correspondent aux hydrates internes alors que les plus faibles représentent les hydrates externes (Gebregziabiher & Peethampara, 2013). Les produits d'hydratation du laitier activé aux silicates semblent avoir le module de Young le plus élevé, suivi par le laitier activé à la soude et puis par le ciment ordinaire.

Cependant, à une échelle plus importante, les résultats vont dans le sens inverse. Les liants alcali-activés montrent des modules de Young généralement inférieurs à ceux du ciment ordinaire. Ceci peut être expliqué par le fait que les produits d'hydratation des liants à base de laitier activé renferment essentiellement des C-S-H alors que ceux à base de ciment ordinaire comportent également de la portlandite qui possède un module de Young plus élevé (de l'ordre de 40 GPa) (Constantinides & Ulm, 2004). Ainsi, des essais de flexion trois points permettant de déterminer la résistance en flexion et le module statique sur des éprouvettes 4x4x16 cm ont été effectués à l'âge de 28 jours sur un mortier de laitier activé par un mélange de silicates et d'hydroxyde de sodium (concentration de NaOH de 2,8M) (Puertas, et al., 2003). Les rapports E/L et S/L sont de 0,5 et 3 respectivement. Les résultats montrent une valeur de 4,86 GPa pour le mortier de laitier activé contre 5,68 GPa pour un mortier de CEM I avec les mêmes rapports E/L et S/L, soit une diminution de 13% environ. Le même ordre de diminution est trouvé dans une étude à l'échelle du béton : la formulation à base de laitier présente un module de Young à 28 jours 12,5 % moins élevé que celle à base de ciment Portland ($f_{c_{28}}$ = 46,4 MPa - $f_{t_{28}}$ = 5,57 MPa). Les bétons testés sont fabriqués avec du laitier activé par un mélange de chaux et de silicates ($f_{c_{28}}$ = 47,9 MPa - $f_{t_{28}}$ = 7,2 MPa) et un mélange de chaux et de carbonates ($f_{c_{28}}$ = 29,4 MPa - $f_{t_{28}}$ = 4,8 MPa) (Collins & Sanjayan, 1999).

II.1.5 Déformations propres en condition endogène

Même en absence de tout chargement mécanique extérieur, un liant hydraulique subit en continu des variations dimensionnelles causées par différents phénomènes chemo-physiques internes. On parle alors de déformations propres ou endogènes du matériau. Ces déformations sont dites de dessiccation si le matériau présente des échanges hydriques avec le milieu environnant, endogènes au cas où aucun échange hydrique avec l'extérieur n'est permis. L'étude se limitant aux conditions endogènes, seul la deuxième configuration est traitée.

Tout au long de sa vie, les déformations du liant seront sujettes à des restrictions. Celles-ci peuvent être externes lorsqu'elles sont imposées par la présence d'autres matériaux rigides en contact avec le liant hydraulique. Elles peuvent être également internes du fait de la présence d'un gradient de déformations dans le liant ou de l'hétérogénéité du matériau.

Une forme de restriction interne courante est celle qui est liée à l'échauffement différentiel accompagnant les réactions d'hydratation dans une structure donnée. Le caractère exothermique de ces réactions (voire partie II.1.3) engendre une hausse de température pouvant être non uniforme dans le matériau suite à sa faible conductivité thermique. A titre d'exemple, dans un voile fabriqué avec liant hydraulique, l'accroissement de température est plus élevé en cœur qui tend donc à se dilater plus fortement que ses extrémités. Il en résulte des contraintes de compression à cause de la restriction interne de la matrice au centre et des contraintes de traction aux extrémités. Des fissures peuvent donc apparaitre à la surface malgré la grande capacité du matériau à relaxer les contraintes au jeune âge et le faible module d'élasticité. (Voir **Figure II.14**)

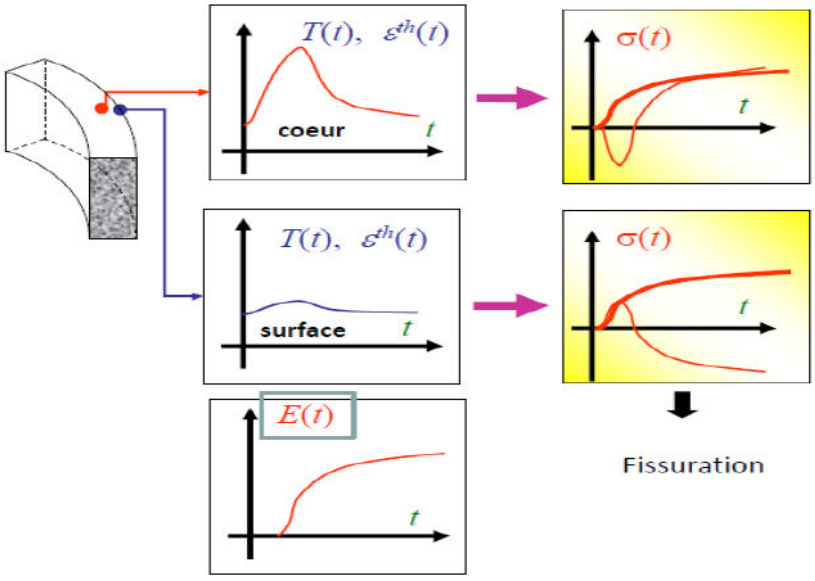


Figure II.14 : Schématisation de l'effet de la déformation thermique sur l'état des contraintes en cœur et surface d'un matériau cimentaire

Au contraire, après durcissement, on entre dans la phase de refroidissement au cours de laquelle la capacité de relaxation du matériau est faible et son module d'élasticité est élevé. Des contraintes de traction règnent au centre alors que des contraintes de compression sont à la surface.

Ainsi, une bonne compréhension des mécanismes responsables des déformations propres du liant hydraulique et de leur évolution est nécessaire. Aux déformations thermiques venant d'être évoquées, le liant hydraulique subit deux autres types de déformations propres endogènes : le retrait et le fluage.

i. Déformations thermiques

Ces déformations dépendent de la production de chaleur instantanée, de la température initiale du ciment, de la température ambiante, de la taille de l'éprouvette et du coefficient de dilatation thermique du ciment (Darquennes, 2009). Une étude des propriétés thermiques d'un liant est donc avantageuse pour la compréhension des déformations différées. Le coefficient de dilatation thermique de l'eau étant très élevé, le coefficient de dilatation thermique du liant diminue rapidement à jeune âge pour se stabiliser au bout de 14 heures pour les bétons courant. La valeur de ce coefficient ne dépend à long terme que de la structure poreuse de la matrice (Baroghel-Bouny & Kheirbek, 2000).

ii. Déformations de retrait endogène

a) Généralités

On désigne par retrait endogène, la déformation du matériau en condition isotherme sans échange hydrique avec l'extérieur. Il a deux origines : la contraction de « Le Châtelier » et le retrait d'auto-dessiccation.

La contraction de « Le Châtelier » est due au fait que les produits de la réaction d'hydratation ont un volume inférieur à celui des réactifs (8 % de diminution pour le ciment Portland). Ce type de retrait est peu étudié expérimentalement dans la littérature pour des mortiers de laitier activé par l'hydroxyde de sodium. Selon le modèle de Chen (Chen, 2007), il est censé être compris entre 0,107

and 0,139 ml/g si la réaction d'hydratation est complète alors que d'après Powers, la valeur à l'infini du retrait chimique pour le clinker est de 0,064 ml/g.

D'autre part, le retrait d'auto-dessiccation, deuxième composant du retrait endogène, est déclenché à un certain moment de la prise dit seuil de percolation correspondant à la formation d'un chemin continu entre les hydrates s'opposant progressivement à la contraction du liant hydraulique (Voir partie II.1.4). Pour les matériaux cimentaires standards, l'explication physique est la suivante : un volume gazeux apparait au sein du matériau. Suite aux dépressions capillaires, il se produit une mise en tension des ménisques de pores capillaires et une contraction du liant hydraulique dont l'intensité et la cinétique dépendent fortement de l'humidité interne, de la teneur en eau libre, des caractéristiques de la solution porale et du degré d'hydratation (influant à son tour l'état hydrique et poreux du matériau) (Hua, 1995).

b) Effet de l'incorporation du laitier sur le retrait endogène du ciment Portland

La plupart des études effectuées sur l'effet de l'incorporation du laitier de haut-fourneau au ciment ordinaire marque une augmentation du retrait endogène avec l'augmentation de la substitution du ciment par le laitier (Lura, et al., 2001) (Pertue, 2008) (Olivier, 2016). Cette augmentation est expliquée, d'une part, par un retrait chimique (contraction de « Le Châtelier ») plus important qui conduit à un retrait d'auto-dessiccation plus poussé. D'autre part, le raffinement de la structure poreuse des liants du fait de la substitution par le laitier augmentant les dépressions capillaires et par la suite les efforts appliqués sur le squelette solide. La réaction pouzzolanique précédemment évoquée peut également constituer une cause supplémentaire de l'augmentation du retrait du fait de la consommation de portlandite diminuant les restrictions du retrait de la pâte de ciment. Une revue bibliographique intéressante de cet aspect peut être trouvée dans (Lura, 2003) (Darquennes, 2009).

a) Déformations de retrait endogène du laitier alcali-activé

Contrairement aux déformations de retrait de dessiccation, les déformations de retrait endogène des liants à base de laitier alcali-activé sont peu étudiées. Deux études peuvent être référencées à ce sujet (Melo Neto, et al., 2008) (Cartwright, et al., 2014). La première concerne des mortiers de laitier activé aux silicates avec des rapports E/L et S/L de 0,48 et 2 respectivement. L'effet de la concentration en activateur est étudié en utilisant 2,5, 3,5 et 4,5% massique de Na_2O par rapport à la masse du laitier dans les formulations. Une augmentation du retrait endogène avec l'augmentation de la concentration en activateur est observée. Ceci est relié à une cinétique d'hydratation plus rapide impliquant une diminution de la porosité totale et une augmentation des mésopores directement liés au phénomène d'auto-dessiccation.

Dans le cadre de la deuxième étude, le retrait endogène de mortiers de laitier activé par des silicates et des hydroxydes de sodium à différentes concentrations est comparé à celui d'un mortier de ciment Portland. Le même rapport volumique solution d'activation/liant hydraulique de 1,3 est utilisé. Ceci correspond à un rapport massique E/L de 0,4 et 0,5 dans les mortiers de ciment ordinaire et de laitier activé respectivement. Les résultats sont regroupés dans le graphe de la **Figure II.15** :

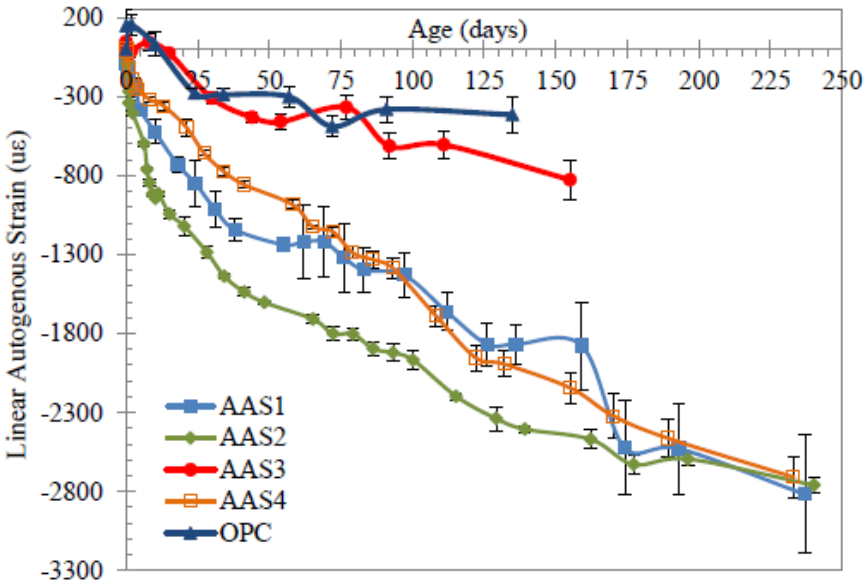


Figure II.15 : Comparaison du retrait endogène mesuré sur un mortier de clinker et des mortiers de laitier activé (AAS1 et AAS2 par des silicates de sodium 2M et 4M respectivement – AAS3 et AAS4 par de l'hydroxyde de sodium 2M et 4M respectivement) (Cartwright, et al., 2014)

Dans toutes les formulations étudiées, le retrait endogène ne présente pas de stabilisation même au bout de 200 jours. L'activation par des silicates de sodium semble entraîner des déformations de retrait plus importantes pour une concentration donnée. De plus, les déformations de retrait semblent augmenter avec l'augmentation de la concentration pour un activateur donné. Cette dépendance de la concentration est beaucoup plus marquée dans le cas d'activation avec une solution de NaOH. L'activation avec des silicates de sodium et de l'hydroxyde de sodium à forte concentration engendre des déformations de retrait endogène supérieures en amplitude à celle du retrait du ciment Portland ordinaire.

L'origine de ces déformations importantes de retrait endogène passe au-delà de la porosité de la matrice liante. En effet, la présence des alcalins dans la solution interstitielle des liants hydrauliques peut être à l'origine de cette problématique (Sant, et al., 2012). L'augmentation de la teneur en alcalins dans la solution porale diminue l'activité de l'eau pouvant à son tour diminuer la pression capillaire et modifier la tension de surface. Ceci entraine une augmentation des déformations de retrait endogène sans nécessairement avoir de l'auto-dessiccation (Ye, et al., 2017). Les alcalins présents dans la solution d'activation ont aussi un impact important sur la stabilité des C-S-H formés (Ye, et al., 2017). En effet, ils peuvent se lier à ces hydrates soit par adsorption à leur surface soit par incorporation. La quantité d'alcalins pouvant se lier aux C-S-H augmente avec l'augmentation du pH de la solution et la diminution de sa concentration en calcium. Les C-S-H peuvent donc être jugés de métastables dans les systèmes d'activation alcaline.

iii. Déformations de fluage propre

a) Généralités

Au jeune âge, la capacité de fluage d'un liant est élevée d'où une relaxation importante des contraintes générées. L'étude du fluage est donc primordiale pour une évaluation réaliste de la fissuration. En effet, lorsqu'un matériau cimentaire est soumis à une charge permanente, il subit tout

d'abord une déformation élastique instantanée directement liée à l'intensité de la charge appliquée et au module d'élasticité. Parallèlement, une déformation différée correspondant au fluage apparait avec le temps (voir **Figure II.16**).

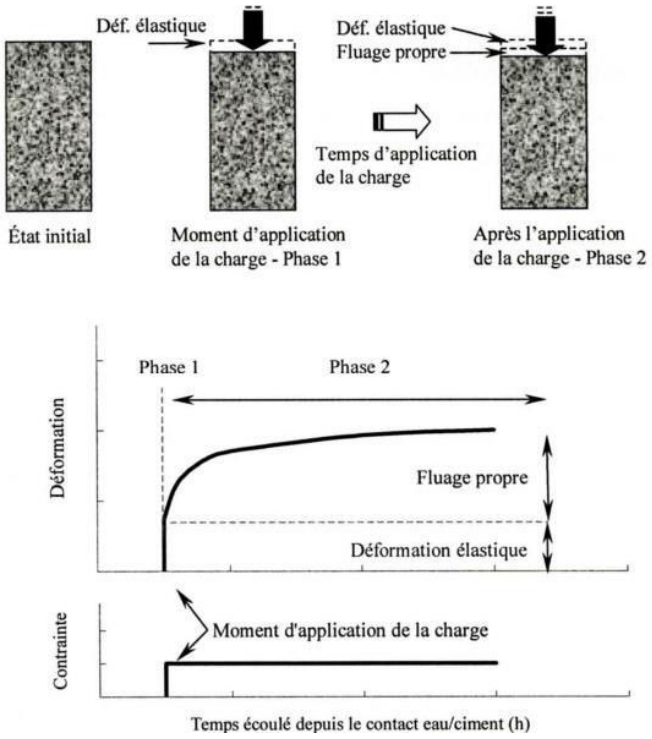


Figure II.16 : Représentation simplifiée du fluage propre en compression (Charron, 2003)

Bien que l'origine du fluage à l'échelle microscopique ne soit pas jusqu'à nos jours bien comprise, plusieurs théories dans la littérature ont tenté de l'expliquer. Quelques-unes sont exposées ci-dessous.

Les deux premières sont des théories valorisant le rôle de l'eau (contenue dans les pores capillaires et chimiquement liée) dans le mécanisme de fluage (Powers, 1968) (Wittmann, 1970). La théorie de l'infiltration de Powers (Powers, 1968) explique le fluage par le changement de la teneur en eau des gels suite à un changement de la pression de vapeur interne. La charge extérieure va pomper une partie de l'eau dans des sites d'adsorption non gênés par un processus de diffusion dépendant du temps. L'espacement entre les particules du gel va donc diminuer en diminuant avec lui le volume. Cette théorie prédit de la perte en eau durant le fluage propre ce qui la rend discutable du fait que le fluage a lieu même dans des conditions endogènes. La théorie d'activation thermique de Wittmann (Wittmann, 1970) considère que l'eau joue un rôle indirect en affaiblissant les liaisons entre les particules les aidant à glisser les unes contre les autres causant le fluage. Ce phénomène a lieu aux endroits de glissement entre les particules adjacentes de C-S-H considérés comme centre de fluage sous l'effet d'une charge ou d'une température externe.

Par contre, la théorie de la couche intermédiaire de Feldman et Sereda (Feldman & Sereda, 1968) ne valorise pas la contribution de l'eau dans les mécanismes du fluage. Selon cette théorie, le fluage est la manifestation de la cristallisation progressive ou du vieillissement de couche de silicates mal cristallisées accélérée par le séchage et le chargement.

A court terme, le fluage peut être expliqué par la diffusion d'eau dans les pores capillaires. En effet, les contraintes subies par le matériau sont transmises aux hydrates gênant l'équilibre de l'eau adsorbée au sein du matériau. Pour retrouver cet équilibre thermodynamique, les molécules d'eau diffusent des couches d'adsorption qu'elles occupaient vers d'autres couches libres. Cette diffusion crée des déformations du squelette du matériau (Ulm & Coussy, 1998) (Voir **Figure II.17**).

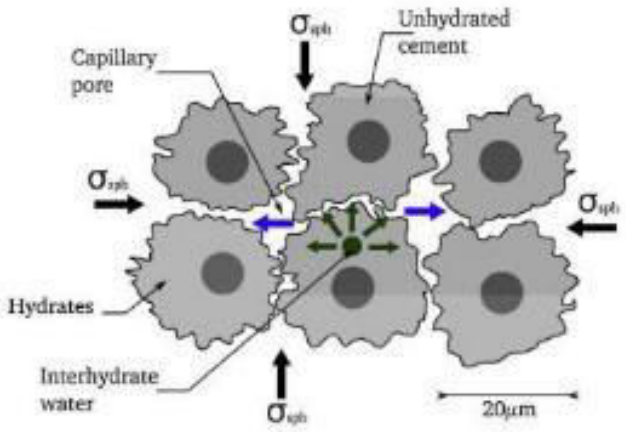


Figure II.17 : Schématisation du fluage à court terme causé par la diffusion des molécules d'eau (Ulm & Coussy, 1998)

Le fluage propre du ciment ordinaire a été considéré pendant longtemps comme similaire en traction et en compression. Cependant, une étude récente démontre le contraire (Atrushi, 2003).

b) Effet de l'incorporation du laitier sur le fluage propre du ciment Portland

Le fluage propre en traction d'un béton à 25% de laitier de haut-fourneau semble montrer un effet négatif de cette substitution qui tend à diminuer les déformations de fluage et donc la relaxation des contraintes dans le matériau (Pane & Hansen, 2002). Des essais effectués sur des bétons à 30% de substitution en laitier montrent les mêmes tendances de fluage en compression (Jianyong & Yan, 2001).

c) Déformations de fluage propre du laitier alcali-activé

La différence de microstructure, de la structure du gel et de la cinétique du développement des résistances mécaniques, entre les matériaux à base de laitier activé et les matériaux à base de ciment Portland, peut conduire à des différences dans les réponses différées des deux familles.

Une seule étude ayant pour objet de comparer les déformations de fluage propre de bétons à bases de laitier activé et de ciment Portland (Collins & Sanjayan, 1999) peut-être référencée. Pour un même rapport Eau/Liant de 0,5, le béton formulé avec du laitier activé par une poudre de silicate de sodium mélangée à de la chaux présente des déformations de fluage plus importantes que celui formulé à partir du ciment Portland ordinaire (voir la **Figure II.18**) et par la suite une meilleure relaxation de contraintes. A noter que 2% de gypse ($CaSO_3$) ont été ajouté au laitier de haut-fourneau utilisé. Les échantillons testés ont subi une cure sous eau pendant 7 jours après le démoulage et conservés ensuite à 23°C et 50% d'humidité relative. Ils sont chargés à 40% de leur résistance en compression à 28 jours (46,4 MPa pour le ciment ordinaire - 47,9 MPa pour le laitier activé).

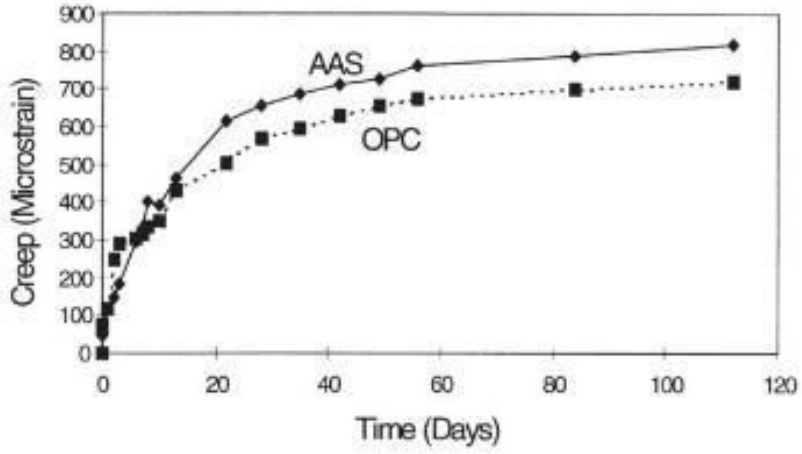


Figure II.18 : Comparaison des déformations de fluage entre du béton de laitier activé et du béton de ciment Portland ordinaire (Collins & Sanjayan, 1999)

II.1.6 Synthèse Générale

La synthèse bibliographique sur le comportement des liants à base de laitier alcali-activé a permis de comprendre en premier lieu les réactions qui mènent à son durcissement.

Le laitier de haut-fourneau, sous-produit de la sidérurgie, est un matériau qui possède des propriétés hydrauliques grâce à son processus de fabrication (trempe lui acquérant un aspect vitreux métastable). Cependant, les réactions qui se déclenchent lorsqu'il est mis en contact avec l'eau, mènent à la formation d'une couche dense d'aluminosilicates autour des grains de laitier décélérant la poursuite des réactions. Une activation est donc nécessaire pour les accélérer et dissoudre la couche d'alumine.

L'activation alcaline consiste principalement en une attaque hydroxylique de la couche d'aluminates initiale. Le processus d'hydratation résultant dépend du type et de la concentration de la solution alcaline utilisée. D'une part, le pH élevé de la solution d'activation favorise les réactions initiales de dissolution. D'autre part, les anions présents dans la solution agissent de différentes façons. L'activation à la soude (hydroxyde de sodium) se caractérise par une prise rapide (phase dormante réduite). Le suivi calorimétrique du flux de chaleur accompagnant les réactions d'hydratation est marqué d'un seul pic de chaleur correspondant à cette phase. Le processus d'hydratation se fait par couches comme celui du ciment Portland. Deux types d'hydrates, principalement formés de feuillets C-S-H et d'hydrotalcite présents entre ces feuillets, se présentent répartis en hydrates internes formant des couches minces autour des grains anhydres de laitier et hydrates externes liants les grains de laitier anhydres. Les C-S-H formés peuvent incorporer de l'aluminium et du sodium et présentent un rapport C/S plus faible que celui des C-S-H formés dans le cas d'hydratation du ciment Portland. De plus, ces produits semblent avoir une rigidité plus importante dans le laitier que dans le ciment Portland.

Quant au développement de la résistance en compression, celui-ci dépend de plusieurs facteurs essentiellement liés aux propriétés initiales du laitier de haut-fourneau (sa composition chimique et surface spécifique) et à la solution d'activation alcaline (le type et la concentration d'activateur). Les liants à base de laitier activé à la soude peuvent atteindre des propriétés similaires à celle du ciment Portland (même rapport E/L) à fortes concentration en activateur. Cependant, les autres propriétés

mécaniques de ce type de liant (résistance en traction et module de Young) sont très peu étudiées. Il en est de même de la structure poreuse.

Les mécanismes responsables des déformations différées des liants à base de laitier activé ne sont pas encore très bien maitrisés vu le nombre limité d'études correspondantes. D'une manière générale, le retrait endogène peut montrer des évolutions plus importantes pour ces liants par rapport à celles du ciment Portland, ceci à cause de l'effet des alcalins sur les tensions superficielles appliquées aux ménisques d'eau présents dans la porosité. De plus, ces déformations ne montrent pas de stabilisation à long terme (au-delà de 200 jours). De même, le comportement du fluage de ces matériaux est peu étudié mais il semble montrer une capacité de fluage plus importante à long terme que le mortier de laitier activé.

En résumé, avec les bonnes compositions massiques du liant (de l'eau et du sable) et la bonne solution d'activation (composition chimique et concentration) les liants à base de laitier activé à la soude peuvent montrer un comportement mécanique proche de celui des mortiers ordinaires. Les déformations de retrait endogène importantes peuvent augmenter les risques liés à la fissuration au cas où des restrictions se présentent. Cependant, les déformations de fluage propre peuvent aider à la relaxation des contraintes résultantes et réduire le risque de fissuration.

II.2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU MAGNESIUM

L'objectif de cette partie d'étude bibliographique est de comprendre les mécanismes pouvant être responsables de la corrosion du magnésium dans les liants hydrauliques à très jeune âge (lorsque les déchets magnésiens seront en contact avec l'eau de gâchage du liant hydraulique), ainsi que tout au long de la vie du colis. Ces mécanismes de type électrochimiques dépendent essentiellement de la stabilité thermodynamique du métal dans les conditions de pH et de température que présentent l'électrolyte (la solution porale du liant hydraulique) mais également de la composition de ce dernier. Ces réactions vont conduire à la formation de couches de produits de corrosion dont la nature et l'épaisseur dépendront de la composition de la solution corrosive, de son pH et de sa température. D'autres paramètres peuvent également influencer le développement de ces produits de corrosion : la saturation du corps poreux, la migration d'ions exogènes, le rapport de surface Mg/graphite, et la pérennité du couplage galvanique...

Au début, le magnésium et ses alliages sont présentés en soulignant les avantages qui ont encouragé leur utilisation dans différents domaines industriels. Ensuite, leurs propriétés électrochimiques et thermodynamiques sont étudiées.

Etant donné que la solution porale des liants hydrauliques a généralement un pH élevé (pH>12), l'étude porte au début sur le comportement électrochimique du magnésium et de ses alliages dans les solutions basiques. Ceci permet de prédire les réactions d'oxydo-réduction pouvant avoir lieu et d'évaluer l'effet de la présence de différents ions dans la solution porale. La nature des produits de corrosion et leur morphologie sont également recherchées.

Ensuite, l'effet du couplage galvanique avec le graphite sur la cinétique de corrosion est étudié. Puis, une synthèse des travaux s'intéressant à la corrosion du métal dans les liants hydrauliques est effectuée. A la fin, les différentes méthodes expérimentales utilisées dans la littérature pour évaluer l'effet mécanique de la corrosion des métaux au sein des liants hydrauliques sont présentées.

II.2.1 Introduction

Avec une masse molaire de 24,3050 $g.mol^{-1}$ (Wieser, et al., 2013), le magnésium occupe la 12ème place du tableau périodique. C'est le 8ème élément le plus abondant de la croute terrestre. Sa faible masse volumique (1,738 $g.cm^{-3}$) (Lide, 2004) et sa bonne coulabilité, en font un matériau couramment utilisé dans l'industrie. A l'état pur, il présente une excellente conductivité électrique, un fort coefficient de dilatation thermique de 25.10^{-6} K^{-1}, une conductivité thermique moyenne de 155 $W.K^{-1}.m^{-1}$ et un faible module d'élasticité de 45 GPa (Chomel, 2001).

Ce métal est généralement utilisé sous forme d'alliages caractérisés par un fort rapport résistance mécanique/masse, les rendant bénéfiques en termes d'économie d'énergie (consommation de carburants pour transport) et de transportabilité (Song, 2011). Ils entrent dans différentes applications notamment dans l'industrie automobile, aéronautique, aérospatiale et dans le domaine électronique en vue de l'allègement des pièces (Belhadj, 2009) (Juers, 2008). La valeur basse de leurs potentiels libres, appelés aussi potentiels de corrosion, a encouragé leur utilisation dans la fabrication des batteries (Saha, et al., 2014) et comme électrodes sacrificielles pour fournir une protection cathodique aux autres matériaux (Andrei, et al., 2003).

Différents éléments chimiques peuvent entrer dans la composition des alliages de magnésium selon les propriétés visées (Kirschner, 2008). Le Zinc et le Zirconium peuvent être alliés avec le magnésium pour affiner la taille des grains et améliorer la résistance en traction (y compris l'allongement pour le Zirconium) et la coulabilité. L'aluminium augmente la résistance à la corrosion essentiellement suite à la formation d'un film d'oxyde résistant (Al_2O_3) (Li, et al., 2016).

En ce qui concerne le manganèse, qui entre dans l'alliage faisant l'objet de notre étude, celui-ci n'affecte pas les propriétés mécaniques mais améliore significativement la résistance à la corrosion du magnésium. En effet, la présence de cet élément dans les alliages de magnésium réduit l'effet de la présence d'impuretés sur la corrosion du métal, notamment celle de l'aluminium et du fer. Ce dernier élément, comme le nickel et le cobalt, peut présenter des sites cathodiques actifs et augmenter la corrosion du métal (Song & Atrens, 1999).

Outre les avantages cités ci-dessus, le magnésium ne forme pas de composés intermétalliques avec l'uranium ce qui a stimulé son utilisation dans le gainage de combustible des réacteurs UNGG. L'autre avantage important du magnésium est sa « transparence » aux neutrons, il ne capture donc pas de neutrons et permet d'assurer un bon rendement neutronique des réactions de fission dans l'assemblage combustible. De plus, le magnésium répond à plusieurs exigences dont celles reliées aux échanges thermiques imposant une certaine forme géométrique des gaines et celles reliées à l'étanchéité des enveloppes. Le premier critère est assuré par le bon usinage du métal, le deuxième par sa bonne soudabilité. Le problème qui se pose est celui du grossissement important des grains à cause de la recristallisation du métal à des températures de 350-400°C. Celui-ci est freiné en utilisant des alliages de magnésium et de zirconium ou de manganèse (Caillat & Darras, 1963).

Tout cela a conduit au choix de l'alliage Mg-Zr (0,35 à 0,5% de Zr) pour le corps des gaines de combustible et de l'alliage Mg-Mn (1 à 1,55% de Mn, Mg-1,2%Mn est l'alliage de référence pour l'étude) pour la composition des bouchons de ces gaines (queusots) (Rendu, 1987).

Dans la partie suivante, une étude des propriétés électrochimiques et thermodynamiques du magnésium est présentée dans le but de mieux comprendre sa corrosion.

II.2.2 Mécanismes de corrosion du magnésium

La corrosion se traduit par une oxydation d'un métal suivant un processus anodique. Il se retrouve transformé en oxydes/hydroxydes, plus stables thermodynamiquement. Ces réactions électrochimiques entrainent une consommation d'une partie du métal initial pour la formation de nouvelles phases d'un volume molaire généralement plus important. La nature, le caractère expansif et les propriétés mécaniques de ces produits de corrosion dépendent de plusieurs facteurs dont notamment l'environnement dans lequel la corrosion a lieu (humidité, présence de CO_2, etc.).

Dans les matrices cimentaires, une partie du métal corrodé peut migrer sous forme dissoute dans le corps poreux loin du métal mais la majorité de ces produits de corrosion restent insolubles dans la solution interstitielle. Une couche de produits de corrosion croit alors à l'interface métal/liant (Šavija, et al., 2015). Dans cette partie de l'étude, les travaux de littérature aidant à comprendre le comportement en corrosion du métal dans les liants hydrauliques sont analysés.

i. Corrosion en solutions aqueuses basiques

L'étude de la corrosion du magnésium dans les liants hydrauliques est limitée à des travaux spécifiques au traitement des déchets radioactifs (UNGG en France (Chartier, et al., 2017)) et MAGNOX au Royaume Unis (Hoch, et al., 2010). Néanmoins, l'électrolyte dans lequel se produisent les réactions d'oxydo-réduction de la corrosion est la solution interstitielle de ces liants. Cette dernière (sauf dans le cas de la nouvelle génération de liants à bas pH) présente un pH suffisamment basique (Anderson, et al., 1989) (Puertas, et al., 2004). Ainsi la revue bibliographique est focalisée sur les mécanismes de corrosion du magnésium et de ses alliages en solution aqueuse basique.

a) Aspect thermodynamique

La stabilité thermodynamique de l'élément magnésium décide de la réaction qui peut avoir lieu en présence de l'eau et des phases qui en résultent. La superposition des diagrammes d'équilibre potentiel-pH des espèces réductrices et oxydantes (magnésium et eau) permet de prévoir les réactions thermodynamiquement.

Dans cette perspective, la Erreur ! Source du renvoi introuvable. représente le diagramme de P ourbaix (Pourbaix, 1966) concernant les réactions entre l'élément Mg et l'eau. D'autres diagrammes peuvent être établis selon les espèces redox du métal considérées (Par exemple, celui tenant en compte l'existence de l'espèce Mg^{+} (non confirmée encore) et l'hydrure H^{-} (Chen, et al., 2008) (Perrault, 1974)). Ces diagrammes sont calculés pour une concentration de Mg dissoute de 10^{-6} mol.L^{-1} et à une température de 25°C.

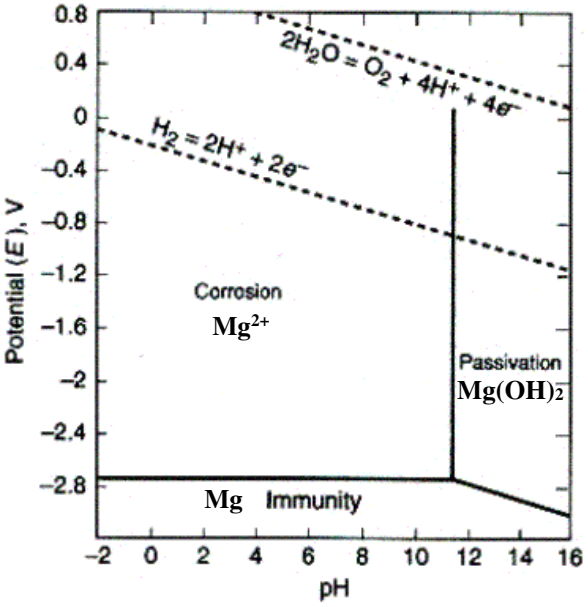


Figure II.19 : Diagramme de Pourbaix de Mg en solution aqueuse à 25 °C (Pourbaix, 1966)

Il est donc démontré que le magnésium est un élément thermodynamiquement instable dans l'eau quel que soit le pH. En milieu acide ou neutre, Mg est oxydé en Mg^{2+}. En milieu alcalin, le métal présente un domaine de passivation relativement large à partir d'un pH de 10,5. Dans les solutions à pH basique, le produit de corrosion principalement formé selon le diagramme de Pourbaix est la Brucite, $Mg(OH)_2$.

Bien que ce type de diagrammes soit utile pour prédire thermodynamiquement le type de produits de corrosion pouvant être présents en solution, il représente plusieurs limitations :

- la surface du métal et la solution sont supposées homogènes ce qui implique la croissance de phases uniformes. Ceci n'est pas vérifié pour le magnésium (Song, 2005),
- Ce diagramme ne donne des informations que sur les réactions thermodynamiquement possibles. Il ne prend pas en compte l'aspect cinétique de ces réactions de dissolution/précipitation,
- Pour être plus prédictif, il faudrait tracer le diagramme de Pourbaix de Mg en prenant en compte toutes les espèces présentes en solution et qui peuvent avoir une influence sur les réactions thermodynamiquement possibles et la nature des produits de corrosion (CO_3^{2-} par exemple).

En effet, la composition et la microstructure des produits de corrosion dépendent de (Song, 2011) :

- La nature du substrat métallique (présence ou pas d'éléments alliés),
- L'environnement des réactions de corrosion (composition de la solution aqueuse),
- Les conditions de formation.

Ainsi, le film superficiel d'oxydes/hydroxydes de magnésium dépend de la quantité d'eau présente et donc de la saturation du matériau cimentaire dans notre cas d'étude. En conditions atmosphériques sèches, une couche de MgO se forme à la surface du métal alors que dans une solution aqueuse la surface externe est recouverte de $Mg(OH)_2$ comme l'indique le diagramme de Pourbaix. Concernant le magnésium allié, la proportion et la composition d'oxydes et d'hydroxydes varient suivant les constituants. (Ghali, et al., 2004).

b) Aspect cinétique de la corrosion du magnésium et phénomène de NDE

Il convient tout d'abord de situer les processus anodiques et cathodiques qui entrent en jeu dans la corrosion du magnésium. L'avancement des différentes réactions entrant dans le système détermine la cinétique globale de la corrosion du métal.

II.2.2.i.b.1 Réaction cathodique en solution basique

La réaction cathodique prépondérante correspond à la réduction d'eau et se traduit par la production d'hydrogène et d'ions hydroxydes.
Cette réaction se fait en plusieurs étapes résumées ci-après :

- Adsorption d'un proton de la solution à la surface du Mg :

$$H_2O + e^- \rightarrow H_{ads} + HO^- \qquad \text{Réaction II.9}$$

- Combinaison de deux protons intermédiaires adsorbés pour former une molécule de H_2 :

$$2H_{ads} \rightarrow H_2 \qquad \text{Réaction II.10}$$

$$ou\ H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{Réaction II.11}$$

La réaction globale de réduction est donc la suivante :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^- \qquad \text{Réaction II.12}$$

II.2.2.i.b.2 Réaction anodique en solution basique

La réaction d'oxydation du magnésium est donnée par la réaction suivante :

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$$ *Réaction II.13*

Cependant, cette réaction d'oxydation bi-électronique de Mg pourrait être accompagnée d'une seconde réaction mono-électronique encore en discussion dans la littérature. En effet, dans le cadre de différentes études s'intéressant à la corrosion du magnésium dans des environnements agressifs, un phénomène dit NDE (Negative Difference Effect) a été observé (Song, et al., 1997) (Song & Atrens, 2003). Néanmoins, ce phénomène n'est pas approuvé par toute la communauté scientifique, plusieurs équipes ne pouvant pas le mettre en évidence (Shi & Atrens, 2011) (Shi, et al., 2014).

Ce phénomène est marqué par l'augmentation de la densité de courant anodique (calculé à partir des mesures expérimentales de la quantité d'hydrogène produit) par rapport aux valeurs théoriques. Il est schématisé par la **Figure II.20.**

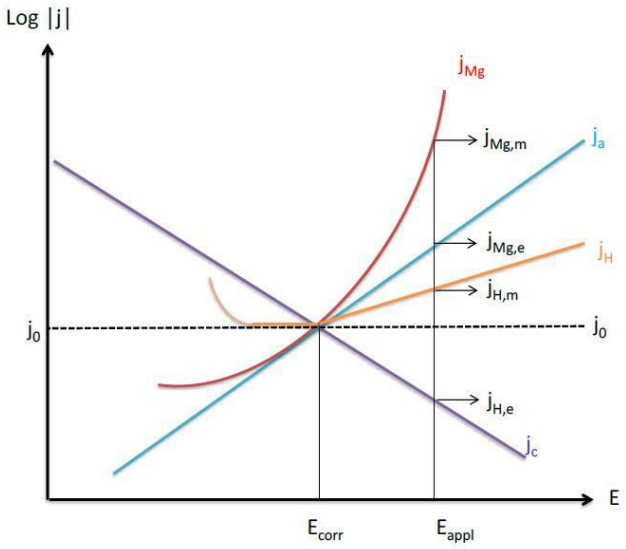


Figure II.20 : Schématisation de la particularité du phénomène Negative Difference Effect accompagnant la corrosion du magnésium (Song & Atrens, 2003)

En effet, la relation de Bulter-Volmer utilisant les coefficients de Tafel, β_a et β_c, définis par l'Équation II.11 et l'Équation II.12, correspond à une relation linéaire entre le logarithme de la densité du courant anodique et cathodique d'une réaction d'oxydo-réduction donnée et la différence de potentiel (Landolt, 1993) :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F}$$ *Équation II.11*

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F}$$ *Équation II.12*

$$J_a = J_0 \left[\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)\right]$$ *Équation II.13*

$$J_c = J_0 \left[\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)\right]$$ *Équation II.14*

Avec J_a la densité de courant anodique [A.m^{-2}]
J_c la densité de courant cathodique [A.m^{-2}]
J_0 la densité de courant d'échange de la réaction de l'électrode à l'équilibre (J=0) [A.m^{-2}]
α le coefficient de transfert de charge [-]
η l'écart de potentiel par rapport à sa valeur d'équilibre [V].

Ainsi, lorsque le magnésium est porté à un potentiel E_{appl} plus anodique que le potentiel de corrosion E_{corr}, il atteint théoriquement une densité de courant anodique de valeur $j_{Mg,e}$ (suivant la droite de Tafel tracée en bleu clair). Parallèlement, la densité de courant cathodique relative au dégagement de H_2 diminue jusqu'à une valeur $j_{H,e}$ (suivant la droite de Tafel tracée en violet).
Cependant, le courant de dissolution du métal $j_{Mg,m}$, calculé à la partir de la quantité d'hydrogène recueillie expérimentalement, est plus important que celui attendu. De même pour le courant associé au dégagement de dihydrogène $j_{H,m}$.
Ce phénomène n'est pas propre au magnésium. Il a été observé également lors de l'utilisation d'anodes en Al, Be, Cd, Ga, In et Ag en solution aqueuse (James, 1967).

Dans le cas particulier de la corrosion du magnésium, il peut être expliqué par la formation d'ions monovalents Mg^+ à la surface du métal non recouverte par un film passif. La dissolution de ces ions conduit à la production de l'hydrogène. Le processus anodique est donné ainsi par les réactions suivantes :

$$Mg \rightarrow Mg^+ + e^- \qquad \text{(réaction électrochimique)} \qquad \textit{Réaction II.14}$$

$$Mg^+ + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + \frac{1}{2}H_2 + HO^- \qquad \text{(réaction de dissolution)} \qquad \textit{Réaction II.15}$$

II.2.2.i.b.3 Bilan des réactions

Le bilan des équations à l'anode et à la cathode est donné par la **Réaction II.16** :

$$Mg + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2HO^- + H_2 \qquad \text{Réaction II.16}$$

L'épaisseur du film de surface composé des produits de corrosion ainsi formés dépend du rapport entre les cinétiques de croissance (se produisant à l'interface métal/film) et de dissolution (se produisant à l'interface film/solution). Son existence et son épaisseur modifient la localisation des processus anodiques et cathodiques. La poursuite de dissolution et de précipitation des ions du métal sous forme de produits de corrosion résulte dans le fait qu'un certain potentiel stable est atteint par le matériau pour lequel la cinétique de dissolution est égale à celle de précipitation.

c) Propriétés des produits de corrosion formés

Les deux principaux produits de corrosion qui sont observés à la surface du magnésium sont l'oxyde de magnésium MgO, aussi connu sous le nom de Magnésie (en environnement sec), et l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ connu sous le nom de Brucite (Dhanapal, et al., 2012) (Pinto, et al., 2010) (Yao, et al., 2000). Cette couche peut également incorporer des carbonates dans l'air humide (Lindstrom, et al., 2004).

La Magnésie se présente sous forme d'une couche amorphe, mince, mais compacte. Le dépôt de Brucite forme une couche plus épaisse, poreuse, pas très adhérente et ne présente donc pas une protection suffisante au substrat de magnésium. De plus les bulles de dihydrogène qui se forment perturbent le dépôt de cette couche en empêchant les parties corrodées d'être entièrement recouvertes (Song, 2011). Cependant à des pH proches de 10,6, les solutions deviennent saturées de Brucite et le film présente des propriétés protectrices (Ghali, et al., 2004). Le film de passivation qui se forme sur le métal pur en milieu aqueux est schématisé par la **Figure II.21** (Nordlien, et al., 1997).

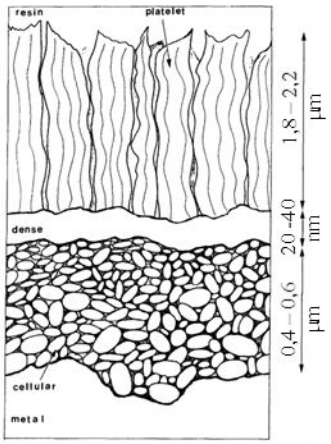


Figure II.21 : morphologie des couches du film de passivation formé sur le magnésium pur (99,9% Mg – 40 ppm Al – 30 ppm Si – 20 ppm Fe) après 48 heures d'immersion dans l'eau distillée (Nordlien, et al., 1997)

Cette schématisation est effectuée sur la base d'observations au microscope électronique en transmission (MET) sur un échantillon de magnésium pur immergé dans de l'eau distillée pendant 48 heures. La couche de produits de corrosion est formée de :

- Une couche barrière fine mais pouvant être suffisamment compacte et isolante, de structure amorphe (MgO),
- Une couche cristallisée qui permet d'améliorer la tenue à la corrosion du métal au contact avec l'électrolyte ($Mg(OH)_2$.

La troisième couche poreuse, de structure alvéolaire à la surface du métal, représentée sur le schéma, est expliquée par un artefact de l'irradiation de l'échantillon.

La morphologie d'attaque en corrosion agressive est cependant différente comme le montre la **Figure II.22**.

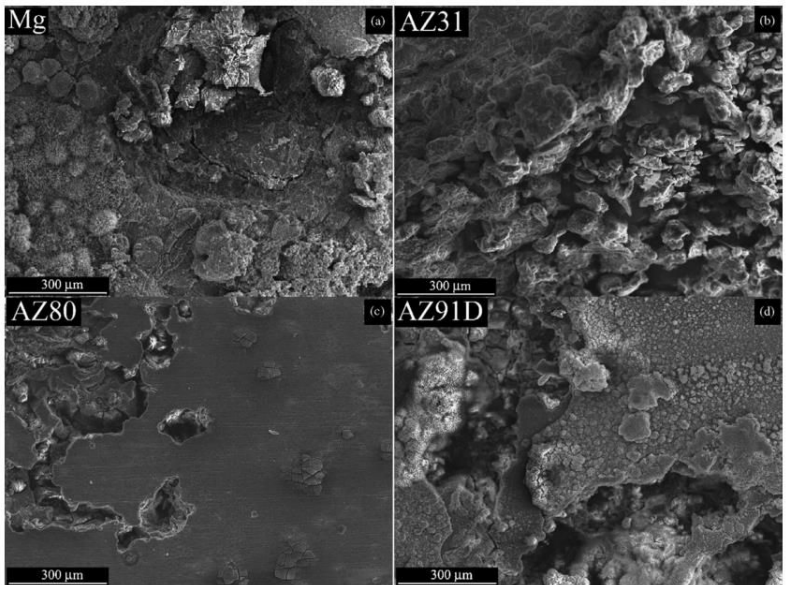


Figure II.22 : Images MEB d'échantillons de magnésium pur et d'alliages de magnésium immergés pendant 28 jours dans une solution de NaCl à 3,5 % massique - (a) Magnésium pur (b) alliage de magnésium AZ31 (3,1% Al – 0,73% Zn – 0.25% Mn) (b) alliage de magnésium AZ80 (8,2% Al – 0,46% Zn – 0.13% Mn) (b) alliage de magnésium AZ91D (8,8 % Al – 0,68 % Zn – 0.30¨% Mn) (Pardo, et al., 2008)

Cette figure compare la morphologie d'attaque d'un échantillon de magnésium pur et d'échantillons d'alliage de magnésium immergés dans une solution agressive de chlorure de sodium pendant 28 jours. Ces images MEB montrent en surface le creusement de différents échantillons de Mg et la précipitation de produits de corrosion de plusieurs dizaines de µm d'épaisseur. Les produits de corrosion présentent une microstructure poreuse dans les échantillons.

Une façon de juger de la protection offerte par les produits de corrosion est de déterminer le rapport de volumes molaires entre un métal et son oxyde, connu sous le nom du rapport de Pilling-Bedworth (Pilling & Bedworth, 1923) et défini par l'équation suivante :

$$R_{PB} = \frac{M_{oxyde} \times \rho_{métal}}{n \times M_{métal} \times \rho_{oxyde}} \qquad \text{Équation II.15}$$

Avec
- M_{oxyde} la masse molaire de l'oxyde [kg.mol^{-1}]
- $\rho_{métal}$ la masse volumique du métal [kg.m^{-3}]
- $M_{métal}$ la masse molaire du métal [kg.mol^{-1}]
- ρ_{oxyde} la masse volumique de l'oxyde [kg.m^{-3}]
- n le nombre d'atomes du métal dans une molécule d'oxyde

En théorie, la valeur de ce rapport doit être comprise entre 1 et 2 pour que le film d'oxyde soit résistant. Pour une valeur inférieure à 1, le film ne présente pas de protection puisqu'il est de faible épaisseur. Pour une valeur supérieure à 2, il ne présente pas de protection également puisqu'il est trop défectueux.

Pour les oxydes principaux du magnésium, les valeurs suivantes sont calculées (Birss, et al., 2004) :

$$R_{PB}\left(\frac{MgO}{Mg}\right) = 0{,}81 \qquad R_{PB}\left(\frac{Mg(OH)_2}{Mg}\right) = 1{,}77$$

Ces valeurs montrent que le film de Brucite peut protéger le métal contre la corrosion comme l'indique le rapport $R_{PB} > 1$. Néanmoins, cette valeur indique que la Brucite fromée à l'interface entre le métal et le liant hydraulique occupe plus de place que le métal qu'il remplace. Cette expansion est à l'origine de la génération de contraintes dans le liant (dans l'hypothèse où il n'y a pas migration de Mg oxydé).

d) Paramètres influents sur la cinétique de corrosion du magnésium

La vitesse de corrosion est contrôlée par la composition de l'électrolyte support et sa température. Cette vitesse peut être exprimée en termes de densité de courant d'échange de la réaction, J, dans le cas des réactions électrochimiques d'oxydo-réduction qui mettent en jeu un transfert de charges, selon l'**Équation II.16** :

$$J = zFv \qquad \text{Équation II.16}$$

Avec
- J la densité de courant de transfert de charges [A.m^{-2}]
- z la valence du métal [-]
- F la constante de Faraday [96500 C.mol^{-1}]
- v la vitesse de réaction [mol.s^{-1}.m^{-2}]

Ainsi, un suivi de la cinétique de corrosion est possible à partir du suivi de cette densité de courant.

II.2.2.i.d.1 Effet de la température en solutions aqueuses

Ce facteur est à considérer pour le choix de la matrice d'immobilisation des déchets magnésiens. En effet, un dégagement de chaleur accompagne les réactions d'hydratation des liants hydrauliques. Sa valeur est loin d'être négligeable dans le cas des mortiers à base de ciment ordinaire, mais plus faible pour les formulations choisies dans ce projet.

Bien que généralement l'augmentation de la température entraîne une diminution de la résistance à la corrosion du magnésium (Shetty, et al., 2015), ceci n'est pas vrai pour tous les alliages, ni pour tous les électrolytes (Ghali, et al., 2004) (Song & Atrens, 1999). La corrosion du magnésium pur dans de l'eau distillée montre une augmentation avec la température surtout au-delà des 100°C. Le métal pouvant développer une couche suffisamment protectrice dans l'eau distillée à température ambiante, atteint une vitesse de corrosion de 25 $mm.an^{-1}$ dans l'eau à 100°C. Certains alliages présentent la même tendance à cette température (ZK60A), tandis que l'attaque d'autres alliages ne commence à être importante qu'à partir d'une température de 150 °C (les alliages AZ) (Ghali, et al., 2004).

L'augmentation de la corrosion est encore plus poussée dans le cas des alliages ternaires. Ces derniers contiennent suffisamment d'impuretés. A haute température, la présence de ces impuretés conduit à une forme locale de corrosion galvanique (Song & Atrens, 2003).

II.2.2.i.d.1 Effet des ions en solution

Le classement suivant des électrolytes selon le comportement anodique du magnésium pur est possible (Gulbrandsen, 1992) :

- agents piqûrants forts : les chlorures, bromures et perchlorates ;
- stimulateurs de corrosion modérés : les sulfates, les ions acétates et nitrates qui conduisent à une rupture localisée de la couche passive ;
- agents passivants modérés : les ions hydroxydes, carbonates, borates et phosphates ;
- agents passivants forts : les silicates, fluorures et les chromates ou bichromates.

Quelques-uns des ions qui accélèrent ou ralentissent la cinétique de corrosion, en réagissant au niveau du film d'oxydes déposé sur le magnésium, sont exposés dans cette partie.

Les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-), carbonates (CO_3^{2-}) et chlorures (Cl^-) semblent avoir un effet négatif sur la corrosion du métal. Les hydrogénocarbonates accélèrent la dissolution du film d'oxydes de départ en favorisant la formation de sels solubles avec les ions Mg^{2+} tandis que les carbonates entraînent la formation de complexes avec ces mêmes ions (Gulbrandsen, 1992). Ces derniers peuvent également s'incorporer au film de surface en conditions atmosphériques (Baril & Peber, 2001) (Lindstrom, et al., 2004).

Quant à l'effet des ions chlorures, celle-ci a été étudiée dans plusieurs travaux (Blanchet, et al., 1962) (Song, et al., 1997) (Zhao, et al., 2008). Il a été montré que ces ions augmentent la cinétique de corrosion du magnésium aussi bien à pH acide, qu'à pH neutre et basique. En effet, les chlorures raccourcissent la période d'incubation et déstabilisent le film de surface en initiant sa rupture à un potentiel plus négatif.

Les ions silicates (SiO_3^{2-}), hydroxydes (OH^-) et fluorures (F^-) ont plutôt un effet d'inhibiteurs de corrosion lorsqu'ils sont adsorbés à la surface du magnésium (Song, et al., 1997) (Gao, et al., 2011)

(Gulbrandsen, et al., 1993). L'activité du film de surface diminue avec l'augmentation de la quantité d'hydroxydes en solution. La diminution de la corrosion du métal en présence des silicates peut être expliquée par la formation d'une couche de silicate protectrice à la surface. Les ions fluorures, à leur tour, réagissent avec le magnésium en milieu alcalin ou neutre pour former un film compact protecteur.

Les ions sulfates (SO_4^{2-}) ont un double effet sur la corrosion du magnésium. Bien que leur présence soit bénéfique dans des solutions contenant des chlorures (Song, et al., 1997), ils peuvent jouer un rôle stimulateur dans la corrosion des alliages de ce métal. Une augmentation de la cinétique de corrosion avec l'augmentation de la concentration en ions sulfates a été démontrée dans plusieurs études (Baril & Peber, 2001) (Shetty, et al., 2015).

II.2.2.i.d.2 Effet du pH de la solution

L'effet du pH de l'électrolyte peut être expliqué par les mécanismes de dissolution et précipitation de la couche de $Mg(OH)_2$. A des pH supérieurs à 10,5, cette couche est suffisamment stable et peut protéger le magnésium. Une augmentation de la passivité du magnésium pur et de ses alliages avec l'augmentation du pH est donc observée (Ghali, et al., 2004). Cependant, dans les solutions à pH acides, la concentration en ions hydroxydes est trop faible. La précipitation de $Mg(OH)_2$ n'est donc pas possible et le film protecteur initial est détruit. Ces solutions corrodent notablement le magnésium et ses alliages.

De plus, l'effet des ions discuté dans la partie II.2.2.i.d.1 dépend fortement du pH de la solution dans laquelle les réactions de corrosion se produisent et donc de la concentration en ions hydroxydes.

Une diminution de l'effet des ions chlorures (Altun & Sen, 2004) (Ambat, et al., 2000) (Zhao, et al., 2008) sur la corrosion des alliages de magnésium est observée avec l'augmentation du pH. Cette diminution est plus ou moins importante selon la concentration des ions chlorures en solution comme le montre la **Figure II.23.**

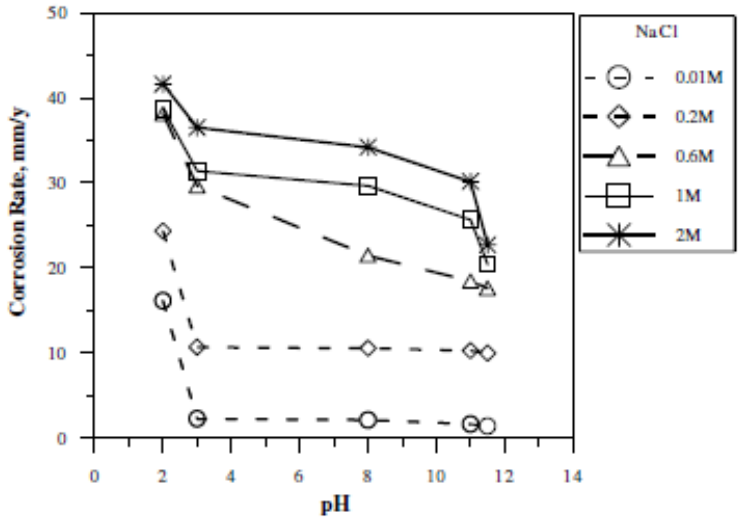


Figure II.23 : Variation de la vitesse de corrosion d'un alliage de magnésium AZ63 (5,65 % Al – 2,7 % Zn – 0,12 % Si – 0,11 % Mn) en fonction de la concentration de l'électrolyte en ions chlorures et de son pH (Altun & Sen, 2004)

Cette étude effectuée sur un alliage de magnésium (AZ63 : 5,65 % Al – 2,7 % Zn – 0,12 % Si – 0,11 % Mn) montre que l'effet bénéfique de l'augmentation du pH dans le domaine basique est plus prononcé pour des concentrations plus importantes en chlorures (Altun & Sen, 2004).

Une étude concernant le comportement de l'alliage MAGNOX AL80 (99% Mg – 0,8% Al) utilisé dans les réacteurs nucléaires en Angleterre vient confirmer cet effet de l'augmentation du pH (Burrows, et al., 2005). Les résultats indiquent une concentration minimale d'ions chlorures requise pour amorcer la corrosion par piqûres de l'alliage qui augmente de 20 $g.m^{-3}$ à un pH de 11,7 à 10 000 $g.m^{-3}$ à un pH de 13.

Un effet identique existe en ce qui concerne l'effet des ions sulfates (Shetty, et al., 2015). Les courbes de la **Figure II.24** montrent que pour l'alliage de magnésium GA9 (8,3 % Al – 0,6 % Zn – 0,35% Mn), l'augmentation du pH se traduit par une augmentation du potentiel de corrosion (potentiel de corrosion plus noble) et une diminution du courant de corrosion.

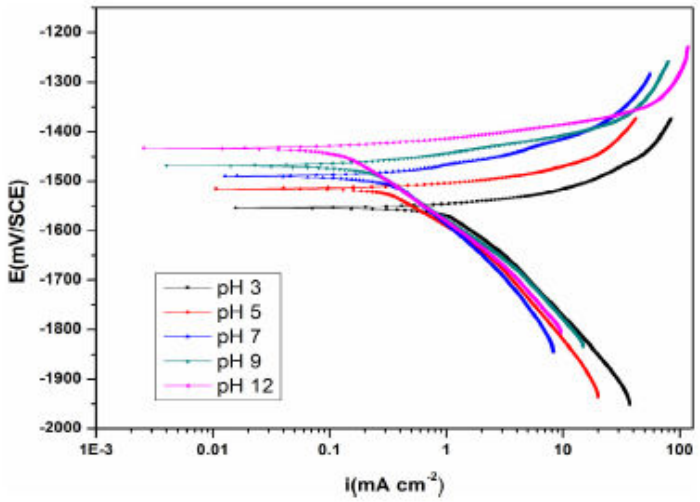


Figure II.24 : Courbes de polarisation potentiodynamique d'un alliage de magnésium GA9 (8,3 % Al – 0,6 % Zn – 0,35% Mn) dans une solution 2M Na_2SO_4 en fonction du pH de l'électrolyte (Shetty, et al., 2015)

ii. Corrosion galvanique du magnésium et de ses alliages

Les différents types de corrosion du magnésium ont fait l'objet de plusieurs travaux (Zeng, et al., 2006) (Ghali, et al., 2004) (Song & Atrens, 1999).

Dans le cadre de cette étude, deux types de corrosion sont concernés : la corrosion généralisée du magnésium et la corrosion galvanique lorsqu'il est en contact avec le graphite. La corrosion d'un métal est dite généralisée (ou uniforme) lorsqu'une réaction d'oxydo-réduction se produit en solution aqueuse uniformément sur toute sa surface et conduit à sa dégradation. La corrosion galvanique provient du couplage électrique entre deux métaux entraînant une augmentation de la cinétique de corrosion du métal le moins noble par rapport à sa cinétique de corrosion généralisée. Cette corrosion est donc plus agressive et plus conséquente.

Dans cette partie, des généralités sur la corrosion galvanique sont présentées avant de passer à une revue bibliographique de l'étude de la corrosion du magnésium dans des conditions de couplage galvanique puis au cas particulier du couplage externe avec le graphite.

a) Mécanismes généraux

Lorsque deux métaux sont en contact dans une solution, un courant électronique passe entre les deux, résultant du court-circuit créé contact électrique. Il est possible de prédire la réaction qui peut avoir lieu en classant les couples Red/Ox suivant la valeur des potentiels normaux standards (ou potentiels d'équilibre), déterminés par rapport à une même électrode de référence (généralement

l'électrode normale à hydrogène) : le métal ayant la valeur la moins élevée est celui qui subit l'oxydation. On parle alors de corrosion galvanique qui se traduit par un accroissement de la corrosion du métal le moins noble et une suppression de la corrosion de l'autre métal.

Les métaux en couplage adoptent un même potentiel libre, dit de corrosion (potentiel de couplage galvanique). La valeur de ce dernier sera comprise entre celles des potentiels d'équilibre des deux métaux non couplés en solution. Ceci se traduit par une augmentation du potentiel de corrosion du métal le plus réducteur et par la suite à l'augmentation de la cinétique de la réaction anodique. Un courant de corrosion supplémentaire vient donc s'ajouter au courant de corrosion généralisée. Les réactions de corrosion restent inchangées (Bakkar & Neubert, 2009).

La probabilité d'un couplage galvanique est d'autant plus important que les potentiels libres des deux métaux dans l'électrolyte siège des réactions d'oxydo-réduction sont éloignés. D'autres facteurs ont également leur effet sur l'intensité du couplage galvanique (Smart & Blackwood, 1998) :

- les cinétiques de formation et de dissolution des films de surface passifs,
- le rapport de surface entre les métaux couplés,
- la conductivité électrique de l'électrolyte dans lequel se produisent les réactions.

b) Couplage galvanique du magnésium

Le magnésium présente un potentiel d'équilibre de -2,37 V/ENH. Cette valeur très négative le rend particulièrement susceptible de subir les effets de la corrosion galvanique à l'issue d'un couplage avec d'autres éléments. Plusieurs travaux dans la littérature se sont intéressés à l'étude de ce type de corrosion (Li, et al., 2016). L'échelle de la **Figure II.25**, reproduite à partir des données bibliographiques (Song & Atrens, 1999) (Choo, et al., 2008) (Lide, 2004), montre que la plupart des métaux peuvent constituer des cathodes pour le magnésium entraînant ainsi sa corrosion galvanique.

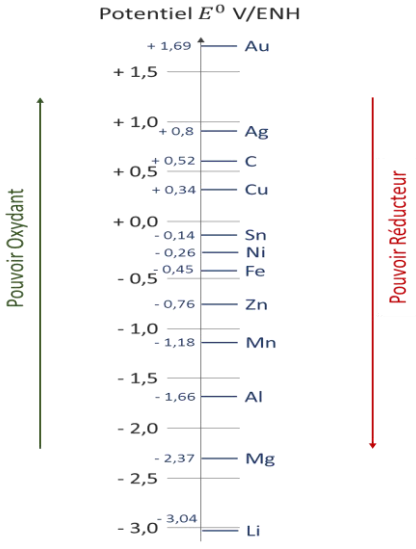


Figure II.25 : Classement des potentiels normaux standards par rapport à une électrode normale à hydrogène de différents métaux à 25 °C

Le couplage galvanique provient soit d'un contact électrique direct entre deux électrodes (couplage galvanique externe) soit de la présence d'impuretés (phases secondaires) dans les alliages de magnésium (couplage galvanique interne). Les éléments Fe, Ni, Cu, Pb et Si couramment présents

dans les alliages commerciaux du magnésium peuvent provoquer ce type de corrosion (Ghali, et al., 2004).

Le couplage galvanique externe de l'alliage commercial de magnésium le plus utilisé (AZ91D : 8,3-9,7% Al – 0,35-1,0% Zn – 0,15-0,5% Mn) avec l'aluminium, l'acier et le zinc a été étudié en conditions de brouillard salin, avec une solution de NaCl à 5% (Song, et al., 2004). Le classement des métaux suivant l'intensité croissante de corrosion galvanique est possible d'après les résultats expérimentaux : Al, puis Zn et enfin l'acier. La **Figure II.26** traduit aussi l'effet du rapport de surface sur ce type de corrosion.

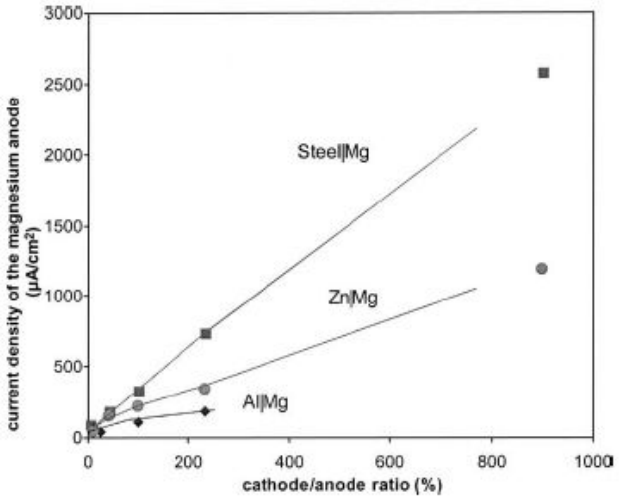


Figure II.26 : Effet du couplage galvanique d'un alliage de magnésium (AZ91D : 8,3-9,7% Al – 0,35-1,0% Zn – 0,15-0,5% Mn) avec de l'acier, du zinc et de l'aluminium et l'influence du rapport de surface entre les électrodes sur l'intensité du courant de corrosion dans un brouillard salin à 5% de NaCl (Song, et al., 2004).

Une diminution de la résistance à la corrosion est ainsi observée avec l'augmentation du rapport de surface entre la cathode et l'anode. La relation de dépendance varie avec la nature des électrodes entrant en jeu et de l'électrolyte siège des réactions.

c) Couplage avec le graphite

Le couplage du magnésium avec le graphite a été considéré dans plusieurs travaux dans le cadre du développement de matériaux composites avec des propriétés mécaniques améliorées (Trzaskoma, 1986) (Hall, 1987) (Raja, et al., 2010) (Turhan, et al., 2011) (Pan, et al., 2015). Ce type de matériau présente un grand intérêt de nos jours grâce aux bonnes propriétés mécaniques, au faible coefficient d'expansion thermique et un rapport résistance/densité élevé. Néanmoins, la problématique de corrosion galvanique provenant du couplage entre les deux éléments s'est rapidement présentée.

Une incorporation de 0,1% massique de nanotubes de graphite a été suffisante pour tripler le courant de corrosion du magnésium pur dans une solution à 3,5% massique de NaCl (Turhan, et al., 2011). La composition de l'alliage de magnésium utilisé a un effet important. Il a été montré par exemple que les alliages de magnésium incorporant du lithium présentent une attaque plus importante que ceux incorporant de l'aluminium, dans la même solution (Pan, et al., 2015). Cette attaque augmente avec l'augmentation du taux d'incorporation du lithium comme le montre la **Figure II.27**.

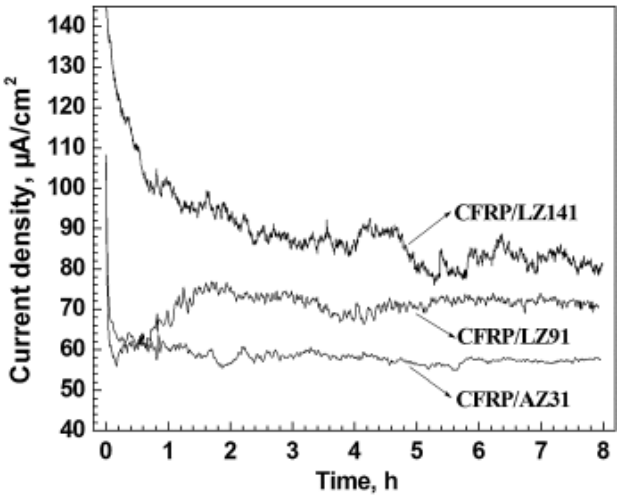


Figure II.27 : Effet de la composition de l'alliage de magnésium sur l'intensité de la corrosion galvanique en présence du graphite à un rapport de surface 1 : 1dans une solution à 3,5% massique de NaCl (AZ31 : 2,7 % Al – 1,1 % Zn ; LZ91 : 9,2 % Li – 1,2 % Zn ; LZ141 : 13,8% Li – 1,1% Zn) (Pan, et al., 2015).

L'effet du rapport de surface entre les électrodes de magnésium et de graphite a été également étudié (Trzaskoma, 1986). Une dépendance linéaire est observée dans une solution de NaCl à 1000 ppm. Les électrodes utilisées sont un disque d'alliage de magnésium (AZ31B : 2,5-3,5% Al – 0,7-1,3% Zn ; 0,05% Si – 0.02% Mn) d'une surface de 1 cm² exposée à l'électrolyte et des fils de graphite de longueurs différentes. Les suivis de courant de corrosion sont reproduits dans la **Figure II.28**. Le courant de couplage galvanique augmente avec l'accroissement de la surface de graphite.

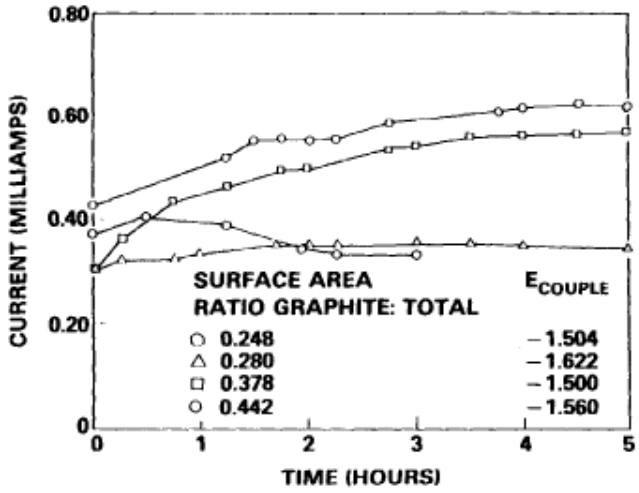


Figure II.28 : Effet du rapport de surface entre les électrodes sur la corrosion galvanique magnésium/graphite dans une solution à 1000 ppm de NaCl (AZ31B : 2,5-3,5% Al – 0,7-1,3% Zn ; 0,05% Si – 0.02% Mn) (Trzaskoma, 1986).

Bakkar et Neubert ont étudié la corrosion galvanique d'un alliage de magnésium renforcé par des fibres de carbone (Bakkar & Neubert, 2009). La **Figure II.29** montre que les courants de corrosion des alliages AS41 (4,3 % Al - 0,9 %Si) et AS41(0,5Ca) (4,3 % Al - 0,9 %Si - 0,38% Ca) sont plus importants en présence de fibres de carbone. Les expériences sont conduites à une température de 25°C dans une solution alcaline (pH=12) à 100 ppm de NaCl. L'addition de Ca s'incorpore au film de surface et le rend plus stable, augmentant par la suite la résistance à la corrosion.

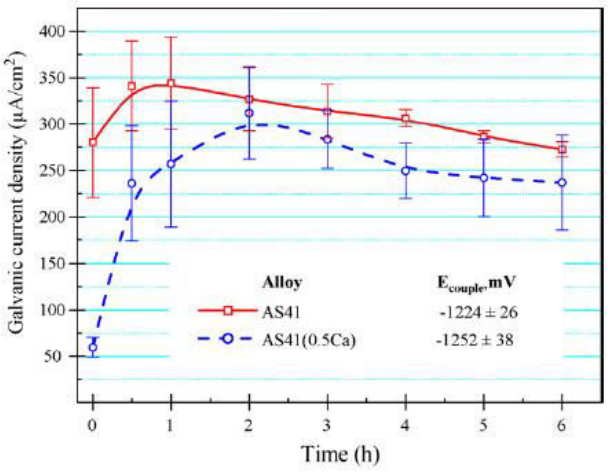


Figure II.29 : Densité de courant de corrosion galvanique du couplage Mg / Carbone (AS41 : 4,3 % Al - 0,9 %Si ; AS41 (0,5Ca) : 4,3 % Al - 0,9 %Si - 0,38% Ca) dans une solution à 100 ppm de NaCl et pH 12 (Bakkar & Neubert, 2009)

iii. Corrosion dans les liants hydrauliques

La corrosion du magnésium dans des liants hydrauliques n'a pratiquement été considérée que dans le cadre de la cimentation de déchets provenant du retraitement des combustibles de réacteurs nucléaires en France et au Royaume-Uni. Une seule étude proposant l'utilisation d'un alliage de magnésium pour la protection cathodique de l'acier dans le béton armé peut être référencée (Parthiban, et al., 2008).

Dans un premier temps, les équipes de « Sellafield » ont commencé à étudier les caractéristiques de la corrosion des déchets d'alliages de Magnésium dans différentes matrices cimentaires. Leurs études ont souligné l'avantage de l'utilisation de formulations de ciment ordinaire Portland à fortes substitutions en cendres volantes et laitier de haut-fourneau (Fairhall & Palmer, 1992). L'alliage de magnésium concerné est un alliage à l'aluminium à plus de 99% de magnésium (alliage Magnox AL80 (%mass.): Al 0,80; Zn 0,005; Si 0,008; Cu 0,005; Mn 0,005; Fe 0,003; Sn 0,005; Ni 0,002; Ca 0,005; Pb 0,005; Be 0,005).

A l'issue des données expérimentales collectées dans les matrices de ciments aux laitiers, un modèle numérique (SMOGG) décrivant les différentes phases de corrosion du métal a été proposé (Hoch, et al., 2010). Trois étapes de la corrosion du magnésium dans le liant hydraulique ont été distinguées. Une première étape, caractérisée par une cinétique de corrosion importante, est due à la présence d'une grande quantité d'eau libre dans le matériau cimentaire et à l'élévation de température accompagnant son hydratation. La deuxième étape correspond à une diminution de cette cinétique de corrosion suite à la formation d'un film de surface, la diminution de la température du matériau et l'abaissement de la disponibilité en eau. Ensuite, la dernière étape, correspond au comportement à long terme de la corrosion. Elle est caractérisée par une lente évolution, traduisant une très faible cinétique de réaction.

Le couplage galvanique de cet alliage de magnésium avec d'autres métaux au sein des matrices cimentaires a été également étudié dans le cadre du traitement des déchets du Royaume Unis. Un rapport détaille la problématique de corrosion galvanique qui peut être rencontrée dans les colis de stockage et présente des résultats obtenus pour un enrobage dans une matrice 3 :1 PFA/OPC (substitution à 75% du ciment ordinaire par des cendres volantes) (Smart & Blackwood, 1998). Dans

le cadre de cette étude expérimentale, la cinétique de corrosion en couplage galvanique de l'alliage magnox avec différents métaux au sein de ce liant hydraulique est déterminée. Des surfaces égales d'électrodes sont utilisées. Le suivi de courant de couplage indique une vitesse de corrosion de 38 $\mu m.an^{-1}$ dans le cas d'un couplage avec un acier inoxydable (304L stainless steel), 55 $\mu m.an^{-1}$ avec un acier au carbone (Carbon steel) à 30°C au bout de quatre mois. Ces valeurs augmentent significativement pour atteindre 440 et 400 $\mu m.an^{-1}$ respectivement à une température de 80°C.

Quelques publications rapportent des études menées dans le cadre du traitement des déchets magnésiens provenant des réacteurs nucléaires UNGG en France. Parmi ces travaux, une étude porte sur le couplage d'un alliage de Mg-Zr (0,5%mass. Zr) avec de l'acier dans différents liants hydrauliques (Rooses, 2013). Elle a permis de mettre en évidence la présence de la réaction de production d'hydrogène anodique (AHE Anodic Hydrogen Evolution, dans le processus NDE) lors de la corrosion galvanique du magnésium dans un liant hydraulique à base de clinker. En effet, des coupes transversales d'un échantillon contenant une pastille de Mg-Zr couplée avec de l'acier (rapport de surface cathodique/anodique de 0,1) a montré plusieurs dégagements d'hydrogène. Des cavités ont été découvertes dans ces coupes transversales soulignant la réaction cathodique (autour de l'acier) et la réaction anodique de production d'hydrogène (au niveau de l'alliage Mg). Ceci est clairement visible sur la **Figure II.30.**

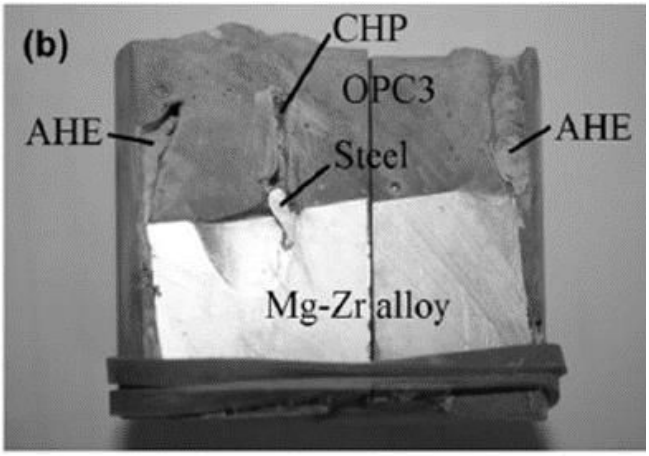


Figure II.30 : Test de dégagement d'hydrogène sur ciment Portland OPC3 avec un rapport de surface entre la cathode et l'anode de 0,1 (AHE pour production dl'hydrogène anodique et CHP pour production cathodique d'hydrogène) (Rooses, 2013)

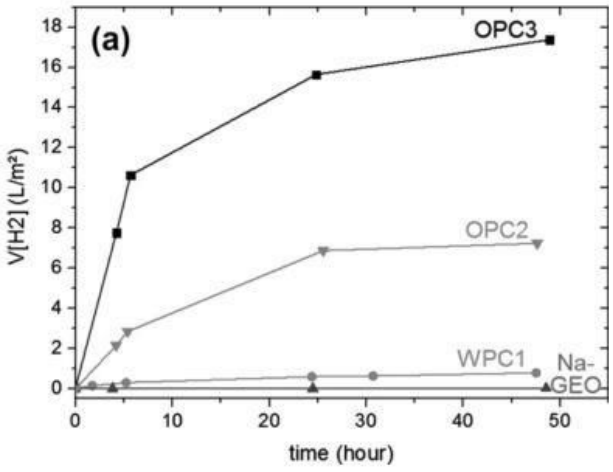


Figure II.31 : Effet du couplage galvanique entre un alliage de Mg et de l'acier dans plusieurs liants hydrauliques – WP1 (ciment blanc ordinaire à faible teneur en oxydes de fer), OPC2 et OPC3 (ciments ordinaires de deux usines différentes et Na-Geo (géopolymère à base de sodium) (Rooses, 2013)

Quatre formulations différentes sont étudiées dont trois pâtes de ciment Portland ordinaire et une pâte de géopolymère. La **Figure II.31** montre les différents volumes d'hydrogène collectés suite à la corrosion galvanique et montre que la matrice de géopolymère (métakaolin activé à la soude) est la meilleure parmi les solutions étudiées.

II.2.3 Caractérisation de l'effet de la corrosion dans les liants hydrauliques

La couche de produits de corrosion formée présente généralement des propriétés mécaniques différentes de celles du métal initial ce qui peut engendrer des forces de traction dans la matrice. En effet, les produits de corrosion néoformés remplissent dans un premier temps les pores et les vides situés à l'interface métal/liant hydraulique puis commencent à générer des contraintes essentiellement radiales sur le liant. Ces contraintes dépendent des facteurs suivants :

- La cinétique de corrosion du métal et par suite de croissance des couches de produits de corrosion,
- La nature et les propriétés physico-chimiques (densité),
- Les propriétés mécaniques (dureté) de ces produits,
- L'état de confinement de ces produits dans la porosité du matériau.

Différentes études se sont intéressées à la détermination des propriétés mécaniques des produits de corrosion de l'acier dans le béton armé. Classiquement, les produits de corrosion sont modélisés comme étant essentiellement composés d'eau avec un module de compressibilité égal à 2 GPa et un coefficient de Poisson de 0,49 (un module de Young donc faible proche de zéro) (Molina, 1993). Cependant, des valeurs de modules d'élasticité correspondants aux phases cristallines constituants les produits de corrosion figurent dans la littérature (Neindre, 1991) (Samsonov, 1973). Néanmoins, une simulation utilisant ces valeurs n'est pas réaliste. Il est plus convenable d'utiliser des valeurs de propriétés mécaniques comprises entre celles de l'eau et celles des cristaux d'oxydes suivant la combinaison des produits de corrosion présents, leur porosité et leur niveau de cristallisation. Il fut donc nécessaire de recourir à des valeurs déterminées expérimentalement.

Récemment, trois méthodes de caractérisation utilisées dans la littérature pour déterminer le module de Young des oxydes peuvent être retenues et sont présentées ci-dessous.

La première utilise le contact élastique d'Hertz (théorie applicables aux sols, en supposant un contact sphérique entre les grains et un frottement nul) pour interpréter des essais œdométriques sur des échantillons réduits en poudre (pour avoir l'état granulaire). Les cellules de confinement sont schématisées dans la **Figure II.32**.

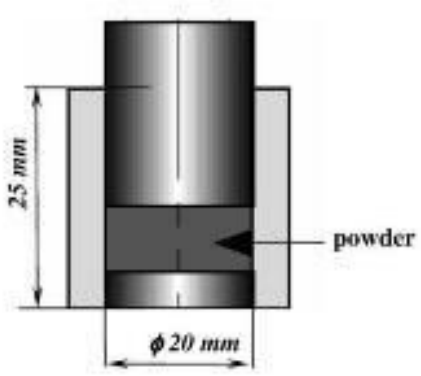


Figure II.32 : Schéma d'un œdomètre permettant de simuler l'état de confinement des produits de corrosion dans le liant hydraulique (Ouglova, 2006)

Cette approche est utilisée pour déterminer le module de Young de produits de corrosion formés au laboratoire (Ouglova, 2006). En effet, en effectuant un test œdométrique sur ces produits réduits en poudre, un comportement élastique non linéaire similaire à celui du contact entre grains régit par la

théorie de Hertz est détecté. En appliquant celle théorie et en considérant un coefficient de Poisson compris entre 0 et 0,2, il est possible de calculer la valeur du module de Young des produits.

La deuxième technique se base sur des essais de corrélation d'images (Caré, et al., 2008). Les déplacements à la surface supérieure d'un échantillon cylindrique de mortier contenant au centre une armature en acier soumise à un courant électrique sont suivis par analyse d'images. Le dispositif expérimental correspondant est schématisé dans la **Figure II.33**.

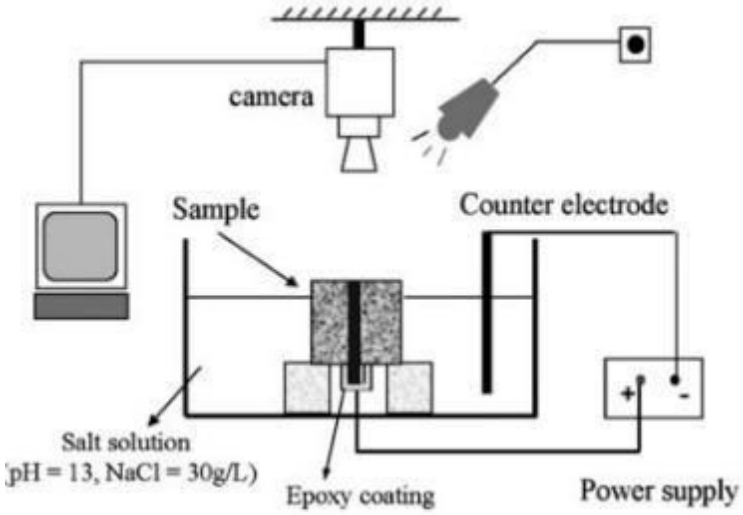


Figure II.33 : Schéma du montage utilisé pour déterminer le coefficient d'expansion des produits de corrosion par corrélation d'images (Caré, et al., 2008)

Le post-traitement à l'aide des logiciels de corrélation d'images, tel que le logiciel Corelli développé au LMT[1] qui a été utilisé dans cette étude, permet de calculer les champs de déformations causées par la corrosion de l'armature sur la surface. Ceci permet de déterminer un coefficient d'expansion des couches de corrosion et de calibrer par la suite le module de Young correspondant des produits de corrosion par modélisation numérique (analyse inverse).

Ces méthodes peuvent manquer de précision puisque dans le premier cas l'état de confinement des produits de corrosion est modifié et dans le deuxième plusieurs hypothèses doivent être avancées par rapport aux variations dimensionnelles des éprouvettes en béton.

La dernière méthode est celle de l'indentation. Elle consiste à presser un objet de grande dureté et de géométrie connue contre la surface du matériau à étudier. Les cycles de charge/décharge appliqués sont caractérisés par une courbe force/pénétration. L'analyse de la phase de décharge donne la surface de contact projetée entre l'indenteur et le matériau sous charge maximale. Il est alors possible de déterminer la dureté et le module de Young du matériau étudié.

En effet, la dureté H est définie par le rapport de la force maximale appliquée $F_{z\,max}$ sur l'aire de l'empreinte résiduelle laissée dans le matériau après le retrait de l'indenteur :

$$H = \frac{F_{z\,max}}{A_p(h_{c\,max})} \qquad \text{Équation II.17}$$

[1] Corelli-Q4 : logiciel de corrélation d'images numériques développé au LMT (Laboratoire de Mécanique et de Technologie)

Avec $A_p(h_{c\,max})$ aire de contact à profondeur et charge maximales.

Le calcul du module d'élasticité du matériau est aussi possible en passant par le calcul de la rigidité du couple échantillon/indenteur (Marcus & Florian, 2005).

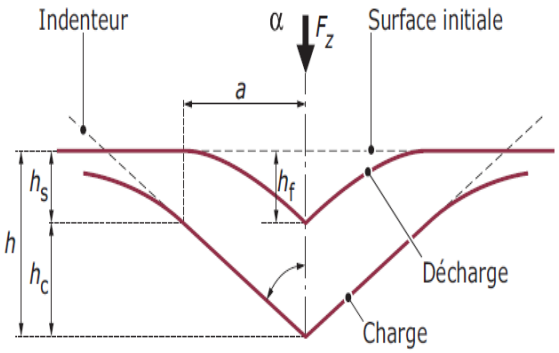


Figure II.34 Schéma explicatif de la charge/décharge lors d'un essai de nano-indentation (Maciejak & Aubert, 2007)

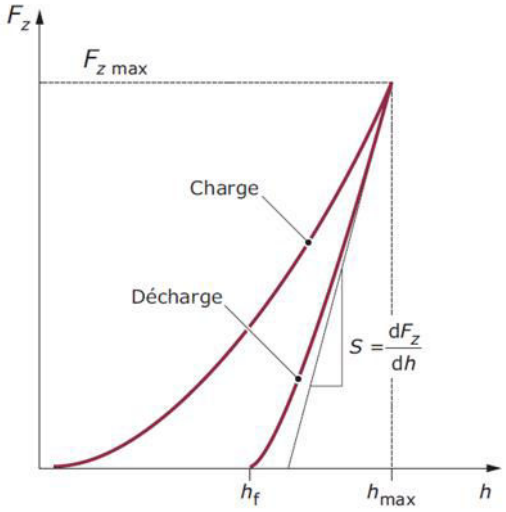


Figure II.35: Courbe caractéristique de charge décharge en fonction du déplacement (Maciejak & Aubert, 2007)

La macro-indentation implique une charge appliquée supérieure à 10 N, pour la micro-indentation elle est comprise entre 0,1 et 10 N et pour la nano-indentation elle est inférieure au Newton.

En nano-indentation, la mesure continue de la charge et du déplacement a remplacé la mesure optique de l'empreinte résiduelle après le retrait de l'indenteur de la macro et micro-indentation. Cette technique permet de mesurer les propriétés mécaniques de couches minces en particulier leur dureté et leur module d'élasticité réduit.

L'appareillage de nano-indentation doit couvrir une gamme de forces allant du µN à quelques centaines de mN avec une précision de l'ordre du µN et une gamme de profondeurs de pénétration de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre avec une résolution inférieure au nanomètre. Le choix du type de l'indenteur dépend de l'utilisation désirée (Maciejak & Aubert, 2007).

Cette technique a été utilisée dans la littérature (Šavija, et al., 2015) pour l'évaluation des propriétés mécaniques des produits de corrosion de l'acier dans un échantillon de béton armé. Elle a permis d'évaluer le module d'élasticité des couches de produits de corrosion et a montré que la valeur de ce dernier est fortement dépendante de l'état de confinement des produits de corrosion dans l'échantillon cimentaire. Les empreintes laissées sur l'échantillon testé par une pointe de Berkovich en diamant sont représentées sur la **Figure II.36.**

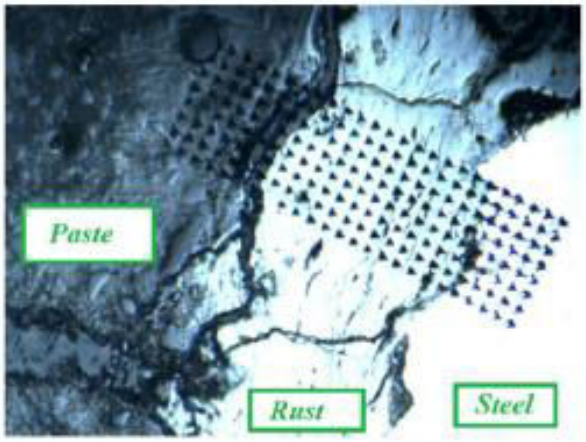


Figure II.36 : Empreinte de l'indenteur laissée sur des produits de corrosion d'armatures en acier dans du béton armé (Šavija, et al., 2015)

II.2.4 Synthèse générale

La synthèse bibliographique sur le comportement électrochimique du magnésium et de ses alliages a permis de présenter les réactions d'oxydo-réduction pouvant mener à leur corrosion en solution basique et les facteurs influents la cinétique de corrosion et la nature des produits de corrosion formés.

A la vue du diagramme de Pourbaix superposant les diagrammes équilibre potentiel-pH du magnésium et de l'eau, ce métal est thermodynamiquement instable en solution. Cependant, il présente une zone de passivation dans le domaine de pH de la solution interstitielle des liants hydrauliques (pH>10,5). Dans cette zone, le dépôt d'une couche de Brucite relativement protectrice peut constituer une barrière limitant la diffusion de la solution aqueuse à la surface de l'alliage et diminuant par suite sa cinétique de dissolution et de croissance des produits de corrosion.

Cependant, ces données restent théoriques et ne prennent pas en compte l'effet de la composition de la solution ni celui des éléments d'alliage de magnésium. En regardant l'effet des ions pouvant être présents dans la solution interstitielle des liants hydrauliques, les ions silicates et les ions hydroxydes semblent avoir un effet inhibiteur. Les premiers forment une couche de silicate protectrice à la surface du métal alors que les seconds renforcent la stabilité du film de surface de Brucite à caractère protecteur. Quant à l'effet des ions sulfates, celui-ci dépend de la composition de l'électrolyte.

Néanmoins, la réaction d'oxydation du magnésium en solution est toujours en discussion. En effet, la réaction classiquement connue faisant intervenir l'échange de deux électrons est discutable à la vue de quelques observations expérimentales dans des électrolytes agressifs. En effet, un volume plus important d'hydrogène, que celui calculé à partir du suivi de courant de corrosion (faisant intervenir un transfert de charge de 2 électrons), est mesuré. Ce phénomène, dit NDE, peut être expliqué par la dissolution du magnésium en deux étapes : une première électrochimique (transfert de charge d'un électron) à laquelle les calculs classiques peuvent être appliqués) et une deuxième purement chimique (deuxième oxydation dans l'eau dégageant de l'hydrogène) ne faisant pas intervenir de transfert de charge.

D'autre part, la corrosion galvanique est un type de corrosion courant du magnésium et de ses alliages. En effet, du fait du potentiel d'équilibre très anodique (-2,37 V/ENH), le magnésium joue le rôle d'anode lorsqu'il est en couplage électrique avec la plupart des métaux (que ça soit un métal d'une

autre électrode ou un élément d'alliage). En particulier lors du couplage galvanique avec le graphite, la cinétique de corrosion du magnésium se trouve significativement augmentée. Cette augmentation dépend de la composition de l'alliage de magnésium, celle de l'électrolyte et du rapport de surface entre les deux électrodes.

Concernant le comportement du magnésium et de ses alliages dans les liants hydrauliques, la corrosion du métal passe par trois étapes différentes : une première étape caractérisée par une cinétique de corrosion importante (lorsque la quantité d'eau libre dans le matériau est importante), une deuxième étape de diminution de cette cinétique (suite à la croissance de film de surface protégeant en partie le métal contre la diffusion de l'eau) et une troisième étape de stabilisation à long terme caractérise par une vitesse de corrosion très faible. Le phénomène de NDE semble être présent dans certains liants hydrauliques lorsqu'un couplage galvanique agressif intervient.

II.3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Alexandre, J. & Selibleau, J., 1988. *Le laitier de haut fourneau, Elaboration, Traitements, Propriétés, Emploi.* Paris: CTPL.

Altun, H. & Sen, S., 2004. Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy. *Materials and Design,* Volume 25, pp. 637-643.

Ambat, R., Aung, N. & Zhou, W., 2000. studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Journal of Appied Electrochemistry,* Volume 30, pp. 865-874.

Anderson, K., Allard, B. & Magnusson, B., 1989. Chemical composition of cement pore solutions. *Cement and Concrete Research,* Volume 19, pp. 327-332.

Andrei, M., Gabriele, F., Bonora, P. & Schantlebury, D., 2003. Corrosion behaviour of magnesium sacrificial anodes in tap water. *Materials and Corrosion,* Volume 54, pp. 5-11.

Atis, C. D., Bilim, C., Celik, O. & Karahan, O., 2009. Influence of activator on the stength and drying shrinkafe of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building Materials,* Volume 23, pp. 548-555.

Atrushi, D., 2003. *Tensile and compressive creep of early age concrete : testing and modelling,* Norvège: s.n.

Aydın, S. & Baradan, B., 2012. Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated. *Materials and Design,* Volume 35, pp. 374-383.

Bai, Y., Collier, N., Milestone, N. & Yang, C., 2011. The potential for using slags activated with near neutral salts as. *Journal of Nuclear Materials,* Volume 413, pp. 183-192.

Bakharev, T., Sanjayana, J. & Cheng, Y., 2001. Resistance of alkali-activated slag concrete to alkali±aggregate reaction. *Cement and Concrete Research,* Volume 31, pp. 331-334.

Bakharev, T., Sanjayan, J. & Cheng, Y., 2002. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research,* Volume 32, pp. 211-216.

Bakharev, T., Sanjayan, J. & Cheng, Y., 2003. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement and Concrete Research,* Volume 33, pp. 1607-1611.

Bakkar, A. & Neubert, V., 2009. Corrosion behaviour of carbon fibres/magnesiul metal matrix composite and electrochemical response of its constituents. *Electrochimica Acta,* Volume 54, pp. 1597-1606.

Baril, G. & Peber, N., 2001. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. *Corrosion Science,* Volume 43, pp. 471-484.

Baroghel-Bouny, V. & Kheirbek, A., 2000. *Effect of mix-parameters on autogenous deformations of cement pastes - Microstructural interpretations.* Paris, s.n., pp. 115-141.

Belhadj, A., 2009. *Contribution à l'étude numérique du soudage laser : application aux allaiges de magnésium,* France: s.n.

Ben Haha, M., Le Saout, G., Winnefeld, F. & Lothenbach, B., 2011. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research,* Volume 41, pp. 301-310.

Ben Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. & Winnefeld, F., 2011. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research,* 41(9), pp. 955-963.

Ben Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. & Winnefeld, F., 2012. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al2O3. *Cement and Concrete Research,* 42(1), p. 74–83.

Bernal, S. A., De Gutiérrez, R. M., Pedraza, A. L. & Provis, J. L., 2011. Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes. *Cement and Concrete Research,* Volume 41, pp. 1-8.

Birss, V., Xia, S., Yue, R. & Rateick, R. G., 2004. Characterization of oxide films formed on Mg-based WE43 alloy using AC/DC anodization in silicate solutions. *Journal of The Electrochemical Society,* 151(1), pp. B1-B10.

Blanchet, J. et al., 1962. Influence des divers facteurs sur la corrosion du magnésium par l'eau déminéralisée. *Journal of Nuclear Materials,* Volume 7, pp. 311-319.

Briffaut, M., 2010. *Etude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton : influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures,* France: s.n.

Bur, N., 2012. *Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable,* s.l.: s.n.

Burrows, R., Harris, S. & Stevens, P., 2005. Corrosion electrochemistry of fuel element materials in pond storage conditions. *Chemical Engineering Research and Design,* 83(A7), pp. 887-892.

Caillat, R. & Darras, R., 1963. *Corrosion du magnésium et de certains de ses alliages dans les piles refroidies par gaz,* s.l.: Commissariat à l'énergie atomique.

Caré, S., Nguyen, Q. T., L'Hostis, V. & Berthaud, Y., 2008. Mechanical properties of the rust layer induced by impressed current method in reinforcement mortar. *Cement and Concrete Research,* 38(8-9), pp. 1079-1091.

Cartwright, C., Rajabipour, F. & Radli, A., 2014. Shrinkage characteristics of alkali-activated slag cements. *Journal of Materials in Civil Engineering,* Volume 27, pp. 1-9.

CEMBUREAU, 2015. *Activity Report 2015,* Brussels : European Cement Association.

Charron, J. P., 2003. *Contribution à l'étude du comportement au jeune âge des matériaux cimentaires en conditions de déformations libre et restreinte,* Canada: s.n.

Chartier, D. et al., 2017. Magnesium alloys and graphite wastes encapsulated in cementitiois materials: Reduction of galvanic corrosion using alkali hydroxide activated blast furnace slag. *Journal of Hazardous Materials,* pp. 197-210.

Cheng, A., Huang, R., Wu, J. & Chen, C., 2005. Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete. *Materials Chemistry and Physics,* Volume 93, pp. 404-411.

Chen, J. et al., 2008. Effect of magnesium hydride on the corrosion behavior of an AZ91 magnesium. *Corrosion Science,* Volume 50, pp. 3610-3614.

Chen, W., 2007. *Hydration of slag cement : theory, modeling and application,* Pays Bas: s.n.

Chi, M., Chang, J. & Huang, R., 2012. Strength and drying shrinkage of alkali-activated slag paste and mortar. *Advances in Civil Engineering,* pp. 1-7.

Chomel, P., 2001. *Sélections des matériaux métalliques - familles de matériaux,* s.l.: s.n.

Choo, H. et al., 2008. Electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite during potential cycling in sulfuric acid solution. *Journal of Power Sources,* Volume 185, pp. 740-746.

Collins, F. G. & Sanjayan, J. G., 1999. Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete. *Cement and Concrete Research,* 29(3), pp. 455-458.

Collins, F. & Sanjayan, J. G., 2000. Effect of pore distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research,* Volume 30, pp. 1401-1406.

Constantinides, G. & Ulm, F. J., 2004. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research,* Volume 34, pp. 67-80.

Damtoft, J. et al., 2008. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research,* Volume 38, pp. 115-127.

Darquennes, A., 2009. *Comportement au jeune âge de bétons formulés à base de ciment au laitier de haut fourneau en condition de déformations libre et restreinte,* Belgique: s.n.

Darquennes, A., Espion, B. & Staquet, S., 2013. How to assess the hydration of slag cement concretes?. *Construction and Building Materials,* Volume 40, pp. 1012-1020.

Darquennes, A., Staquet, S., Deplancke-Ogletree, M.-P. & Espio, B., 2011. Effect of autogenous deformation on the cracking risk of slag cement concrete. *Cement and Concrete Composites,* Volume 33, pp. 368-379.

Davidovits, J., 2014. *Ciments géopolymères,* s.l.: s.n.

De Schutter, G. & Taerwe, L., 95. General hydration model for Portland cement and blast furnace slag cement. *Cement and Concrete Research,* 25(3), pp. 593-604.

Deja, J., 2002. Immobilization of Cr6+, Cd2+, Zn2+ and Pb2+ in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research,* Volume 32, pp. 1971-1979.

Deventer, v. & Jannie, S., 2014. *Alkali Activated Materials.* Ed. John L. Provis ed. s.l.:Springer.

Dhanapal, A., Rajendra Boopathy, S. & Balasubramanian, 2012. Influence of pH value, chloride ion concentration and immersion time on corrosion rate of friction stir welded AZ61A magnesium alloy weldments. *Journal of Alloys and Compounds,* Volume 523, pp. 49-60.

Divet, L. & Le Roy, R., 2013. Etude de al durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures des bétons formulés avec des ciments à forte teneur en laitier de haut fourneau. In: *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées.* s.l.:s.n., pp. 63-84.

Dron, R., 1974. *Mécanisme de l aprise du laitier granulé sous activation alcaline,* s.l.: s.n.

Dron, R., 1984. *Structure et réactivité des laitiers vitreux,* s.l.: s.n.

Eren, O., 2002. Strength development of concretes with ordinary Portland cement, slag or. *Materials and Structures,* Volume 35, pp. 536-540.

Fairhall, G. & Palmer, J., 1992. The encapsulation of Magnox swarf in cement int the United Kingdom. *Cement and Concrete Research,* Volume 22, pp. 293-298.

Feldman, R. & Sereda, P., 1968. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length and mechanical properties. *Materials and Structures,* Volume 1.

Fernandez Jimenez, A., Palomo, J. G. & Puertas, F., 1999. Alkali-activated slage mortars : mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research,* 29(8), pp. 1313-1321.

Fernandez Jimenez, A. & Puertas, F., 2002. The alkali–silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars. *Cement and Concrete Research,* Volume 32, pp. 1019-1024.

Fernandez-Jimenez, A. & Puertas, F., 2003. Effect of activator mix on the hydration and strength behavior of alkali-activated slag. *Advances in Cement Research,* 15(3), pp. 129-136.

Fernandez-Jimenez, A., Puertas, F. & Arteaga, A., 1998. Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *Journal of Thermal and Analytical Calorimetry,* 52(3), pp. 945-955.

Gao, H. et al., 2011. Study of the corrosion inhibition effect of sodium silicate on AZD magnesium alloy. *Corrosion Science,* Volume 53, pp. 1401-1407.

Gebregziabiher, B. & Peethampara, S., 2013. *Characterization of alkali-activated slag gel using nano-indentation.* Ktoto, japan, s.n.

Gebregziabiher, B. S., Thomas, R. J. & Peethamparan, S., 2016. Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics. *Construction and Building Materials,* Volume 113, pp. 783-793.

Gebregziabiher, B. S., Thomas, R. & Peethamparan, S., 2015. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites,* Volume 55, pp. 91-102.

Ghali, E., Dietzel, W. & Kainer, K., 2004. General and localized corrosion of Magnesium alloys : A critical review. *Journal of materials engineering and performance,* Volume 13, pp. 7-23.

Glasser, F. P., 1992. Progress in the immobilization of radioactive wastes in cement. *Cement and Concrete Research,* Volume 22, pp. 201-216.

Gruskovnjak, A. et al., 2008. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. *Cement and Concrete Research,* Volume 38, pp. 983-992.

Gulbrandsen, E., 1992. Anodic behaviour of Mg in HCO3-/CO32- buffer solutions. Quasi-steady measurements. *Electrochimica Acta,* 37(8), pp. 1403-1412.

Gulbrandsen, E., Tafto, J. & Olsen, A., 1993. The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and microscopical investigations. *Corrosion Science,* Volume 34, pp. 1423-1440.

Hall, I. W., 1987. Corrosion of carbon/magnesium metal matrix composites. *Scripta Metallurgia,* Volume 21, pp. 1717-1721.

Hewlett, P., 2003. *Lea's chemistry of cement and concrete.* s.l.:Butterworth-Heinemann.

Hoch, A., Smart, N., Wilson, J. & Reddy, B., 2010. *A Survey of Reactive Metal Corrosion Data for Use in the SMOGG Gas Generation Model,* Royaume Unis: s.n.

Hua, C. A. P. E. A., 1995. Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement pastes – I. Modelling at macroscopic scale. *Cement and Concrete Research,* Volume 25, pp. 1457-1468.

Infociments, 2016. *Infociments, l'essentiel 2016,* Paris: CIMBéton, Atilh, Syndicat francais de l'industrie cimentaire.

Jacquemot, F., 2014. *Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriquée en béton,* s.l.: s.n.

James, W. ,. S. M. ,. J. J., 1967. Anodic disintegration of metals undergoing electrolysis in aqueous salt solutions. *Corrosion,* 23(1), pp. 15-23.

Jau, W. & Tsay, D., 1998. A study of the basic engineering properties of slag cement concrete and its resistance of seawater corrosion. *Cement and Concrete Research,* Volume 28, pp. 1363-1371.

Jianyong, L. & Yan, Y., 2001. A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete. *Cement and Concrete Research,* Volume 31, pp. 1203-1206.

Juers, C., 2008. *Corrosion et traitement de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques,* France: s.n.

Kirschner, L., 2008. Magnésium et alliages de magnésium. In: *Matériaux métalliques.* Paris: DUNOD, pp. 679-726.

Landolt, D., 1993. *Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux.* Lausanne, Suisse: Presse Polytechniques et Universitaires Romandes.

Lide, D. R., 2004. *Handbook of chemistry and physics.* s.l.:CRC press.

Lindstrom, R. et al., 2004. Corrosion of magnesium in humid air. *Corrosion Science,* Volume 46, pp. 1141-1158.

Li, X. et al., 2016. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants : from bulk to surface. *Acta biomaterialia,* Volume 45, pp. 2-30.

Lukowski, P. & Salih, A., 2015. Durability of mortars containing ground granulated blast-furnace slag in acid and sulphate environment. *Procedia Engineering,* Volume 108, pp. 47-54.

Lura, P., 2003. *Autogenous deformation and internal curing of concrete,* Delft: s.n.

Lura, P., Van Breugel, K. & Maruyama, I., 2001. Effect of curing temperature and type of cement on early-age shrinkage of high -performance conrete. *Cement and Concrete Research,* Volume 31, pp. 1867-1872.

Maciejak, O. & Aubert, P., 2007. *Mesure de dureté par nano-indentation,* s.l.: s.n.

Marcus, P. & Florian, B., 2005. *Analytical methods in corrosion science and engineering.* s.l.:CRC press.

Melo Neto, A. A., Alba Cincotto, M. & Repette, W., 2008. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement. *Cement and Concrete Research,* Volume 38, pp. 565-574.

Molina, F. A. C. e. A. C., 1993. Cover cracking as a function of rebar corrosion: part 2 -numerical model. *Materials and Structures,* Volume 26, pp. 532-548.

Mostafa, N. Y. et al., 2001. Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag. *Cement and Concrete Research,* Volume 31, pp. 899-904.

Nedeljkovic, M., Zuo, Y., Arbi, K. & Ye, G., 2017. *Carbonation resistance of alkali -activated slag under natural and accelerated conditions.* Leuven, Belgique, s.n., pp. 2-5.

Neindre, B. L., 1991. *Coefficients d'élasticité,* s.l.: s.n.

NF-EN-14227, 2013. *Mélanges traités aux liants hydrauliques.* s.l.:s.n.

NF-EN-15167-1, 2006. *Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis.* s.l.:s.n.

NF-EN-15743, 2010. Ciment sursulfaté - Composition , spécifications et critères de conformité.

NF-EN-196-3, 2009. *Méthodes d'essais des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité.* s.l.:s.n.

NF-EN-197-1, 2012. *Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.* s.l.:s.n.

Nordlien, J. H., Ono, S., Masuko, N. & Nisancioglu, K., 1997. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium. *Corrosion Science,* 39(8), pp. 1397-1414.

Olivier, K., 2016. *Etude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales,* s.l.: s.n.

Ouglova, a. B. Y. F. M. F. F., 2006. Mechanical properties of an iron oxide formed by corrosion in reinforced concrete structures. *Corrosion Science,* 48(12), pp. 3988-4000.

Pal, S. C., Mukherjerr, A. & Pathak, S. R., 2003. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research,* Volume 33, pp. 1481-1486.

Pane, I. & Hansen, W., 2002. Early age creep and stress relaxation of concrete containing blended cements. *Materials and Structures,* Volume 35, pp. 92-96.

Pan, Y. et al., 2015. Galvanic corrosion behaviour of carbon fibre reinforced polymer/magnesium alloys coupling. *Corrosion Science,* Volume 98, pp. 672-677.

Pardo, A. et al., 2008. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. *Electrochimica Acta,* Volume 53, pp. 7890-7902.

Parthiban, G. et al., 2008. Cathodic protection of steel in concrete using magnesium alloy anode. *Corrosion Science,* Volume 50, pp. 3329-3335.

Passow, H., 1902. Allemagne, Patent No. 747,919.

Perrault, G., 1974. The potential-pH diagram of the magnesium-water system. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,* Volume 51, pp. 107-119.

Pertue, A., 2008. *Etude expérimentale du retrait endogène, du fluage propre et de la fissuration des matrices cimentaires aux jeune et très jeune âges,* France: s.n.

Pilling, N. & Bedworth, R., 1923. The oxidation of metals at high temperatures. *Journal of the Institute of Metals,* 29(3), pp. 529-591.

Pinto, R., Ferreire, M., Carmezim, M. & Montemor, M., 2010. Passive behavior of magnesium alloys (Mg–Zr) containing rare-earth elements in alkaline media. *Electrochimica Acta,* Volume 55, pp. 2482-2489.

Pourbaix, M., 1966. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* Pergamon Press: s.n.

Powers, T., 1968. *Mechanism pf shrinkage and reversible creep of hardened Portland cement paste.* England, Association, Cement and Concrete.

Puertas, F., Amat, T., Fernandez-Jimenez, A. & Vazquez, T., 2003. Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres. *Cement and Concrete Research,* Volume 33, pp. 2031-2036.

Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A. & Blanco-Varela, M., 2004. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium hydrate. *Cement and Concrete Research,* Volume 34, pp. 139-148.

Puertas, F. et al., 2011. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society,* Volume 31, pp. 2043-2056.

Raja, V. et al., 2010. Electrochemical impedance behavior of graphite-despersed electrically conductiong acrulic coating on AZ31 magnesium alloy in 3.5 wt% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings,* Volume 67, pp. 12-19.

Rashad, A. M. et al., 2013. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. *Cement and Concrete Composites,* Volume 37, pp. 20-29.

Rendu, M., 1987. *Filière Uranium Naturel Graphite Gaz - Comportement dans les réacteurs de puissance des éléments combustibles Sicral F1 à ame de graphite,* s.l.: s.n.

Richardson, I. G., Brough, A. R., Groves, G. W. & Dobson, C. M., 1994. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cement and Concrete Research,* 24(5), pp. 813-829.

Rooses, A. L. D. C. D. F. F., 2013. Galvanic corrosion of Mg–Zr fuel cladding and steel immobilized in Portland cement and geopolymer at early ages. *Journal of Nuclear Materials,* 435(1-3), pp. 137-140.

Rossi, P., Gavois, L. & Raoul, G., 2014. *Laitiers de haut-fourneau - Origine, production et caractéristiques,* s.l.: s.n.

Saha, P. et al., 2014. Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future. *Progress in Materials Science,* Volume 66, pp. 1-86.

Samsonov, G., 1973. *The oxide handbook.* s.l.:Springer Science & Business Media.

Sant, J. et al., 2012. The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials. *Cement and Concrete Research,* Volume 42, pp. 1447-1455.

Šavija, B. et al., 2015. Corrosion induced cover cracking studied by X-ray computed tomography, nanoindentation, and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). *Materials and Structures,* 48(7), pp. 2043-2062.

Schilling, P. J., Roy, A. & Eaton, H. C., 1994. Microstructure, strength, and reaction products of ground granulated blast-furnace slag activated by highly concentrated NaOH solution. *Journal of Materials Research,* 9(1), pp. 188-197.

Shetty, S., Nayak, J. & Shetty, A. N., 2015. Influence of sulfate ion concentration and pH on the corrosion of Mg-Al-Zn-Mn (GA9) magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys ,* Volume 3, pp. 258-270.

Shi, C., 1996. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Composites,* 26(12), pp. 1789-1799.

Shi, C. & Day, L., 1995. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research,* 25(6), pp. 1333-1346.

Shi, C. & Fernandez Jimenez, A., 2006. Stabilization/solidifation of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials,* Volume B137, pp. 1656-1663.

Shi, C., Fernandez Jimenez, A. & Palomo, A., 2011. New cements for the 21rst century : the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research,* Volume 41, pp. 750-768.

Shi, C. & Stegemann, J., 2000. Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cement and Concrete Research,* Volume 30, pp. 803-808.

Shi, Z. & Atrens, A., 2011. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion. *Corrosion Science,* Volume 53, pp. 226-246.

Shi, Z., Cao, F., Song, G. & A, A., 2014. Low apparent valence of Mg during corrosion. *Corrosion Science,* Volume 88, pp. 434-433.

Smart, N. & Blackwood, D., 1998. *An investigation of the effect of galvanic coupling on the corrosion of container and waste metals in cementitious environments.* Pays-Bas, s.n.

Song, G. & Atrens, A., 1999. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials,* 1(1), pp. 11-34.

Song, G. & Atrens, A., 2003. Understanding magnesium corrosion - A framework for improved alloy performance. *Advanced Engineering Materials,* 5(12), pp. 837-858.

Song, G. et al., 1997. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulfate solutions. *Corrosion Science,* 39(10-11), pp. 1981-2004.

Song, G. et al., 1997. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1N NaCl. *Corrosion Science,* 39(5), pp. 855-875.

Song, G., Johannesson, B., Hapugoda, S. & StJohn, D., 2004. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy , steel and zinc. *Corrosion Science,* Volume 46, pp. 955-977.

Song, G. L., 2005. Corrosion and protection of magnesium alloys: an overview of research undertaken by CAST. *Materials Science Forum,* Volume 488, pp. 649-652.

Song, G. L., 2011. Corrosion electrochemisrty of magnesium (Mg) and its alloys. In: *Corrosion of Magnesium Alloys.* s.l.:Woodhead Publishing, pp. 3-57.

Song, S., Sohn, D., Jennings, H. M. & Mason, T. O., 2000. Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Journal of Materials Science,* Volume 35, pp. 249-257.

Talling, B. & Brandstetr, J., 1989. 'Present state and future of alkali-activated slag concretes. In: Malhotra, V.M., (ed.) 3rd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. *ACI Special Publications*, Volume 114, pp. 1519-1546.

Tamtsia, B. T. & Beaudoin, J. J., 2000. Basic creep of hardened cement paste A re-examination of the role of water. *Cement and Concrete Research,* Volume 30, pp. 1465-1475.

Taylor, R., Richardson, I. G. & Brydson, R. M. D., 2010. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research,* 40(7), pp. 971-983.

Trzaskoma, 1986. Corrosion behavior of a graphite fiber/magnesium metal matrix composite in aqueous chloride solution. *Corrosion,* 42(10), pp. 609-613.

Turhan, M. et al., 2011. Corrosion behaviour of multiwall carbon nanotube/magnesium composites in 3.5 NaCl. *Electrochimica Acta,* Volume 56, pp. 7141-7148.

Ulm, F. J. & Coussy, O., 1998. Couplings in early-age concrete: From material modelling to struxtural design. *International journal of solids and structures,* Volume 35, pp. 4295-4311.

Van Rompaey, G., 2006. *Etude de la réactivité des ciments riches en laitier à basse température et à temps court sans ajout chloré,* s.l.: s.n.

Wang, Q., Yan, P. & Mi, G., 2012. Effect of blended steel slag–GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement. *Construction and Building Materials,* Volume 35, pp. 8-14.

Wang, S. D. & Scrivener, K. L., 1994. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research,* 25(3), pp. 561-571.

Wang, S., Scrivener, K. L. & Pratt, P. L., 1994. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research,* 24(6), pp. 1033-1043.

Wieser, M. E. et al., 2013. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry,* 85(5), pp. 1047-1078.

Wittmann, F., 1970. Influence of moisture content on creep of hardened cement. *Reo Acta,* Volume 9.

Xuequan, W. et al., 1991. Alkali-activates slag cement based radioactive waste forms. *Cement and Concrerte Research,* Volume 21, pp. 16-20.

Yao, H., Li, Y. & Wee, A., 2000. An XPS investigation of the oxidationrcorrosion of melt-spun Mg. *Applied Surface Science,* Volume 158, pp. 12-19.

Ye, H., Cartwright, C., Rajabipour, F. & Radlinska, A., 2017. Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated. *Cement and Concrete Composites,* Volume 76, pp. 13-24.

Zeng, R. et al., 2006. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 16, pp. 763-771.

Zhao, M., Liu, M., Song, G. & Atrens, A., 2008. Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41. *Corrosion Science,* Volume 50, pp. 3168-3178.

Zhou, J., Ye, G. & Van Breugel, K., 2006. *Hydration process and pore structure of Portland cement paste blended with blast frunace slag.* Canmet, s.n., pp. 1-7.

Zhou, Q., Milestone, N. B. & Hayes, M., 2006. An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system. *Jounal of Hazardous Materials,* 136(1), pp. 120-129.

CHAPITRE III

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMO-CHEMO-MECANIQUE DU MORTIER DE LAITIER ACTIVE

Chapitre III. Etude du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé ____ *77*

III.1 Introduction ____ **77**

III.2 Avancement de l'hydratation et microstructure ____ **78**

III.2.1 Enjeux de modélisation ____ 78

III.2.2 Méthodes expérimentales ____ 80

i. Propriétés thermiques : Conductivité thermique et chaleur spécifique ____ 80

ii. Avancement de la réaction d'hydratation ____ 81

iii. Structure poreuse ____ 84

III.2.3 Résultats et discussion ____ 85

i. Propriétés thermiques ____ 85

ii. Avancement des réactions d'hydratation ____ 86

iii. Structure poreuse ____ 94

iv. Conclusions ____ 96

III.3 Développement des propriétés mécaniques ____ **98**

III.3.1 Enjeux de modélisation ____ 98

III.3.2 Méthodes expérimentales ____ 100

i. Temps de prise ____ 100

ii. Mesures ultrasonores ____ 100

iii. Compression uniaxiale ____ 101

iv. Flexion trois points ____ 102

III.3.3 Résultats et discussion ____ 102

i. Temps de début de prise ____ 102

ii. Module de Young ____ 103

iii. Résistances mécaniques ____ 104

iv. Modélisation ____ 105

v. Conclusions ____ 107

III.4 Evolution des déformations différées ____ **109**

III.4.1 Enjeux de modélisation ____ 109

III.4.2 Méthodes expérimentales ____ 111

i. Déformations de retrait endogène ____ 111

ii. Déformations de fluage propre en compression ____ 112

III.4.3 Résultats et discussion ____ 113

i. Déformations de retrait endogène ____ 113

ii. Déformations de fluage propre ____ 118

iii. Conclusions ____ 122

III.5 Bilan et conclusions ____ **122**

III.6 Références bibliographiques ____ **124**

CHAPITRE III. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMO-CHEMO-MECANIQUE DU MORTIER DE LAITIER ACTIVE

III.1 INTRODUCTION

La sensibilité à la fissuration d'un liant hydraulique dépend de l'état de contraintes internes générées dans ce liant et de ses résistances mécaniques au même instant. Ces contraintes résultent de la restriction des déformations volumiques du liant ayant développé une certaine rigidité. En conditions endogènes, les contraintes sont d'autant plus importantes que l'amplitude des déformations propres du matériau et le degré de restriction auquel il est sujet. Pour pouvoir donc évaluer les risques de fissuration d'une structure fabriquée avec un liant hydraulique, une bonne prédiction de ces différents paramètres est indispensable.

Dans un premier temps, l'avancement des réactions d'hydratation responsable de l'évolution mécanique du matériau (en termes de propriétés mécaniques et de déformations différées) doit être étudié. Cet avancement dépend fortement des conditions de cure appliquées, notamment de la température. Il permet d'évaluer l'échauffement thermique accompagnant les réactions exothermiques d'hydratation et de calculer par la suite les déformations thermiques du liant. A ces déformations viennent s'ajouter les déformations différées (retrait endogène et fluage propre en condition endogène) et les déformations élastiques (calculées d'après la loi de Hooke connaissant l'évolution du module de Young et du coefficient de Poisson du matériau). Le tenseur de déformations propres ainsi calculé, le développement des résistances mécaniques doit être appréhendé. Ceci permet de fixer un critère de fissuration et d'évaluer les risques d'endommagement du liant.

Le mortier faisant l'objet d'étude de ces travaux de recherche est un mortier de laitier de haut-fourneau activé à la soude (NaOH). La revue bibliographique du chapitre I montre que le comportement thermo-chemo-mécanique de ce type de liants hydrauliques n'est pas bien maitrisé. Bien que les réactions d'hydratation soient largement abordées dans la littérature, les études mécaniques restent limitées. Une investigation complète est donc nécessaire pour pouvoir établir des modèles permettant d'entreprendre des simulations numériques sur des structures à base de ce type de liant.

La campagne expérimentale et les résultats de ce chapitre répondent à cet objectif. Il s'agit de :

- étudier le comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé à la soude (du jeune âge au long terme),
- apporter des éléments servant à la compréhension des mécanismes d'avancement des réactions d'hydratation, des déformations en condition endogène et des propriétés mécaniques,
- proposer des modèles adéquats à la description de ce comportement.

III.2 AVANCEMENT DE L'HYDRATATION ET MICROSTRUCTURE

Dans un premier temps, les enjeux de modélisation, moteur principal de l'investigation expérimentale, de la partie sont avancés (III.2.1). Ensuite, les méthodes expérimentales employées pour aboutir aux objectifs de la partie sont détaillées (III.2.2). Ces objectifs ne se limitent pas à la détermination des paramètres de modélisation mais aussi à la compréhension de l'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé et la caractérisation de sa microstructure (nature des hydrates et structure poreuse). Cette dernière est significative du point de vue mécanique mais son évolution dans le temps témoigne également d'un avancement de l'hydratation du mortier de laitier activé. Finalement, les résultats obtenus à partir des essais expérimentaux et les modèles tirés sont discutés (III.2.3).

III.2.1 Enjeux de modélisation

L'hydratation du mortier de laitier activé à la soude, comme tout autre liant hydraulique, regroupe un ensemble de réactions chimiques exothermiques discutées dans le chapitre précédent. L'avancement global de ces réactions peut être décrit par un degré $\alpha(\mathrm{t})$, dit degré d'hydratation, défini par la masse de liant ayant réagi à l'instant t par rapport à la masse initiale de liant anhydre dans l'échantillon (Schindler, 2005):

$$\alpha(\mathrm{t}) = \frac{m_{lh}(t)}{m_{lan}(t=0)} \qquad \textit{Équation III.1}$$

Avec $m_{lh}(t)$ la masse du liant hydraté (ayant réagi) à l'instant t [kg]

$m_{lan}(t)$ la masse du liant anhydre initiale [kg].

Cependant, dans le cas du ciment ordinaire, plusieurs études montrent que l'hydratation de celui-ci s'arrête avant que la totalité soit consommée (Van Breugel, 1991) (Mills, 1966). Ceci est expliqué par la précipitation des produits d'hydratation comblant les vides et empêchant la poursuite de l'hydratation. Des formules empiriques sont ainsi proposées pour calculer un degré ultime d'hydratation α_{u} de liants à base de ciment ordinaire, correspondant à la part de ciment ayant réagi à l'infini. Elles prennent en compte le rapport eau/liant utilisé dans la formulation ainsi que le pourcentage massique d'additions pouzzolaniques présentes (cendres volantes et laitier de haut-fourneau). Ce degré n'est pas étudié de la même façon pour les liants à base de laitier activé. Néanmoins, une étude intéressante effectuée sur des pâtes de ciment au laitier (taux de substitution de 0 à 100%) âgées de 20 ans permet de comparer le degré d'hydratation ultime du laitier par rapport à celui du ciment ordinaire (Taylor, et al., 2010). Cette étude montre que le pourcentage de laitier ayant réagi augmente avec l'augmentation de la part en ciment Portland. Dans le système à 90% massique de substitution au laitier, un pourcentage de 36% est calculé (tout le ciment ordinaire étant consommé). Cette valeur passe à 22% dans la pâte à 100% de substitution (laitier sans activateur) contre 96% de ciment ordinaire ayant réagi en absence de laitier. Le taux de réaction ultime du laitier est donc inférieur à celui du ciment ordinaire.

Pour franchir ce problème, l'évolution de l'hydratation des liants hydrauliques peut être décrite par un degré d'avancement des réactions d'hydratation, $\xi(\mathrm{t})$, défini par rapport au degré d'hydratation ultime α_{u} suivant l'équation :

$$\alpha(\mathrm{t}) = \xi(\mathrm{t}) \cdot \alpha_{\mathrm{u}} \qquad \textit{Équation III.2}$$

$\xi(t)$ le degré d'avancement des réactions d'hydratation [-],

α_u le degré d'hydratation ultime (à l'infini, fin d'hydratation) [-].

Ce degré d'avancement sera utilisé dans cette étude. Il peut être évalué à partir d'essais calorimétriques ou des mesures de la teneur en eau chimiquement liée selon l'**Équation III.3** et l'**Équation III.4** respectivement :

$$\xi_Q(\mathrm{t}) = \frac{Q(t)}{\mathrm{Q}_\infty} \qquad \textit{Équation III.3}$$

$$\xi_\omega(t) = \frac{\omega(t)}{\omega_\infty} \qquad \textit{Équation III.4}$$

Avec $Q(t)$ la quantité de chaleur dégagée par ces réactions à l'instant t [J],

Q_∞ la quantité de chaleur à l'infini [J],

$\omega(t)$ la teneur en eau chimiquement liée à l'instant t [%],

ω_∞ la teneur en eau chimiquement liée à l'infini [%] .

Q_∞est généralement considérée égale à la quantité de chaleur totale dégagée pendant l'essai. Elle peut être également remplacée par une valeur à l'infini déterminée par extrapolation des courbes expérimentales ou bien par la quantité de chaleur totale dégagée si tout le liant est consommé. Celle-ci peut être calculé à partir de la composition chimique du liant hydraulique étudié. Le laitier est généralement pris en compte en tant qu'additions minérales au ciment ordinaire (De Schutter & Taerwe, 1995) (Schindler, 2005). La valeur estimée à l'infini de sa chaleur d'hydratation est de l'ordre de 460 J/g (Mounanga, 2008).
De même, la quantification de la teneur en eau chimiquement liée à l'infini varie selon les études. Elle est soit calculée à partir de la composition du liant hydraulique, soit en considérant les valeurs maximales expérimentales ou extrapolant ces dernières ou bien mesurée expérimentalement (Olivier, 2016).

Les réactions d'hydratation étant des réactions thermo-activées, l'évolution de ce dégagement peut être modélisée par une loi de type Arhénius (Ulm & Coussy, 1998). En effet, la cinétique d'hydratation $\dot{\xi}(t)$ peut être définie par l'**Équation III.5**:

$$\dot{\xi}(\mathrm{t}) = A(\xi)\exp\left(-\frac{E_a}{R\,T(t)}\right) = \frac{\dot{q}(t)}{L} \qquad \textit{Équation III.5}$$

Avec E_a l'énergie d'activation du mélange [J.mol^{-1}]

R la constante universelle des gaz parfaits [8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}]

T la température adiabatique atteinte à l'instant t [K]

$A(\xi)$ la fonction d'affinité chimique du liant hydraulique

q la chaleur dégagée par les réactions d'hydratation [J.m^{-3}]

L la chaleur latente d'hydratation [J.m^{-3}].

La fonction d'affinité chimique utilisée est une fonction déterminée classiquement à partir du suivi de la température dans un essai semi-adiabatique (ou Langavant).

La cinétique d'avancement des réactions d'hydratation, ainsi calculée, permet d'effectuer des calculs thermochimiques donnant l'évolution de la température dans le liant et par la suite de remonter aux déformations thermiques via l'équation suivante :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\mathbf{th}} = \alpha_T \dot{\mathbf{T}}\,\mathbf{1} \qquad \textit{Équation III.6}$$

Avec $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\mathbf{th}}$ le tenseur de déformations thermiques [m.m^{-1}]
α_T le coefficient de dilatation thermique du matériau [10e^{-6} K^{-1}]
$\mathbf{T}$ l'évolution de la température dans le matériau [K]
$\mathbf{1}$ le tenseur unité [-].

Pour ce faire, une équation de chaleur tenant compte du caractère exothermique des réactions d'hydratation (terme source) doit être définie. Elle est de la forme suivante (en 1D) :

$$C\dot{T} = \nabla(k\nabla T) + L\dot{\xi} \qquad \textit{Équation III.7}$$

Avec C la capacité calorifique volumique du liant [J.m^{-3}.K^{-1}]
k la conductivité thermique [W. m^{-1}.K^{-1}]

L'objectif donc de cette partie est d'identifier les paramètres des modèles numériques ainsi décrits (**Équation III.5** et **Équation III.7**) via des essais expérimentaux :

- l'essai **fil/plan chaud** permet de mesurer les propriétés thermiques du matériau durci,
- les **essais calorimétriques** permettent de suivre le dégagement de chaleur accompagnant les réactions d'hydratation,
- l'analyse des résultats des **essais semi-adiabatiques** permet de calculer la fonction d'affinité chimique et la chaleur latente d'hydratation.

Tableau III.1 : Tableau récapitulant les paramètres de modélisation à déterminer et les méthodes expérimentales correspondantes dans la partie III.2

Paramètre étudié	Méthode expérimentale	Paragraphe
Capacité calorifique ($\boldsymbol{C}$) et conductivité thermique du matériau ($\boldsymbol{k}$)	Essai fil/plan chaud	III.2.2i
Fonction d'affinité chimique ($\boldsymbol{A(\xi)}$) et chaleur latente du matériau ($\boldsymbol{L}$)	Essais de calorimétrie semi-adiabatique	III.2.2ii

III.2.2 Méthodes expérimentales

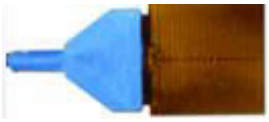
i. Propriétés thermiques : Conductivité thermique et chaleur spécifique

Les éprouvettes durcies testées dans cette partie sont toutes démoulées à l'âge de 24 heures, emballées d'un film alimentaire puis d'une double couche de papier d'aluminium adhésif pour assurer une cure en conditions endogènes. Elles sont stockées dans une salle à température contrôlée (23 ± 1°C) jusqu'à conduite d'essais.

La méthode du fil/plan chaud (**Figure III.1**) est utilisée pour déterminer la valeur de la conductivité thermique et de la capacité calorifique du mortier de laitier activé sur deux éprouvettes (16x16x3,5 cm). Deux sondes reliées à une source de courant et à l'ordinateur sont utilisées. La première, dite fil chaud, (**Figure III.1-b**) permet de mesurer la conduction thermique d'un matériau alors que la deuxième, dite plan chaud, (**Figure III.1-c**) sert à mesurer sa diffusivité thermique.

(a)

(b)



(c)

Figure III.1 : Essai fil/plan chaud – (a) Eprouvettes pour détermination des propriétés thermiques du mortier de laitier activé – (b) Sonde de fil chaud pour la détermination de la conductivité thermique – (c) Sonde de plan chaud pour la détermination de l'effusivité thermique

Cette technique consiste à imposer un flux de chaleur puis de mesurer l'élévation de température induite dans l'éprouvette au cours du temps. Sachant que la conductivité thermique λ représente la quantité de chaleur transférée dans le matériau par unité de surface sous un gradient de température unitaire (en K ou °C) alors que l'effusivité thermique E caractérise la rapidité à laquelle le matériau absorbe l'énergie.

Connaissant ces deux grandeurs ainsi que la masse volumique du matériau, sa capacité calorifique C, ou l'énergie qu'il faut lui fournir pour augmenter sa température d'une unité (en K ou °C) est calculée selon l'**Équation III.8** :

$$E = \sqrt{\lambda \rho C} \qquad \text{Équation III.8}$$

Avec C la capacité thermique du matériau [J.kg^{-1}.K^{-1}]
λ la conductivité thermique du matériau [W.m^{-1}.K^{-1}]
ρ la masse volumique du matériau [kg.m^{-3}]
E l'effusivité thermique du matériau [W.s$^{1/2}$.m^{-2}.k^{-1}]

ii. Avancement de la réaction d'hydratation

L'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé est étudié au moyen des méthodes calorimétriques (semi-adiabatique et isotherme) et une méthode basée sur l'évaluation de la teneur en eau liée. Ces méthodes permettent de calculer les degrés d'avancement mentionnées dans la partie III.2.1 : $\xi_Q(t)$ à partir de la chaleur dégagée par les réactions d'hydratation et $\xi_\omega(t)$ à partir de l'évaluation de la teneur en eau liée dans des éprouvettes durcies du matériau.

a) Les essais de calorimétrie semi-adiabatique

L'essai de calorimétrie semi-adiabatique (bouteille Langavant (NF-EN-196-9, 2010)) permet de mesurer la chaleur d'hydratation des liants hydrauliques. Les éprouvettes testées sont des éprouvettes cylindriques de 7 cm de diamètre et 16 cm de longueur. Un premier thermocouple est fixé au milieu de l'échantillon pour suivre l'évolution de la température à cœur alors qu'un deuxième, placé à proximité de la bouteille, mesure en continu la température ambiante. Ces deux suivis permettent de remonter à l'échauffement accompagnant les réactions d'hydratation du liant hydraulique et par la suite à une chaleur d'hydratation dégagée au cours

du temps. La précision de la mesure est donc liée à celle des thermocouples de type K utilisés. Elle est proche du degré.

La fabrication des éprouvettes et les mesures sont réalisées dans la salle de conservation à température contrôlée (23 ± 1°C). Dès la fin du malaxage, le moule en carton est rempli par le liant hydraulique à tester en deux étapes (deux couches de matériau vibrées). L'éprouvette est ensuite couverte par un film alimentaire et introduite dans la bouteille de Langavant pour commencer les mesures. L'essai est conduit jusqu'à convergence de la température au cœur de l'échantillon à la température ambiante.

b) Les essais de µCalorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme est une technique qui consiste à maintenir l'échantillon à une température constante et mesurer le flux de chaleur dégagé par rapport à une référence placée dans la même cellule. Celle-ci est constituée d'un mélange non réactif ayant la même capacité calorifique que le liant étudié. Un thermostat assure le maintien de la température constante ce qui permet de s'affranchir du problème d'accumulation de chaleur rencontré dans le cas des essais de calorimétrie adiabatique et semi-adiabatique. Ceci est inévitable dans ces essais et peut modifier les cinétiques d'hydratation des liants hydrauliques qui sont thermo-activées.

L'essai est effectué à l'aide d'un microcalorimètre isotherme « Tam Air » à huit cellules ayant une précision de ± 20µW (voir **Figure III.2**).

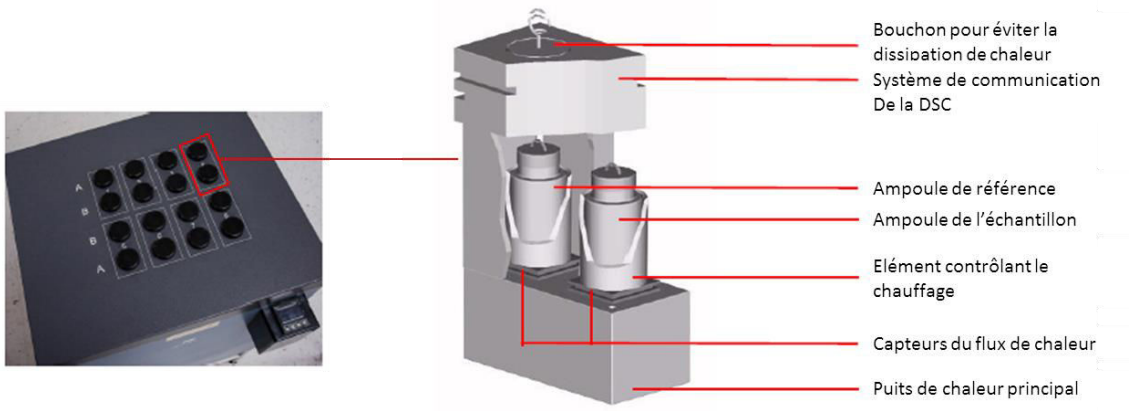


Figure III.2 : Architecture du microcalorimètre isotherme TAM AIR[1]

Cette précision est convenable pour la mesure de l'échauffement accompagnant les liants à faible chaleur d'hydratation. En particulier, des études précédentes ont marqué l'avantage de son utilisation pour le suivi de l'hydratation des liants à base de laitier alcali-activé (Shi & Day, 1995) (Gebregziabiher, et al., 2015).

Dans cette étude, des essais sur la formulation avec et sans retardateur sont effectués pour discerner l'impact du citrate de sodium ajouté sur l'avancement des réactions d'hydratation. Deux échantillons différents de 10 g sont testés par formulation. Ils sont fabriqués à l'extérieur de l'appareil puis introduits, juste après gâchage, dans les cellules de mesure. Le thermostat du calorimètre est réglé à 22°C. Les références utilisées pour les essais de µcalorimétrie sont

[1] TAM Air Isothermal Calorimeter - Getting started guide , Revision I, Issued August 2012 (PN 605164001) – traduit en francais

fabriquées avec de l'eau et du sable de la formulation étudiée. Ces derniers sont mélangés à des proportions massiques de façon à obtenir une capacité calorifique égale à celle de la formulation déterminée à 28 jours par fil/plan chaud (0,8 g d'eau distillée et 1,6 g de sable MI 0,1/1,2).

c) Les essais de ATG/DSC/DRX

L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une méthode d'identification de phase qui consiste à chauffer un échantillon et suivre sa perte en masse en fonction de la température imposée. Les mesures sont effectuées en différentiel par rapport à un échantillon de référence constitué d'un creuset en aluminium identique à celui dans lequel l'échantillon est placé. L'ensemble de l'essai se déroule dans un four sous Argon (pression de 2 bars) rempli après mise sous vide. Le principe et l'appareil utilisé sont schématisés dans la **Figure III.3**. L'appareil utilisé est un analyseur thermique modulaire (SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC) avec une précision de 0,01 mg pour l'ATG et 1µW pour la DSC.

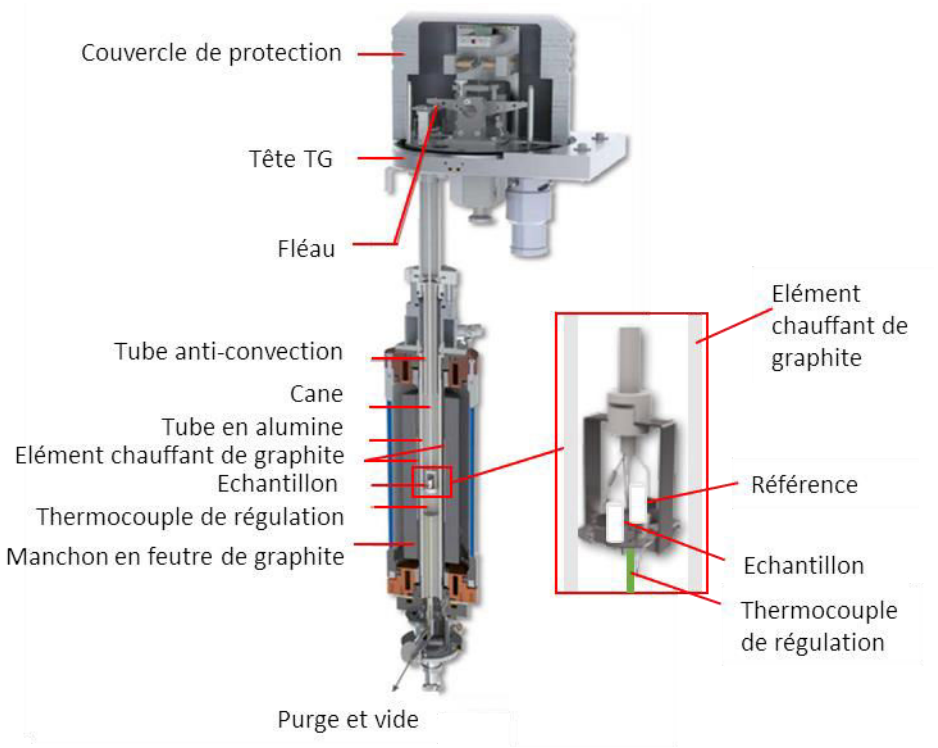


Figure III.3 : Schématisation du principe des mesures ATG-DSC et appareil Setsys 16/18 – STERAM utilisé[2]

Dans un premier temps, ceci permet de déterminer la quantité d'eau chimiquement liée dans le matériau et d'en déduire un degré d'avancement des réactions d'hydratation. Ensuite, la dérivée de cette perte indique la vitesse de départ d'eau du matériau par rapport à l'élévation de température. Une diminution de cette vitesse traduit le déroulement d'une réaction de décomposition endothermique entrainant une baisse du flux thermique mesuré par la DSC. Chaque phase possède une plage de température de décomposition qui lui est propre.

La plage de température de départ de l'eau liée chimiquement liée est généralement considérée comprise entre 105 à 1000°C (Darquennes, et al., 2013) (LCPC, 2002) (Mounanga, 2003).

[2] SETSYS Evolution – DTA, DSC, TGA, simultaneous TGA-DTA and TGA-DSC, TMA / dilatometry – SETARAM Instrumentation – 07/15 – traduit en français et modifié

Quant aux produits d'hydratation du laitier alcali-activé, les plages de décomposition à prendre en compte selon les produits sont les suivantes (Gruskovnjak, et al., 2006) (Gruskovnjak, et al., 2008) (Ben Haha, et al., 2011):

- 25 – 550°C : déshydroxylation des C-S-H
- 50 – 130°C : décomposition de l'ettringite
- 80 – 200°C : décomposition des phases AFm
- 310 – 420°C : décomposition de l'hydrotalcite

Les échantillons testés sont des échantillons de pate de laitier activé, fabriqués avec le même rapport E/L que la formulation du mortier étudié, à l'âge de 1, 3, 7, 28, 45, 90 et 180j. Ils sont conservés en condition endogène dans des pots étanches à 23°C (dans une chambre humide de conservation). A l'âge voulu, des échantillons de 2x2x1 cm sont découpés au centre des éprouvettes. L'hydratation du matériau est arrêtée par lyophilisation (congélation de l'eau par trempe à l'azote liquide à -196°C puis sublimation de l'eau solide sous vide pendant 6 jours). Les échantillons sont ensuite conservés dans des armoires sous vide. Juste avant l'essai, les morceaux sont broyés. Une partie est directement introduite dans l'ATG. Un essai à blanc est effectué sur le creuset, destiné à recevoir l'échantillon, vide, avant chaque essai pour les corrections. Une deuxième partie de chaque échantillon est destinée à des essais d'identification à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X (DRX). Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un DRX Brucker, La source utilisée est une source de Cobalt (Co) à 30kV. Les angles de diffractions balayés (2θ) vont de 5 à 80° avec un pas de 0,02°.

iii. Structure poreuse

La porosité totale du matériau est déterminée par pesée hydrostatique sur des lames découpées de 5 mm d'épaisseur d'une éprouvette 4x4x16 cm à l'âge de 28 jours. L'éprouvette est démoulée à l'âge de 24 heures, emballée d'un film alimentaire puis d'une double couche de papier d'aluminium adhésif et stockées dans une salle à température contrôlée (23 ± 1°C). Les lames sont placées dans un dessiccateur relié à une pompe à vide comme le montre la **Figure III.4** pour débarrasser les pores de l'air.

Figure III.4 : Montage de pompe à vide pour évacuer l'air présent dans la porosité du matériau

Deux heures plus tard, le dessiccateur est relié à un bidon rempli d'eau distillée qui permet de saturer les échantillons pendant 24 heures. La masse volumique est ensuite déterminée par pesée hydrostatique et les lames sont séchées dans un four à une température de 40°C, 20% d'HR. L'échantillon est considéré sec lorsque la perte en masse pendant 24h est inférieure à 0,05% de la masse. La température de séchage est choisie de façon à ne pas induire des fissurations dues

au séchage dans le matériau ni transformer les hydrates contenus dans l'échantillon (voir les températures de décomposition des hydrates dans le paragraphe III.2.2ii.c). Cette technique permet de déterminer la porosité totale des échantillons.

Une investigation plus précise et permettant d'accéder aux familles principales des pores dans le mortier est effectuée à l'aide des essais d'intrusion de mercure au LECBA.
Il s'agit de déterminer le volume de mercure, liquide non mouillant, pouvant s'infiltrer dans le matériau à une pression donnée. En effet, un diamètre et par la suite volume moyen de pores, supposés cylindriques, dans le matériau peut être calculé d'après la loi de Washburn et Jurin :

$$d = \frac{-4 \times \gamma \times cos\theta}{P} \qquad \text{Équation III.9}$$

Avec d le diamètre des pores [m]
γ la tension de surface du mercure [0,436 N.m^{-1} à 20 °C]
θ l'angle de contact du mercure sur un solide [130°]
P la pression exercée sur le mercure [Pa].

L'appareil utilisé est un porosimètre AutoPore IV 9500 de Micromeritics. La plage des pressions exercées est de 3 KPa à 413 KPa correspondant donc à des diamètres de pores de 350 µm à 3 nm respectivement. Trois échantillons sont testés à chaque fois. Ils sont lyophilisés à l'âge de 28 et 45 jours.

Les critères choisis pour la classification des pores sont les suivants : un diamètre de 50 nm est considéré comme étant la limite inférieure des macro-pores, la porosité capillaire correspond à un diamètre compris entre 6 et 50 nm, la porosité des C-S-H correspond à des diamètres inférieurs à cette dernière valeur (Uchikawa, et al., 1996).

III.2.3 Résultats et discussion

Au début, les propriétés thermiques mesurées sur les éprouvettes du matériau durci sont présentées (III.2.3i). Les résultats sont ensuite utilisés pour calculer le degré d'avancement des réactions d'hydratation à partir des mesures de température de la calorimétrie semi-adiabatique et choisir les échantillons de référence pour effectuer les essais de µcalorimétrie isotherme. Les degrés d'avancement des réactions d'hydratation déterminés par les différentes méthodes (calorimétrie semi-adiabatique -III.2.3ii.a) – (µcalorimétrie isotherme III.2.3ii.b) – (suivi ATGIII.2.3ii.c) sont ensuite exposés. Juste après, l'expression de l'affinité chimique, qui permet de simuler l'avancement des réactions d'hydratation suivant les conditions expérimentales, est déterminée à partir des essais de calorimétrie semi-adiabatique. Ceci permet de comparer les résultats des deux essais calorimétriques (III.2.3ii.c) puis de les confronter à ceux du suivi par ATG (III.2.3ii.e). A la fin, l'investigation du réseau poreux est présentée (III.2.3iii).

i. Propriétés thermiques

Les mesures au fil/plan chaud sont effectuées sur des éprouvettes de mortier de laitier activé (LA) conservées en cure endogène pendant 28 jours. Les essais sont réalisés à température ambiante. La masse volumique utilisée pour calculer les propriétés thermiques est celle trouvée théoriquement à partir de la composition de la formulation (2182 kg.m^{-3}). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **Tableau III.2**:

Tableau III.2 Calcul de la capacité calorifique du mortier de laitier activé à partir des mesures au fil/plan chaud

Echantillon	**Conductivité thermique** ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	**Effusivité thermique** ($W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$)	**Capacité calorifique** ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
LA-28j	2,64	1623	457 ($1x10^6$ $J.m^{-3}.K^{-1}$)

Dans la littérature (Ostergaard, 2003) (Briffaut, 2010) (Olivier, 2016), la valeur de capacité calorifique des liants hydrauliques utilisée dans les calculs thermochimiques est souvent calculée à partir de la composition massique de ce liant selon l'**Équation III.10** :

$$C = \sum_i C_i \times m_i$$ *Équation III.10*

Avec i le nombre de composants du liant hydraulique
C_i la capacité calorifique du composant i [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
m_i la masse du composant i [kg]

Tableau III.3: Capacités calorifiques des composants du mortier de laitier activé (Harbour & Williams, 2008; D'Aloia-Schwartzentruber, 1998)

Composant	**Capacité calorifique** ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
Laitier	780
NaOH	925
Sable	835
Eau	3760

En utilisant les valeurs de capacité calorifique massique des composants récapitulées dans le **Tableau III.3**, une capacité calorifique du mortier de 1239 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ($2,7x10^6$ $J.m^{-3}.K^{-1}$) est déterminée. Une surestimation par rapport à la valeur mesurée expérimentalement sur éprouvette durcie est donc observée. Ceci peut être expliqué par la valeur de capacité calorifique utilisée pour l'eau qui se situe entre la capacité de l'eau liquide et celle de la vapeur d'eau.

D'autre part, plusieurs études montrent une variation de la capacité calorifique des matériaux cimentaires surtout à très jeune âge. Pour une pâte de ciment (E/C de 0,4) la valeur de capacité calorifique passe de $4x10^6$ $J.m^{-3}.K^{-1}$ (2050 $J.kg^{-1}.K^{-1}$) juste après la fabrication à une valeur de $2x10^6$ $J.m^{-3}.K^{-1}$ (1025 $J.kg^{-1}.K^{-1}$) après 24 heures de cure à 20°C (Mounanga, 2003). Egalement, une diminution linéaire en fonction du degré d'hydratation semble être établie pour les bétons dans le cadre d'une étude regroupant des données de la littérature sur l'évolution de la capacité (De Schutter & Taerwe, 1995). De plus, ces calculs théoriques ne prennent pas en compte l'effet de la formation des hydrates ayant des capacités calorifiques différentes que celles des réactifs de départ.

La valeur déterminée expérimentalement est celle qui est utilisée pour l'analyse des résultats de calorimétrie semi-adiabatique et les simulations numériques.

ii. Avancement des réactions d'hydratation

a) Calorimétrie semi-adiabatique

L'évolution de température mesurée durant l'essai Langavant sur une éprouvette du mortier de laitier activé à la soude est tracée à la **Figure III.5**.

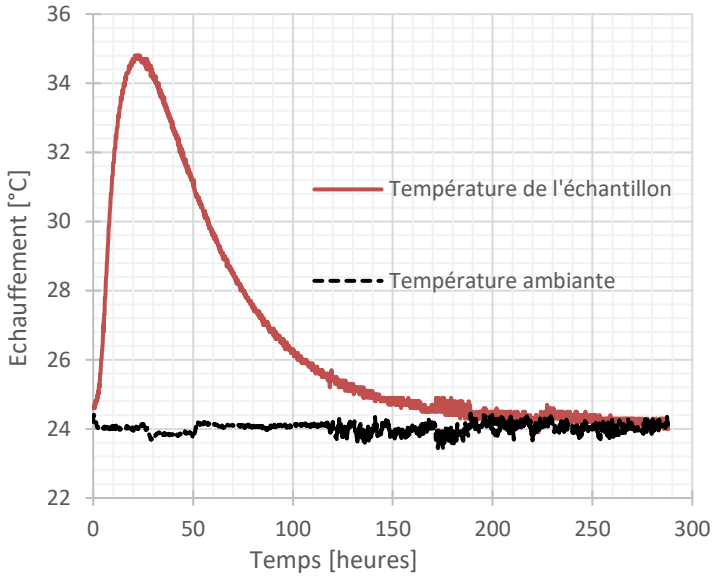


Figure III.5 : Suivi de l'élévation de la température due aux réactions d'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique

La quantité de chaleur dégagée représentée dans la **Figure III.6** est calculée à partir de l'échauffement de température dans l'échantillon selon la norme (NF-EN-196-9, 2010) moyennant l'équation suivante :

$$Q(t) = \frac{C_{tot}}{m_c}\theta_t + \frac{1}{m_c}\sum_{i=1}^{n} \overline{\alpha_i} \times \overline{\theta_i} \times \Delta t_i \qquad \text{Équation III.11}$$

Avec C_{tot} la capacité thermique totale (liant hydraulique + calorimètre) [J.kg^{-1}.K^{-1}]
m_c la masse du liant hydraulique [kg]
θ_t l'échauffement de l'éprouvette à l'instant t [K]
Δt_i la période de mesure [h]
$\overline{\alpha_i}$ la valeur moyenne du coefficient de déperditions thermique à Δt_i [J.h^{-1}.K^{-1}]
$\overline{\theta_i}$ l'échauffement moyen de l'éprouvette à Δt_i [K^{-1}]

Le premier terme correspond à la chaleur accumulée dans le calorimètre, le deuxième à la chaleur dissipée à travers les parois du calorimètre. Sachant que les valeurs moyennes de l'échauffement et du coefficient de déperditions sont données par :

$$\overline{\theta_i} = \frac{\theta_i + \theta_{(i-1)}}{2} \qquad \text{Équation III.12} \qquad \overline{\alpha_i} = a + b \times \overline{\theta_i} \qquad \text{Équation III.13}$$

a et b étant les constantes d'étalonnage du calorimètre déterminés selon la même norme.

A partir de cela, un degré d'avancement des réactions d'hydratation $\xi_Q(t)$ est calculé suivant l'**Équation III.3**. La quantité de chaleur maximale de l'essai est considérée comme quantité de chaleur à l'infini Q_∞. Celle-ci correspond à 16,7% de la valeur de la quantité de chaleur dégagée si la totalité du laitier est hydratée retrouvée dans la littérature (460 J.g^{-1} (Mounanga, 2008)). Ainsi, l'évolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation durant l'essai est donnée

par la **Figure III.7.** Ce degré d'avancement atteint la valeur de 1 au bout de 10 jours d'hydratation (pas d'évolution significative au-delà de cet âge).

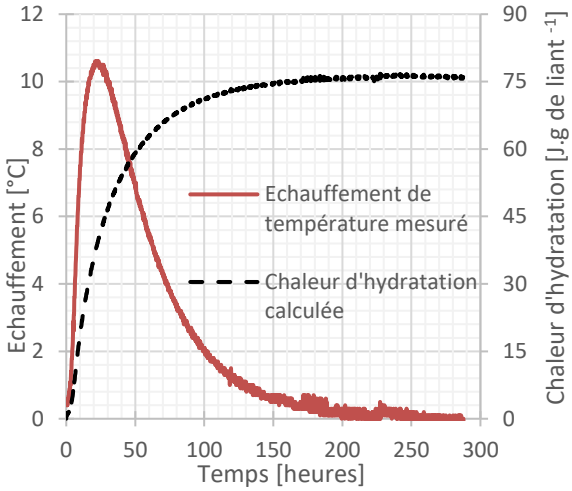


Figure III.6 : Suivi de l'échauffement dû aux réactions d'hydratation et calcul de la chaleur dégagée

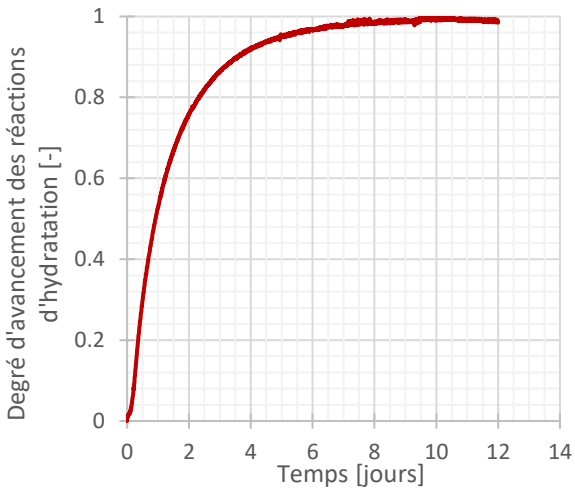


Figure III.7 : Degré d'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé durant l'essai de calorimétrie semi-adiabatique

b) Microcalorimétrie isotherme

Les mesures de flux de chaleur sont représentées dans la **Figure III.8**. Egalement, les résultats de chaleur d'hydratation cumulée, pour les compositions avec et sans retardateur, sont illustrés dans la **Figure III.9**. La variabilité étant très faible entre les deux échantillons de chacune des compositions étudiées, seule la moyenne par composition est représentée dans les graphiques. La chaleur cumulée est calculée à partir de 45 minutes après l'introduction des échantillons dans le calorimètre vu les incertitudes qui viennent des perturbations du système accompagnant ceci (par exemple la différence entre la température de fabrication et de stockage).

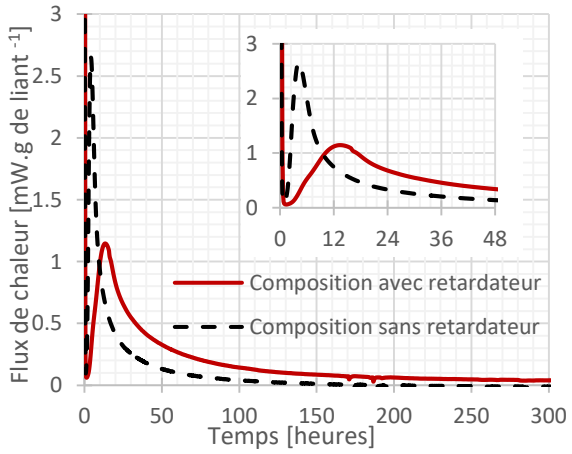


Figure III.8 : Suivi du flux de chaleur dégagée par les réactions d'hydratation par calorimétrie isotherme

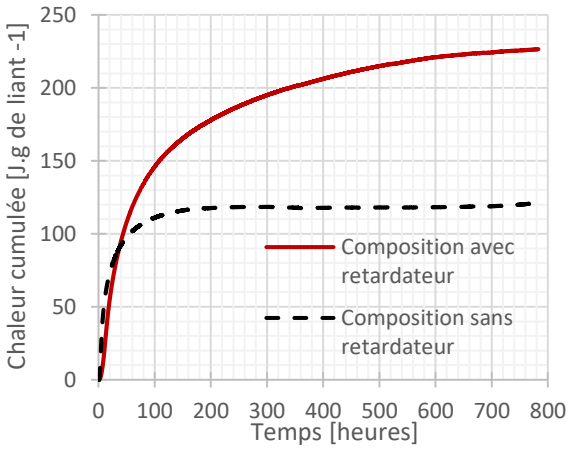


Figure III.9 : Chaleur dégagée par les réactions d'hydratation à partir de 45 minutes de mesure

Les pics de pré-induction accompagnant la dissolution initiale du laitier ne sont pas détectés vu que les échantillons sont fabriqués à l'extérieur du calorimètre. Sans retardateur, les réactions d'hydratation du laitier alcali-activé démarrent tout de suite après cette phase (**Figure III.8**). La

phase dormante est presqu'absente. Ceci est caractérisé par un premier pic intense qui atteint 2,6 mW/g de liant dans le mortier étudié. Par contre, en présence du retardateur, la dissolution du laitier est suivie par une phase d'induction courte de l'ordre d'une heure avant l'apparition du pic d'hydratation. Ce dernier d'environ 1,2 mW/g de liant est réduit par rapport à celui qui apparaît en absence de retardateur. Cette prise rapide en absence de retardateur a un effet important sur l'avancement des réactions d'hydratation traduit par les courbes de chaleur cumulée. Une cinétique plus rapide apparaît au début mais l'avancement plafonne rapidement au bout de 200 heures. Le retardateur présente donc l'avantage de ralentir la formation de produits d'hydratation au début des réactions d'hydratation, ces produits pouvant freiner la diffusion de l'eau et la poursuite de l'hydratation des grains anhydres. Cet effet retardateur de l'acide citrique a déjà été montré sur l'hydratation du ciment Portland (Moschner, et al., 2009) (Ramachandran & Lowery, 1992). Il se manifeste par une complexation des ions calcium et de silicium qui conduit à la formation d'un gel adhésif, peu perméable autour des grains de ciment. Les citrates de sodium semblent avoir donc un effet comparable à celui du gypse sur l'hydratation des C_3A dans le ciment Portland. L'absence de ce dernier, entraîne une fausse prise du ciment et donc un ralentissement important de son hydratation.

Les mesures de flux de chaleur sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus dans la littérature sur des liants à base de laitier alcali-activé (Shi & Day, 1995) (Gebregziabiher, et al., 2015). Cependant, la valeur à l'infini de chaleur d'hydratation du mortier semble être de l'ordre de 225 J/g. Cette valeur est bien inférieure à celle correspondante à l'hydratation totale étant de 460 J/g est déterminée pour un laitier (ayant 43,3% de CaO et 31,3% de SiO_2) (Mounanga, 2008).

En se basant sur la chaleur cumulée, un degré d'avancement des réactions d'hydratation peut être calculé, identiquement à celui calculé à partir des essais de calorimétrie semi-adiabatique. L'**Équation III.3** est appliquée et la valeur de chaleur à l'infini utilisée correspond à 225 J/g. L'évolution de ce degré est donnée par la **Figure III.10**.

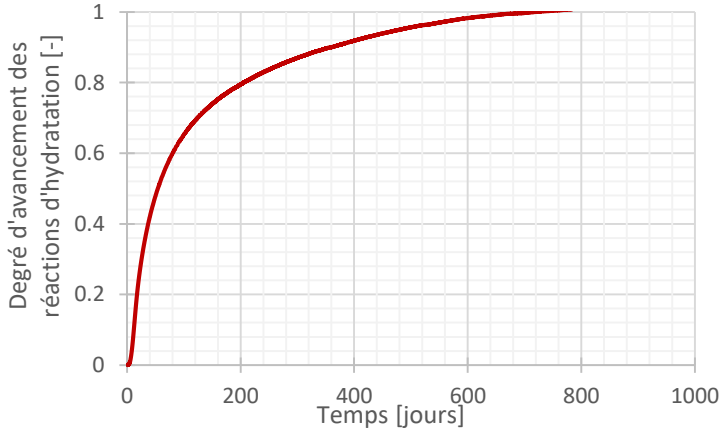


Figure III.10 : Degré d'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé durant l'essai de µcalorimétrie isotherme

c) Résultats de suivi ATG/DSC

L'évolution du flux de chaleur ainsi que la courbe de perte en masse caractéristiques des échantillons testés sont représentées dans la **Figure III.11** pour l'âge de 28 jours:

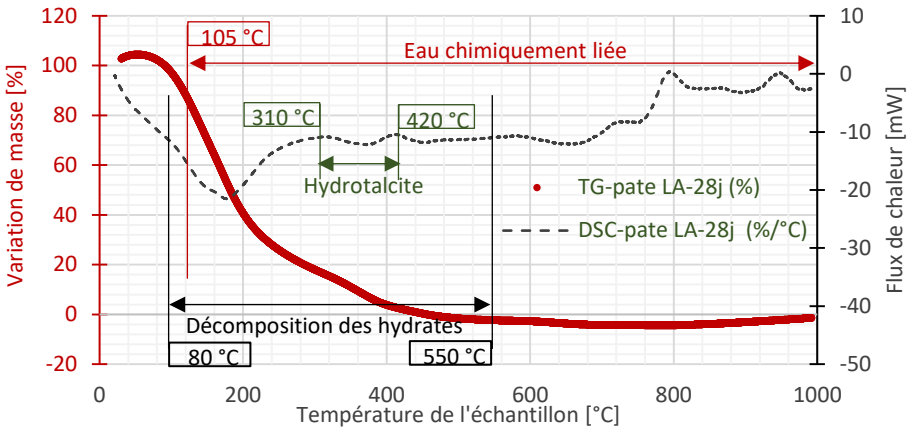


Figure III.11 : Courbe DTG (dérivée de l'ATG par rapport à la température de l'échantillon) et DSC (flux de chaleur) de la pâte de laitier activé à l'âge de 28 jours

L'allure de la courbe du flux de chaleur est en accord avec les identifications DRX. En effet, les analyses DRX (reportées dans l'Annexe 3) ont permis de déterminer la nature des produits d'hydratation présents. Plusieurs formes de types C-S-H (dont incorporant du Al et de Na), ettringite et AFm se trouvent ainsi que l'hydrotalcite. Le premier pic endothermique de la courbe d'évolution du flux de chaleur est attribué majoritairement à la dés-hydroxylation des C-S-H. Le second, se situant entre 300 et 400 °C, représente la phase de décomposition de l'hydrotalcite. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Wang & Scrivener, 1994) (Chen & Brouwers, 2007) (Ben Haha, et al., 2011).

Ces études antérieures confirment que la majorité des produits d'hydratation (90%) est formée de C-S-H. Ces derniers sont d'un degré de cristallinité supérieur à celui qu'ils ont dans le ciment Portland. Ils sont composés d'une couche dense correspondante aux C-S-H formés au jeune âge et d'une couche interne moins dense à ceux qui sont formés plus tard. L'hydrotalcite se présente sous forme de plaquettes et se trouve mélangé aux C-S-H.

Les deux derniers pics de la courbe du flux de chaleur qui apparaissent entre 600 et 1000 °C peuvent être expliqués par la présence d'une carbonatation parasite de l'échantillon testé d'une part et la décomposition des grains de laitier anhydres d'autre part (au-delà de 800°C).

Pour évaluer la fraction massique de l'eau liée à l'hydrotalcite et aux hydrates correspondants à la plage de température de décomposition de 80 à 550°C (majoritairement de C-S-H, avec de l'ettringite, AFm), les calculs basés suivants sont effectuées (indiquées dans III.2.2ii.c) :

$$\%\omega_{hydrates} = 100 \times \frac{\Delta m_{ech_{80\to550°C}} - \Delta m_{blanc_{80\to550°C}}}{m_{ech}} \qquad \text{Équation III.14}$$

$$\%\omega_{hydrotalcite} = 100 \times \frac{\Delta m_{ech_{310\to420°C}} - \Delta m_{blanc_{310\to420°C}}}{m_{ech}} \qquad \text{Équation III.15}$$

Avec $\%\omega_{hydrates}$ le pourcentage massique d'hydrates contenus dans l'échantillon [%],

$\Delta m_{ech_{t_i\to t_f}}$ la perte de masse de l'échantillon entre les températures t_i et t_f [g],

$\Delta m_{blanc_{t_i\to t_f}}$ la perte de masse du creuset vide entre les températures t_i et t_f [g],

$\%\omega_{hydrotalcite}$ le pourcentage massique d'hydrotalcite contenu dans l'échantillon [%],

m_{ech} la masse initiale de l'échantillon broyé introduit dans l'ATG [g].

Identiquement, la teneur en eau chimiquement liée, totale, ω, corrigée par rapport à la carbonatation parasite pouvant avoir lieu (plage de température de 600 à 880°C correspondant à la décomposition du carbonate de calcium) est calculée suivant l'**Équation III.16** :

$$\omega = 100 \times \frac{\Delta m_{ech_{105\rightarrow1000°C}} - \Delta m_{blanc_{105\rightarrow1000°C}} - (\Delta m_{ech_{600\rightarrow880°C}} - \Delta m_{blanc_{600\rightarrow880°C}})}{m_{ech}} \quad \textit{Équation III.16}$$

Les résultats exprimés en termes d'évolution en fonction de l'âge des échantillons testés sont représentés dans la Figure III.12.

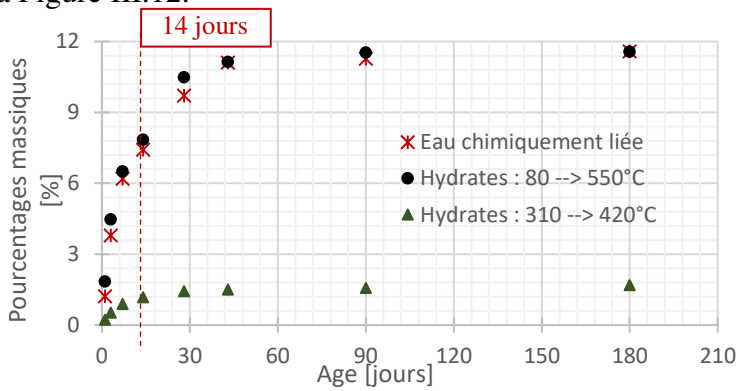


Figure III.12 : Pourcentages massiques d'hydrates et d'eau chimiquement liée déterminées à partir des mesures ATG dans les échantillons de mortier de laitier activé

Cette figure montre que la part d'hydrotalcite formée est faible par rapport aux autres hydrates. De plus, sa formation montre une légère augmentation au-delà de 14 jours d'hydratation. Ce sont surtout les C-S-H qui continuent à se former. A rappeler que ces valeurs sont déterminées par rapport à un seul échantillon testé pour chaque âge d'hydratation. Seuls les points à 90 jours correspondent à une valeur moyenne déterminée sur deux échantillons différents. Les coefficients de variation correspondants sont de 5,3%, 1,4% et 1,9% pour $\%\omega_{hydrotalcite}$, $\%\omega_{hydrates}$ et ω respectivement.

A partir de cette teneur en eau, le degré d'avancement $\xi_\omega(t)$ peut être calculé suivant l'**Équation III.4**. La valeur de la teneur en eau liée à l'infini ω_∞utilisée est celle qui est déterminée sur les échantillons les plus vieux (180 jours). L'évolution de ce degré d'avancement (avec la dispersion des points à 90 jours) est donnée par la **Figure III.13** :

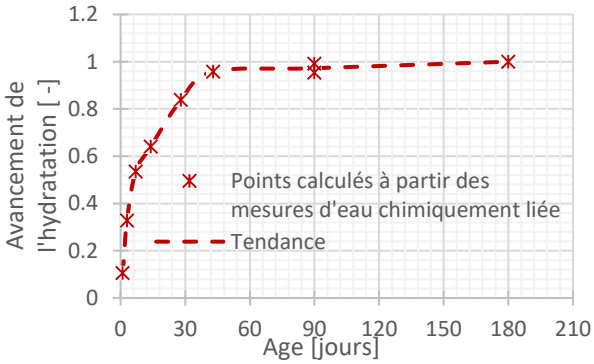


Figure III.13 : Degré d'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé déterminé à partir de la mesure d'eau liée sur des échantillons âgées de 1 à 180 jours

Cette courbe montre une évolution importante du matériau entre 28 et 45 jours. En effet le degré d'avancement passe de 0,86 à 0,98 entre ces deux âges. Au-delà de 45 jours, ce degré d'avancement n'évolue pas significativement.

d) Comparaison des résultats de calorimétrie

A partir des résultats de l'essai de calorimétrie semi-adiabatique, l'affinité chimique du matériau est calculée. Tout d'abord, l'évolution de la température correspondante à un essai de calorimétrie adiabatique est calculée :

$$Q(t) = C \times (T_{adiab}(t) - T_{adiab}(0)) \qquad \textit{Équation III.17}$$

Avec $T_{adiab}(t)$ la température adiabatique calculée à l'instant t [K]
$T_{adiab}(0)$ la température adiabatique initiale [K]

Ensuite, la chaleur latente d'hydratation est déterminée :

$$L = \frac{C\left(T_{adiab}(\infty) - T_{adiab}(0)\right)}{\xi_{\infty}} \qquad \textit{Équation III.18}$$

Avec $T_{adiab}(\infty)$ la température adiabatique calculée à l'infini [K]

Les calculs donnent une valeur de 105.10^6 J.m^{-3}. Finalement, moyennant l'**Équation III.5**, la fonction d'affinité est établie et décrite par l'intermédiaire d'un polynôme du 6ème degré comme le montre la **Figure III.14**. Pour le faire, un rapport $\frac{E_a}{R}$ de 6000 K est utilisé (Fernandez-Jimenez & Puertas, 1997) (Huanhai, et al., 1993).

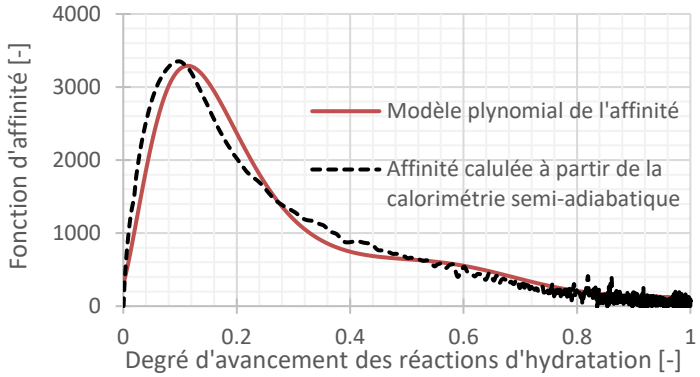


Figure III.14 : Modélisation de la fonction d'affinité chimique du mortier de laitier activé déterminée à partir des essais semi-adiabatiques

Les résultats des deux essais calorimétriques effectués sont confrontés essentiellement pour regarder la validité de l'expression de la fonction d'affinité chimique calculée. Ainsi, une évolution du flux de chaleur pendant un essai de calorimétrie isotherme, effectué à la même température des essais réalisés, est calculée analytiquement en utilisant cette fonction. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux. Ils sont exposés dans la **Figure III.15** et la **Figure III.16**.

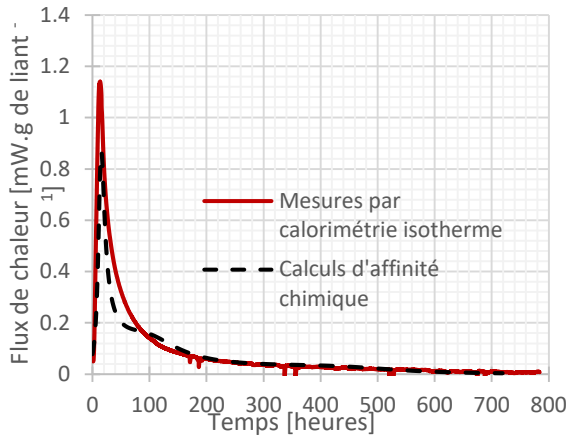


Figure III.15 : Comparaison du flux de chaleur des réactions d'hydratation calculé à l'aide du modèle d'affinité chimique et mesuré expérimentalement

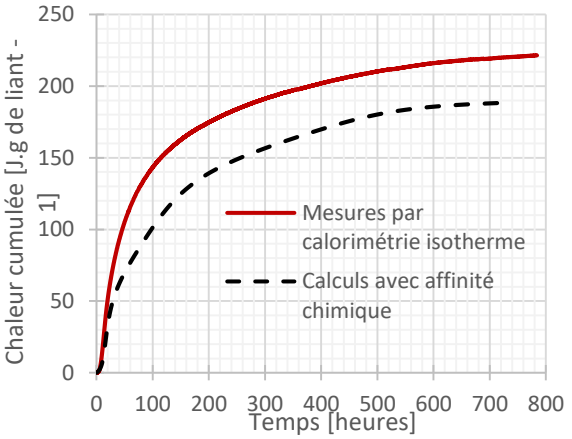


Figure III.16 : Comparaison de la chaleur cumulée des réactions d'hydratation calculée à l'aide du modèle d'affinité chimique et mesurée expérimentalement

Les courbes de la **Figure III.15** montrent un bon accord entre le flux de chaleur calculé à partir de la fonction d'affinité chimique et celui mesuré en µcalorimétrie isotherme, mais une sous-estimation de la chaleur cumulée au-delà de 20 heures de mesure est reflétée par les courbes de la **Figure III.16**. Le modèle thermochimique (**Équation III.5** et **Équation III.7**) sous-estime légèrement la valeur du pic de chaleur initial accompagnant les réactions d'hydratation. Cependant la cinétique de ces réactions est proprement reproduite à très jeune âge (30 heures) et à long terme (30 jours) comme le montre la **Figure III.17**.

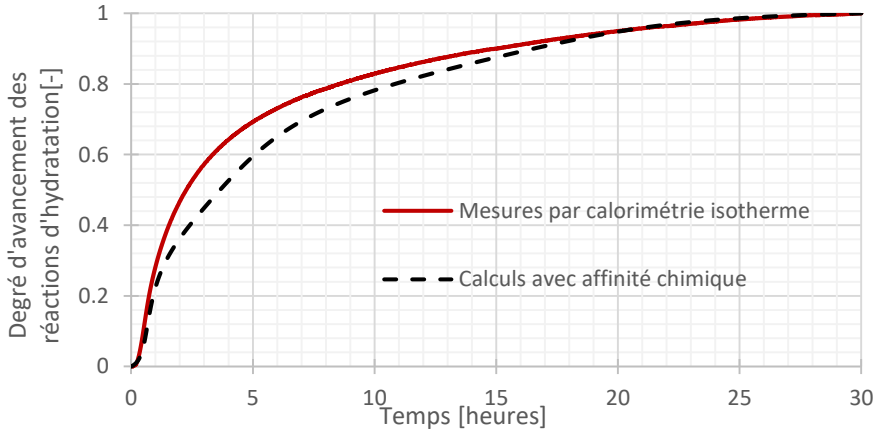


Figure III.17 : Comparaison de l'avancement des réactions d'hydratation par rapport à 30 jours (720 heures) calculé à l'aide du modèle d'affinité chimique et à partir des mesures expérimentales

Cet écart entre les deux résultats en termes de chaleur cumulée vient donc plutôt de la chaleur latente déterminée à partir des essais de calorimétrie semi-adiabatique. En effet, en augmentant cette dernière de 15%, la chaleur cumulée calculée à 30 jours rejoint celle qui est mesurée par calorimétrie isotherme. Cette erreur sur le calcul de la chaleur latente peut être expliquée par plusieurs points reliés aux incertitudes expérimentales : la précision des thermocouples utilisés pour suivre l'évolution de la température en calorimétrie semi-adiabatique, les corrections des déperditions par les parois la bouteille Langavant et surtout la valeur de capacité calorifique du matériau. En effet, celle-ci est considérée constante dans le temps et indépendante de la température alors que sa diminution avec l'avancement des réactions d'hydratation a été déjà

observée sur les matériaux cimentaires (Mounanga, 2003). De plus, les coefficients de déperdition du calorimètre sont déterminés par un étalonnage en régime permanent. Ils ne sont pas donc tout à fait exacts pour des chaleurs qui évoluent dans le temps (Briffaut, et al., 2012). Elle peut être également expliquée par la variabilité du mortier de laitier activé.

e) Comparaison des résultats de calorimétrie au suivi ATG/DSC

Dans la **Figure III.18**, le degré d'avancement des réactions d'hydratation calculé à partir de l'eau chimiquement liée est comparé à celui qui est calculé à partir de la fonction d'affinité chimique.

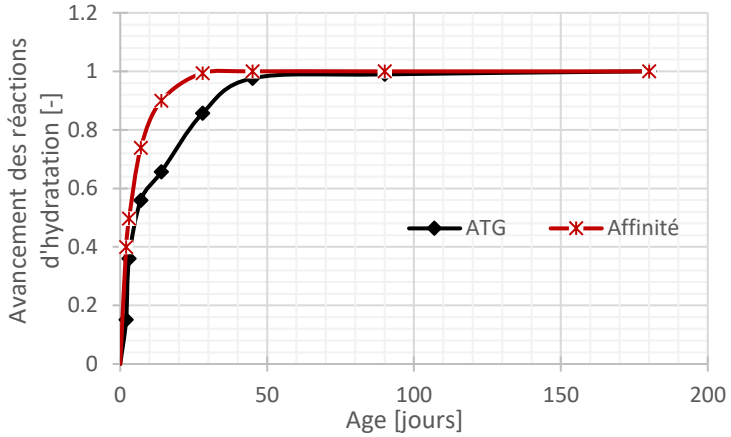


Figure III.18 : Résultats du calcul du degré d'avancement des réactions d'hydratation par rapport à l'âge de 180j à partir du suivi de l'eau chimiquement liée par ATG

Ce résultat n'est pas en accord avec les résultats de suivi de l'avancement des réactions d'hydratation par les méthodes calorimétriques qui ne montrent pas d'évolution significative du système au-delà de 28 jours. Les deux degrés sont en concordance à jeune âge mais une différence importante est observée à partir de 28 jours. Ceci peut être lié aux limites de mesure des essais calorimétriques. En effet, les réactions d'hydratation qui se poursuivent au-delà de 28 jours, et qui sont traduites par la formation de nouveaux hydrates augmentant ainsi la teneur en eau liée, sont accompagnées d'un dégagement de chaleur trop faible pour pouvoir être détecté par les essais de calorimétrie.

iii. Structure poreuse

Les essais de porosité accessible à l'eau permettent de déterminer la valeur de la masse volumique du matériau et de sa porosité totale. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau III.4** :

Tableau III.4 : Résultats des essais de porosité accessible à l'eau effectués sur des échantillons de mortier de laitier activé à l'âge de 28 jours à 40 °C

Masse volumique [kg.m^{-3}]		**Porosité totale [%]**	
Valeur moyenne	Coefficient de variation CV (%)	Valeur moyenne	Coefficient de variation CV (%)
2186	0,34	26,3	0,53

La masse volumique déterminée est très proche de celle calculée à partir de la composition massique du mortier de laitier activé (2182 kg.m^{-3}).

Les essais de porosité accessible au mercure sont effectués à l'âge de 28 et 45 jours. La comparaison entre la structure poreuse du mortier aux deux âges de mesure est illustrée dans la **Figure III.19**.

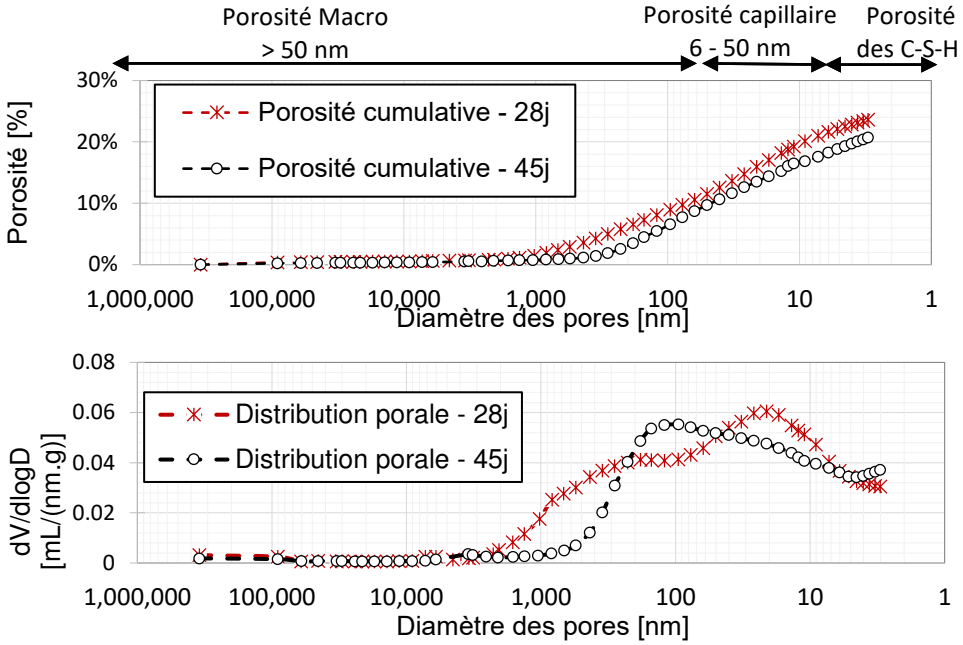


Figure III.19 : Evolution de la structure poreuse du mortier de laitier activé entre 28 et 45 jours – (a) porosité cumulative et (b) distribution porale

Un volume total de pores de l'ordre de 23,7 % (porosité au mercure) est mesuré pour le mortier de laitier activé à 28 jours d'hydratation. Cette valeur est inférieure à celle qui est déterminée par porosité accessible à l'eau (26,3 %). En effet, la pression la plus élevée d'intrusion de mercure appliquée correspond à un diamètre de pores de 3 nm. Les pores ayant des diamètres inférieurs ne sont pas accédés. En revanche, en prenant compte des conditions hygrométriques du séchage (HR = 20 %), une pression capillaire de l'ordre de 220 MPa est calculée. Moyennant la loi de Kelvin-Laplace, (en supposant que cette loi reste valable pour des tailles de pores aussi petites) le rayon de pore accessible est de 1 nm. Ceci justifie la légère augmentation de la valeur de porosité totale mesurée.

La structure porale du laitier activé semble être uniforme. La plus grande partie de la porosité se situe dans la famille des macrospores (> 50nm) et des pores capillaires (6-50 nm). Cependant une évolution importante de cette structure est observée entre 28 et 45 jours d'hydratation. La structure porale du liant se raffine. Une diminution du volume de macrospores de 11,5 à 10,7 % volumique est observée entre 28 et 45 jours avec un décalage vers les pores les plus fins dans cette famille. Une diminution importante de la porosité capillaire peut être aussi remarquée, bien que la porosité des C-S-H ne présente pas une augmentation importante. Une augmentation des pores ayant des diamètres inférieurs à 3 nm peut être attendue. Ces résultats sont récapitulés dans le

Tableau III.5 pour une comparaison plus aisée.

Tableau III.5 : Comparaison de la porosité totale et de la structure porale du mortier de laitier activé à l'âge de 28 et 45 jours

Âge [jours]	Porosité totale [% vol.]	Pics de pores [nm]	Macro-porosité	Porosité capillaire	Porosité CSH
28	23,7 ± 7%	150 nm / 20 nm	11,5 ± 4%	10,1 ± 11%	2,0 ± 7%
45	21,1 ± 3%	120 nm	10,7 ± 4%	8,2 ± 2%	2,2± 5%

Ces résultats montrent que le mortier de laitier activé évolue d'une façon significative entre 28 et 45 jours d'hydratation. Des produits d'hydratation supplémentaires se forment raffinant la structure porale. Cette conclusion rejoint les résultats des essais ATG et montrent ainsi que le degré d'hydratation déterminé à partir du suivi ATG est plus réaliste.

iv. Conclusions

Cette partie du travail a permis de répondre aux objectifs fixés quant à la modélisation thermochimique et la compréhension de l'avancement des réactions d'hydratation du mortier de laitier activé à la soude (en présence de retardateur) étudié. Elle a également permis de comparer différentes méthodes expérimentales classiquement employées pour suivre le degré d'avancement de ces réactions et de bien comprendre les avantages et les limites de chacune dans le cas particulier du faible échauffement thermique et de l'aspect lent de l'hydratation du laitier activé à la soude.

Sur le volet de la modélisation, la fonction d'affinité chimique et la chaleur latente du mortier ont été calculées à partir des essais de calorimétrie semi-adiabatique, moyennant une valeur de capacité calorifique constante du mélange, mesurée expérimentalement.
Ensuite, ces résultats sont utilisés pour simuler l'essai de µcalorimétrie isotherme effectué pendant 30 jours. Ceci permet de calculer une évolution du flux de chaleur dégagée par les réactions d'hydratation et d'en déduire un degré d'avancement de celles-ci (par rapport à la fin des essais). La comparaison des résultats numériques aux résultats expérimentaux montre que l'évolution du degré d'avancement est bien reproduite, mais que la chaleur d'hydratation est sous-estimée. Cette sous-estimation peut être rattrapée en augmentant la valeur de la chaleur latente (calculée à partir des essais semi-adiabatiques) de 15%. Ceci a déjà été rencontré pour les liants de type CEM I (Briffaut, 2010).
Après, l'évolution du degré d'hydratation déterminée à partir des essais calorimétriques est comparée à celle déterminée à partir du suivi de la teneur en eau liée par ATG. Ce degré est déterminé par rapport à des temps d'hydratation allant jusqu'à 180 jours. Une divergence existe entre les deux évolutions : alors que le premier degré (calorimétrique) plafonne à partir de 28 jours d'hydratation, le second (ATG) continue à évoluer entre 28 et 90 jours et se stabilise après. Cette évolution est confirmée à partir du raffinement de la structure poreuse du mortier entre 28 et 45 jours détecté par poromercure.
Ces comparaisons montrent que la fonction d'affinité chimique classiquement utilisée pour les matériaux standards arrive à bien décrire l'évolution de l'hydratation au jeune âge (représentativité jusqu'à 30 jours d'hydratation correspondant au moment où un certain palier est atteint en termes de chaleur cumulée en µcalorimétrie isotherme). Cependant, ce modèle atteint ses limites très rapidement (28 jours) et ne permet pas de prédire l'avancement à long

terme. Au-delà de 30 jours d'hydratation, la chaleur accompagnant l'avancement des réactions d'hydratation est trop faible pour qu'elle soit captée par les méthodes calorimétriques. Cependant, Le degré d'avancement calculé à partir des mesures d'ATG semble présenter une meilleure alternative. Néanmoins, ces résultats (la bonne représentativité à court terme quand les déformations thermiques sont importantes et le faible échauffement à long terme) valident l'utilisation de la fonction d'affinité chimique pour les simulations thermochimiques (modèle décrit par l'Équation III.5 et l'Équation III.7).

Sur le volet de la compréhension des mécanismes d'hydratation du mortier de laitier activé étudié, les conclusions suivantes peuvent être tirées. L'activation du laitier à la soude est caractérisée par une hydratation initiale rapide qui vient après une période d'induction significativement courte. Cette réaction instantanée entraîne une formation rapide de C-S-H denses limitant la diffusion d'eau à travers et diminuant par la suite le degré d'hydratation du laitier. La présence du retardateur dans la formulation étudiée prolonge cette période d'induction et permet de ralentir la précipitation des produits d'hydratation à jeune âge présentant ainsi un avantage pour la poursuite des réactions à long terme. Les hydrates principaux formés sont les C-S-H, l'ettringite et l'hydrotalcite.

III.3 DEVELOPPEMENT DES PROPRIETES MECANIQUES

Dans un premier temps, les enjeux de modélisation de la partie sont avancés (III.3.1). Ensuite les méthodes expérimentales employées pour aboutir aux paramètres de modélisation, à la compréhension de l'évolution des résistances mécaniques et du module de Young du mortier de laitier activé sont détaillées (III.3.2). Finalement, les résultats obtenus à partir des essais expérimentaux et les modèles tirés sont discutés (III.3.3).

III.3.1 Enjeux de modélisation

Une bonne prédiction du développement des propriétés mécaniques est indispensable pour l'étude de la durabilité des structures à bases de liants hydrauliques. En effet, l'accroissement de la rigidité du matériau à partir de la prise, et par la suite de son module de Young, est le facteur qui détermine l'amplitude des contraintes générées par toute restriction de déformations. D'autre part le développement des résistances mécaniques est le facteur qui permet de juger de la capacité du matériau à supporter ces contraintes à tout instant. Le fluage réduit la valeur des contraintes, il est donc bénéfique quant au risque de fissuration par retrait empêché.

La première grandeur à déterminer est le temps à partir duquel le matériau commence à développer des propriétés mécaniques. Ce dernier a été longtemps confondu avec le temps de début de prise. Il a été ensuite démontré par des calculs d'homogénéisation que le temps de prise indique la création d'un chemin de percolation entre les grains de liants sans que le matériau ait développé des résistances mécaniques (Bernard, et al., 2003). Un seuil de percolation mécanique est défini par le moment où les grains de liants sont connectés entre eux par des produits d'hydratation. Ainsi, ce seuil correspond au degré d'hydratation à partir duquel les propriétés cohésives des hydrates formés fournissent au liant des résistances mécaniques (Stefan, 2009).

Dans cette étude, le seuil de percolation utilisé pour la modélisation correspond au temps de début de prise. Ce paramètre est facile à déterminer expérimentalement.

Classiquement, deux approches pour la modélisation du développement des propriétés mécaniques sont utilisées. La première, la plus courante, consiste à décrire cette évolution en fonction de l'avancement du degré d'hydratation du liant. En effet, plusieurs études ont souligné l'évolution linéaire de la résistance en compression des liants hydrauliques en fonction du degré d'hydratation à partir du seuil de percolation ξ_0 et la dépendance entre cette grandeur et les autres propriétés mécaniques du matériau (module de Young et résistance en traction) (Torrenti & Benboudjema, 2005) (De Schutter, 1996). Ainsi, les propriétés mécaniques du liant hydraulique peuvent être calculées suivant l'**Équation III.19** :

$$X(t) = X_\infty \times \{\bar{\xi}(t)\}^{a_X} \qquad \text{Équation III.19}$$

$$\bar{\xi}(t) = \frac{\xi(t) - \xi_0}{\xi_\infty - \xi_0} \qquad \text{Équation III.20}$$

Avec X la propriété mécanique considérée : $X = f_c$ pour la résistance en compression, $X = f_t$ pour la résistance en traction et $X = E_s$ pour le module de Young statique, X_∞ la valeur de la propriété à l'infini et a_X sa puissance d'évolution.

La deuxième approche est celle qui fait intervenir le temps équivalent, fonction de la maturité du liant. Il est donné par :

$$t_e(t,T) = \int_0^t \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \mathrm{d}t \qquad \text{Équation III.21}$$

Avec T_{ref} la température de référence [K] égale à la température dans la salle de conservation des échantillons (25°C ou 298 K).

Elle est basée sur le concept de la maturité qui, comme le concept du degré d'avancement des réactions d'hydratation, traduit le niveau de durcissement du liant hydraulique (Wirquin, et al., 2002). Il tient compte de l'effet couplé du temps et de la température sur la cinétique d'avancement des réactions d'hydratation. L'âge équivalent est défini par rapport à une température de référence, qui sera prise égale à la température de cure dans cette étude. Il correspond au temps pendant lequel le matériau doit être maintenu à la température de référence pour atteindre la même maturité que dans les conditions réelles de conservation.

En se basant sur les expressions dans l'EC2 (EC2, 1992), la fonction β_c , faisant intervenir le temps équivalent, est modifiée pour prendre en compte le seuil de percolation défini comme temps de début d'évolution des propriétés mécaniques :

$$\beta_c = \exp\left[s\left(1-\sqrt{\frac{28}{\langle t_e - t_0\rangle_+}}\right)\right] \qquad \textit{Équation III.22}$$

Avec s Paramètre déterminé expérimentalement

Ainsi, les propriétés mécaniques peuvent être calculées suivant l'**Équation III.23** :

$$X(t_e) = X_{28} \times (\beta_c)^{n_X} \qquad \textit{Équation III.23}$$

Avec X la propriété mécanique cherchée : $X = f_c$ pour la résistance en compression, $X = f_t$ pour la résistance en traction et $X = E_s$ pour le module de Young statique, n_X l'exposant d'évolution correspondant.

Pour pouvoir juger et choisir le modèle adéquat pour la description de l'évolution des propriétés mécanique du mortier de laitier activé à la soude, une étude expérimentale a été mise en œuvre afin de déterminer les paramètres d'entré des modèles et de les valider. Dans un premier temps, le **temps de début de prise** est identifié à l'aide de l'essai Vicat. Ensuite, des **mesures ultrasons** permettent de suivre l'évolution de la rigidité du matériau. Finalement, des essais mécaniques destructifs classiques sont effectués pour déterminer l'évolution du module de Young statique du matériau, de sa résistance en compression (**compression uniaxiale**) et da résistance en traction (**essai de flexion trois points**).

Tableau III.6 : Tableau récapitulant les paramètres de modélisation à déterminer et les méthodes expérimentales correspondantes dans la partie III.3

Paramètre étudié	Méthode expérimentale	Paragraphe
Temps de prise ($\boldsymbol{t_0}$)	Essai Vicat	III.3.2i
Paramètres d'évolution du module de Young ($\boldsymbol{E_{s\infty} - a_{E_s} - E_{s28}\ et\ n_{E_s}}$)	Mesures ultrasonores / compression uni-axiale	III.3.2ii/III.3.2iii

Paramètres d'évolution de la résistance en compression ($f_{c\infty} - a_{f_c} - f_{c28}$ et n_{f_c})	Compression uni-axiale	III.3.2iii
Paramètres d'évolution de la résistance en traction ($f_{t\infty} - a_{f_t} - f_{t28}$ et n_{f_t})	Flexion trois points	III.3.2iv

III.3.2 Méthodes expérimentales

Les éprouvettes durcies destinées aux essais mécaniques sont toutes démoulées à l'âge de 24 heures, emballées d'un film alimentaire puis d'une double couche de papier d'aluminium adhésif et stockées dans une salle à température contrôlée (23 ± 1°C). Pour chaque essai, les résultats représentés correspondent à la moyenne de ceux déterminés sur trois éprouvettes différentes.

i. Temps de prise

Le temps de début de prise est la durée qui s'écoule entre l'instant de gâchage, c'est-à-dire l'instant du premier contact entre le ciment et l'eau, et le début de prise. Pour le déterminer, un appareil de Vicat programmé suivant la norme (NF-EN-196-3, 2009) est utilisé. Il s'agit d'enfoncer une aiguille dans la pâte de ciment à plusieurs reprises jusqu'à ce que l'aiguille cesse de s'enfoncer et s'arrête à une distance de 4 +/-1mm du fond du moule. L'essai est conduit dans la salle de conservation des échantillons (35% ± 5% HR - 23°C ± 1°C), la fréquence d'échantillonnage étant d'une pénétration toutes les 10 minutes.

L'effet de l'ajout du retardateur de prise est déterminé en faisant l'essai sur la formulation étudiée comme sur la formulation sans citrates. Les essais sont conduits dans la salle de conservation des échantillons pour assurer une température constante.

Figure III.20 : Appareil à aiguille Vicat utilisé pour déterminer le temps de début de prise du matériau

ii. Mesures ultrasonores

Le principe des méthodes de mesures ultrasons est de déterminer la vitesse de propagation d'une onde ultrasonore dans un matériau donné. Dans ce but, un émetteur et un capteur d'ondes ultrasonores longitudinales sont utilisés. L'émetteur est relié à un générateur de courant, le récepteur à un oscilloscope. Les capteurs ont une fréquence de 2,25 Hz. Il est ainsi possible de quantifier la durée de propagation de l'onde et d'en déduire sa vitesse de propagation dans le matériau.

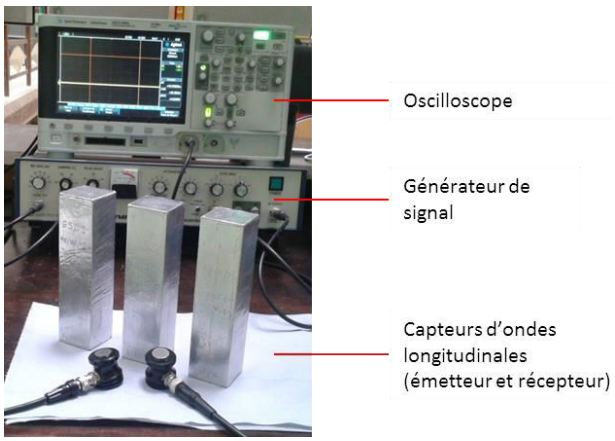


Figure III.21 : Appareils utilisés pour suivre l'évolution du module de Young dynamique du matériau par mesures ultrasons

Le module dynamique est directement lié à la vitesse moyenne de propagation de l'onde de compression et au coefficient de poisson par l'intermédiaire de l'équation suivante :

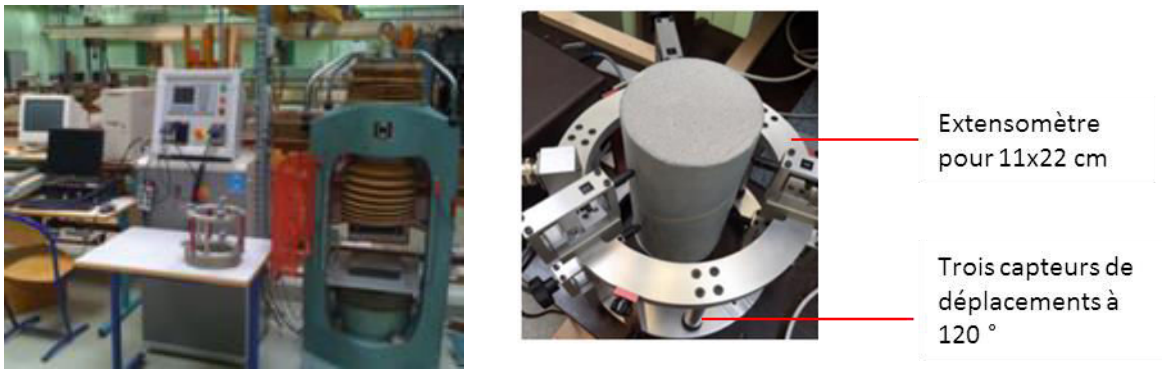
$$V_L = \frac{e}{\Delta t} = \sqrt{\frac{E_d(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \qquad \text{Équation III.24}$$

Avec V_L la vitesse des ondes longitudinales dans le matériau [m/s]
Δt durée de propagation de l'onde mesurée entre les deux signaux émis et reçu [s]
e l'épaisseur du matériau traversée par l'onde [m]
E_d le module d'Young dynamique du matériau [GPa]
ν le coefficient de Poisson du matériau
ρ la masse volumique du matériau [Kg/m^3]

Notons aussi que le coefficient de Poisson est supposé égal à 0,2.

iii. Compression uniaxiale

Les essais de compression sont réalisés à l'aide d'une presse hydraulique d'une capacité de 2500 KN. Trois éprouvettes 11x22 cm munies d'un extensomètre sont testées à chaque fois. Les éprouvettes sont chargées à une vitesse de 500 N/s suivant la norme (NF-EN-1015-11, 2000). Le protocole de chargement est fixé de façon à avoir une valeur fiable du module de Young statique (Torrenti, et al., 1999).



(a) *(b)*

Figure III.22 : Dispositifs utilisés pour effectuer les essais de compression uniaxiale – (a) la presse utilisée – (b) l'extensomètre servant à mesurer les déplacements de l'éprouvette testée

iv. Flexion trois points

La flexion trois points est une méthode de mesure destructive donnant la force appliquée à la rupture d'une éprouvette. Une presse électromécanique est utilisée pour effectuer les essais à une vitesse de 0,1 mm/s selon la norme (NF-EN-196-1, 2006).

Figure III.23 : Machine électromécanique utilisée pour effectuer les essais de flexion trois points

III.3.3 Résultats et discussion

Au début, le temps de début de prise du mortier de laitier activé est présenté (III.3.3i). L'effet de la présence du retardateur utilisé dans la formulation est déterminé. Ensuite, les évolutions du module de Young du matériau déterminées par le suivi à l'aide des ondes ultrasons (méthode non destructive) et par les essais de compression uni-axiale (méthode destructive) sont comparées (III.3.3ii). Egalement, le développement des résistances en traction et en compression du matériau est présenté (III.3.3iii). A la fin, les approches de modélisation avancées dans la partie III.3.1 sont testées afin de déterminer le modèle le plus adéquat à ce type de matériau (0).

i. Temps de début de prise

Les résultats sont reportés dans la **Figure III.24**. Le temps de début de prise de la formulation étudiée est de 165 minutes alors que celui de la formulation sans retardateur est de 120 minutes. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec ceux de la µcalorimétrie isotherme comme le montre la **Figure III.25**.

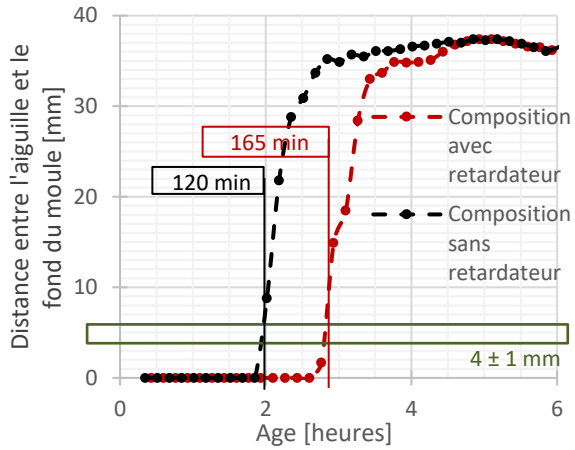


Figure III.24 : Détermination du temps de début de prise à partir des résultats de l'essai Vicat du mortier de laitier activé avec et sans retardateur

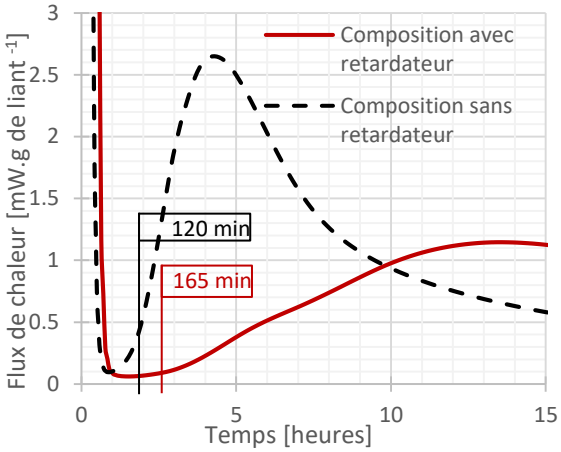


Figure III.25 : Corrélation entre temps de début de prise et calorimétrie isotherme du mortier de laitier activé avec et sans retardateur

En effet, ces temps déterminés appartiennent bien au début de la phase initiale d'accélération précédent l'apparition du pic principal d'hydratation suivi par calorimétrie isotherme.

ii. Module de Young

L'évolution du module de Young du mortier de laitier activé à la soude est suivie à l'aide de deux méthodes différentes : statique et dynamique. Les résultats sont comparés dans la **Figure III.26**.

Le suivi par mesures ultrasonores est une méthode non destructive qui présente une simplicité de mise en œuvre et permet de multiplier les points dès le premier jour. Cependant, les résultats indiquent des valeurs bien supérieures à celles des mesures avec extensomètres et ceci pour tous les âges testés. Cette surestimation peut être expliquée par plusieurs points. En effet, les mesures ultrasons constituent des mesures en dynamique de la rigidité du matériau alors que les mesures avec l'extensomètre lors des essais de compression uni-axiale sont des mesures en quasi-statique. Le mode de sollicitation du matériau est donc différent et l'effet d'inertie en dynamique est responsable d'une réponse plus rigide du matériau.

De plus, la valeur du coefficient de Poisson utilisée dans les calculs ($\nu = 0{,}2$) est une valeur théorique. En utilisant des valeurs de coefficient de poisson dynamique plus élevées, la différence entre les deux modules calculés diminue. Les coefficients de poisson dynamiques, comme pour le module de Young, ont généralement une valeur plus élevée qu'en statique (Carette, et al., 2012).

La cinétique d'évolution de ces deux valeurs de module est comparée dans la **Figure III.27**.

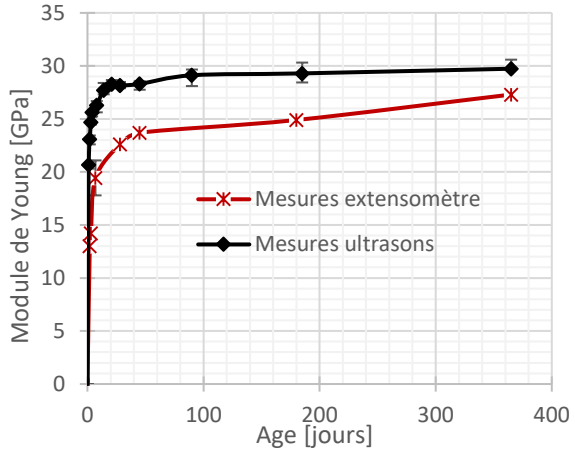


Figure III.26 : Evolution du module de Young dynamique (mesuré par ultrason) et statique (mesuré par extensomètre) du mortier de laitier activé

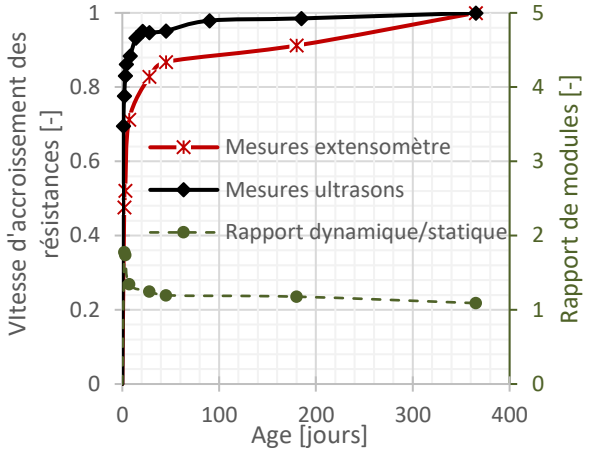


Figure III.27 : Comparaison de la cinétique d'évolution du module de Young dynamique et statique du mortier de laitier activé et du rapport entre les deux

Les résultats montrent un développement plus accentué du module déterminé par mesures ultrasons. Le module de Young dynamique croît rapidement durant les premiers jours et semble plafonner à partir de 14 jours alors que le module statique présente une cinétique plus faible à jeune âge et continue à évoluer à long terme. La relation entre les deux modules n'est pas donc un simple rapport mais dépend de l'âge du matériau et donc du degré d'avancement des réactions d'hydratation entraînant surtout une évolution de la microstructure. Cette conclusion est observée également dans le cas des bétons ordinaires (Boulay, et al., 2013).

iii. Résistances mécaniques

Les évolutions des résistances mécaniques déterminées expérimentalement sont illustrées dans la **Figure III.28**.

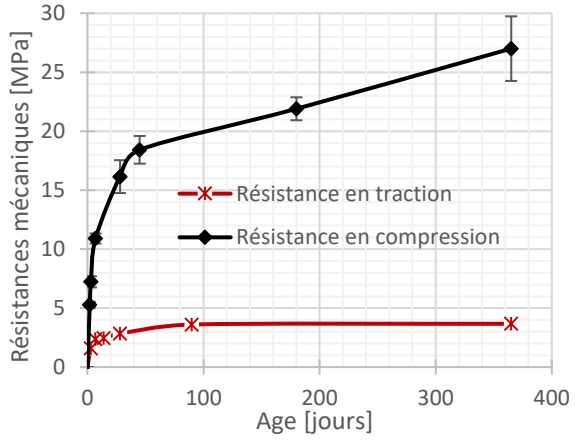


Figure III.28 : Evolution de la résistance en compression (essai de compression uniaxiale) et en traction (à partir des essais de flexion 3 points) du mortier de laitier activé

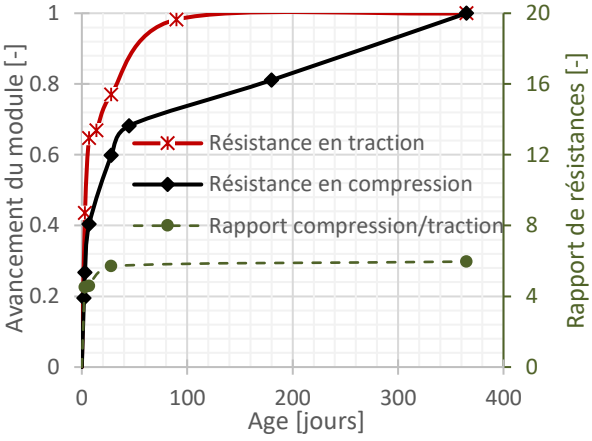


Figure III.29 : Comparaison de la cinétique d'évolution des résistances mécaniques du mortier de laitier activé et du rapport entre elles

Une augmentation rapide des résistances mécaniques est observée à jeune âge traduisant l'évolution importante du degré d'hydratation (**Figure III.18**). La cinétique de cette augmentation diminue au fur et à mesure.

Comme pour les autres liants hydrauliques, la valeur de la résistance en compression est plus importante à un âge donné que celle de la résistance en traction. De plus, la cinétique d'évolution de ces deux grandeurs est bien différente. La valeur de la résistance en traction se stabilise au bout de 90 jours alors que la résistance en compression continue à augmenter même au-delà de l'âge de 365 jours.

iv. Modélisation

La première approche décrite dans le paragraphe III.3.1 est regardée dans un premier temps. A ce sujet, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction des degrés d'hydratation déterminés à partir du modèle d'affinité chimique (calculé à partir des essais semi-adiabatique – validé par rapport aux résultats des essais de µcalorimétrie isotherme) et des mesures d'ATG est illustrée dans la **Figure III.30**.

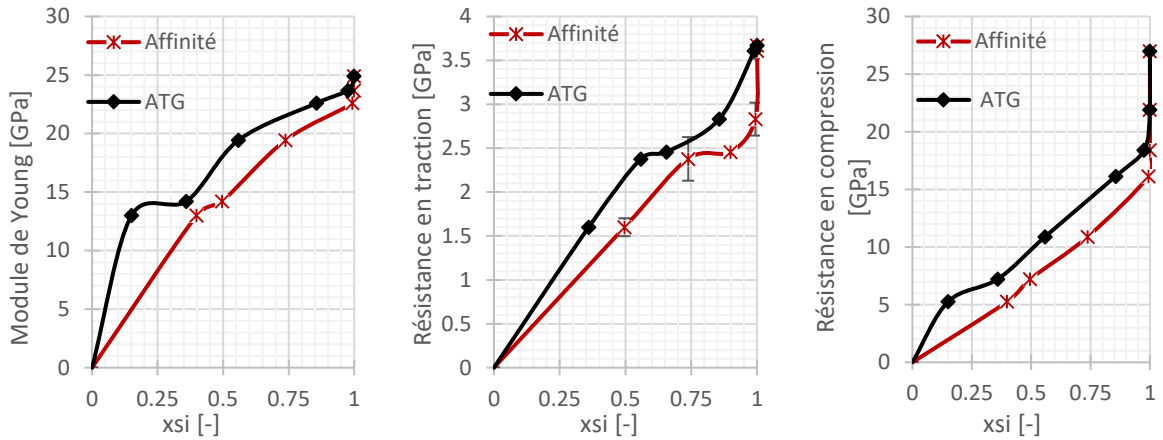
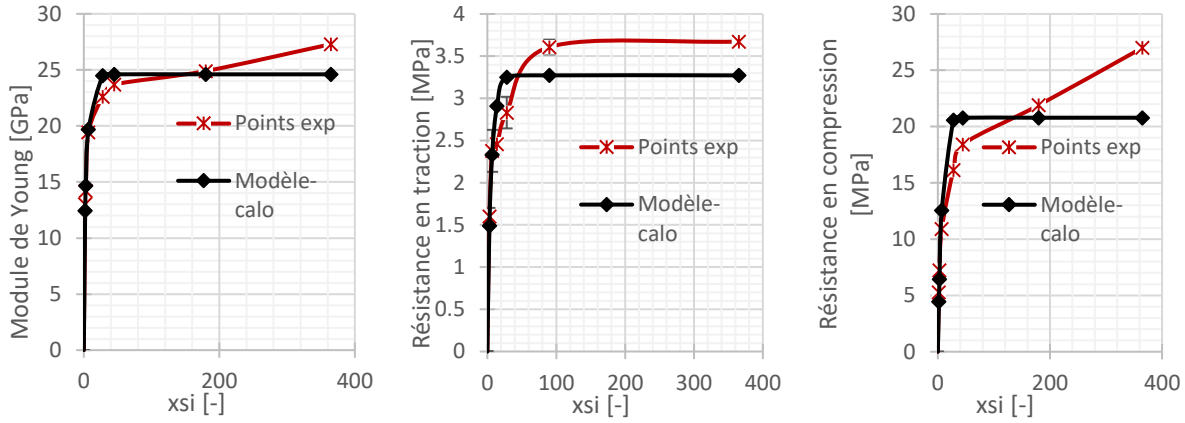


Figure III.30 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation calculé à partir de la fonction d'affinité et des résultats de suivi d'ATG

Les courbes montrent un plafonnement du degré d'hydratation rapide par rapport aux propriétés mécaniques. Cet effet est plus marqué pour le module de Young et la résistance en compression que pour la résistance en traction. Ce modèle n'est pas donc capable de décrire le comportement mécanique du matériau à long terme. Cependant, les paramètres correspondant à cette approche sont récapitulés dans le **Tableau III.7** et les évolutions correspondantes dans la **Figure III.31**:

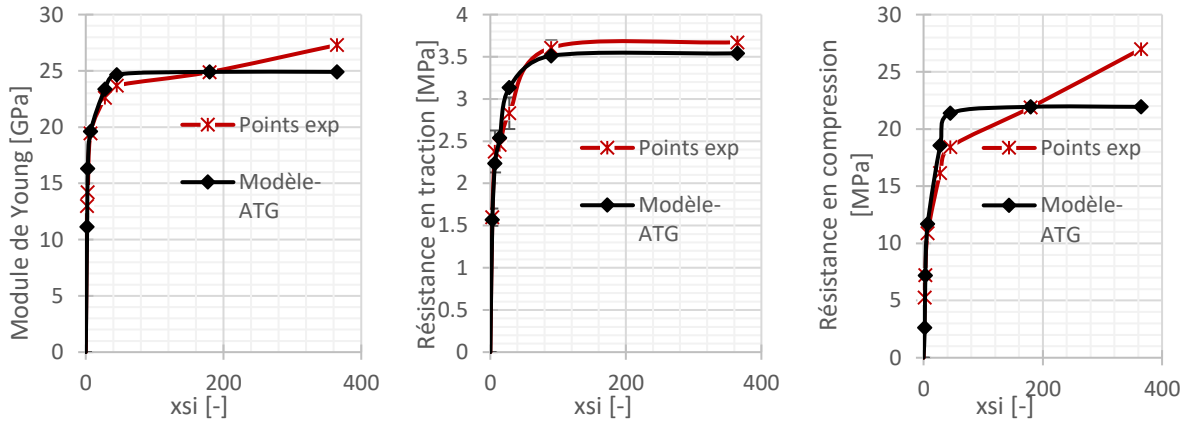
Tableau III.7 : Récapitulatif des paramètres de modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques du mortier de laitier activé en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation (ξ_0= 0,02)

Propriété X	**Module de Young statique [GPa]**		**Résistance en traction [MPa]**		**Résistance en compression [MPa]**	
	Affinité	ATG	Affinité	ATG	Affinité	ATG
X_∞	24,6	24,9	3,27	3,54	20,8	21,9
a_X	0,72	0,4	1,09	0,77	1,62	1,05



(a) (b) (c)

Figure III.31 : Modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation calculé à partir de la fonction d'affinité



(a) (b) (c)

Figure III.32 : Modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation calculé à partir des résultats de suivi d'ATG

Ensuite, le modèle basé sur le temps équivalent est testé. Les résultats de la modélisation sont regroupés dans la **Figure III.33** et la **Figure III.34**. Ils montrent une bonne concordance avec l'ensemble des résultats expérimentaux. Les paramètres ainsi identifiés sont regroupés dans le **Tableau III.8**.

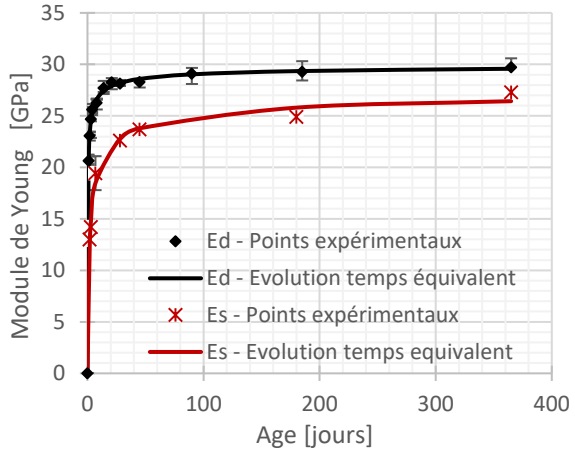


Figure III.33 : Comparaison entre les modèles temps équivalent d'évolution du module de Young statique (Es) et dynamique (Ed) du mortier de laitier activé et les points expérimentaux

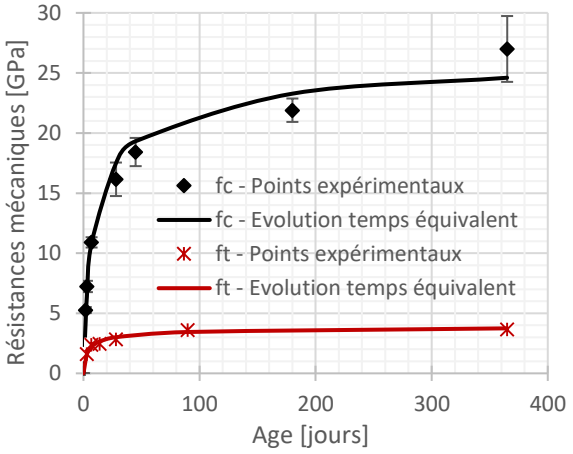


Figure III.34 : Comparaison entre les modèles temps équivalent d'évolution de la résistance en traction (ft) et en compression (fc) du mortier de laitier activé et les points expérimentaux

Propriété X	Module de Young dynamique [GPa]	Module de Young statique [GPa]	Résistance en compression [MPa]	Résistance en traction [MPa]
X_{28}	28,2	22,8	17,5	3,01
n_X	0,176	0,546	1,26	0,808

Tableau III.8 : Récapitulatif des paramètres de modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques du mortier de laitier activé en fonction du temps équivalent (t_0 = 0,142 heures, s = 0,374)

Ces paramètres confirment les observations effectuées sur les résultats expérimentaux. En effet, une puissance d'évolution plus importante indique une cinétique de croissance plus faible de la propriété correspondante. Un facteur de 3 existe entre ces paramètres en comparant les modules de Young dynamique et statique. Les valeurs indiquent également un développement de résistance en traction moins rapide que le module de Young. Ainsi, à l'âge de trois jours, la résistance en traction atteint 40% de sa valeur à l'infini alors que le module de Young statique est déjà à 55 % de sa valeur ultime (80% pour le module de Young dynamique).

Les puissances déterminées sont du même ordre de grandeur que celles généralement utilisée pour la modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires variant entre 0,84 et 1,4 pour f_c, 0,46 et 0,88 pour f_t et 0,26 et 0,62 pour E_s (De Schutter, 1996). Cependant, dans l'EC2, les valeurs de ces puissances utilisées pour le modèle de temps équivalent sont les suivantes : 1 pour f_c, 1 ou 2/3 pour f_t et 0,3 pour E_s. Ainsi, le mortier de laitier activé étudié présente une évolution plus lente du module de Young statique et de la résistance en compression que les matériaux cimentaires standards. Ceci peut être vrai à long terme. Cependant, à jeune âge, le mortier de laitier activé montre une cinétique d'hydratation plus importante que les matériaux cimentaires standards, et par la suite l'évolution des propriétés mécaniques doit être plus rapide.

v. Conclusions

Cette partie du travail a permis de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques du mortier de laitier activé à la soude et de déterminer le modèle numérique le plus adéquat pour décrire leur évolution.

L'ensemble des résultats montre une évolution importante du système au cours des 7 premiers jours d'hydratation. Au-delà de cet âge, l'évolution des propriétés mécaniques est ralentie. L'évolution de la résistance en traction devient trop faible à partir de l'âge de 90 jours, alors que le module de Young et la résistance en compression continuent à évoluer même jusqu'à 365 jours d'hydratation. Ces résultats, jusqu'à 90 jours d'hydratation, sont cohérents avec les résultats d'ATG, qui montrent une évolution de la teneur en eau chimiquement liée au-delà de 28 jours d'hydratation, à l'inverse des méthodes calorimétriques qui ne semblent indiquer aucune évolution du mortier après cet âge. Cependant, l'évolution des propriétés mécaniques est significative entre 90 et 180 jours (et au-delà) sans augmentation de la teneur en eau chimiquement liée (légère augmentation entre 90 et 180 jours mesurée par ATG). Ceci peut peut-être remettre en question la précision des mesures ATG et l'origine de l'évolution de la rigidité et la résistance mécanique du mortier de laitier activé à long terme (transformation d'hydrates, polymérisation, ...). Notons que le fluage sur les matériaux reste très dépendant de l'âge de chargement même après une « stabilisation » des propriétés mécaniques instantanées.

Sur le volet de la modélisation, une première discussion du modèle basé sur le degré d'avancement des réactions d'hydratation (décrit par l'Équation III.19 et l'Équation III.20) est faite. Deux expressions différentes de l'évolution de ce degré sont testées.
Au début, le modèle d'affinité basé sur les méthodes calorimétriques classiquement utilisé pour décrire l'évolution des propriétés mécaniques des matrices cimentaires ne correspond pas parfaitement au mortier de laitier alcali-activé, tel que défini dans cette étude. En effet, bien que ce modèle puisse être utilisé pour simuler l'évolution des propriétés à jeune âge, il est incapable de reproduire leurs évolutions à long terme. Ceci rappelle les conclusions faites à ce sujet dans la partie III.2.3iv.
Ensuite, le degré d'avancement calculé à partir des essais ATG est testé. En utilisant cet avancement, le modèle n'est pas capable de simuler l'évolution de toutes les propriétés mécaniques déterminées expérimentalement (surtout pour la résistance en compression).
Ainsi, à la lumière de ces résultats, l'expression de l'évolution des propriétés mécaniques moyennant le modèle basé sur le temps équivalent présente une meilleure alternative pour la modélisation numérique.

Les résultats expérimentaux ont également souligné l'inconvénient du suivi du module de Young à l'aide des ondes ultrasons. En effet, cette méthode de mesure surestime la cinétique d'évolution de la rigidité du matériau à jeune âge. Ceci est traduit par les puissances d'évolution déterminées pour le modèle temps équivalent. Cette observation est importante pour les calculs de sensibilité à la fissuration à jeune âge. En effet, la résistance en traction de ce type de matériau présente un avancement très lent à jeune âge Une description fine de l'évolution du module de Young au jeune âge est donc indispensable pour calculer des contraintes réalistes dans les structures.

III.4 EVOLUTION DES DEFORMATIONS DIFFEREES

Dans un premier temps, les enjeux de modélisation de la partie sont avancés (III.4.1). Ensuite les méthodes expérimentales employées pour aboutir aux paramètres de modélisation et à la compréhension des mécanismes de retrait endogène et de fluage propre du matériau (III.4.2) sont présentées. Finalement, les résultats obtenus à partir des essais expérimentaux et les modèles tirés sont discutés (III.4.3).

III.4.1 Enjeux de modélisation

En condition endogène et isotherme, les déformations différées du liant hydraulique peuvent être divisées en deux catégories : les déformations de retrait endogène (comprenant la contraction de Le Chatelier et le retrait d'auto-dessiccation) et les déformations de fluage propre. Le premier type est un moteur de fissuration puisque sa restriction interne ou externe est à l'origine du développement de contraintes de traction nuisibles au matériau. En contrepartie, le deuxième type de déformation est avantageux pour le matériau puisqu'il est responsable de la relaxation de ces contraintes. En effet, quelle que soit la théorie qui explique l'origine du fluage propre, le mécanisme responsable de l'apparition de ce type de déformations différées est liée à une redistribution des contraintes (déplacement de l'eau (Powers, 1968) ou glissement des feuillets de C-S-H (Wittmann, 1970)), dans les liants hydrauliques à base de clinker.

Une description adéquate du développement du retrait endogène est donc indispensable pour l'étude numérique de la sensibilité à la fissuration du liant hydraulique. Egalement, la prise en compte numérique du fluage propre permet de réaliser des calculs plus réalistes et d'éviter une surestimation du développement des contraintes au sein de la structure.

Classiquement, le retrait endogène est exprimé linéairement en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation. Un modèle suivant l'**Équation III.25** est ainsi proposé (Ulm & Coussy, 1998) (Benboudjema & Torrenti, 2008).

$$\varepsilon^{re}(t) = -K \times \bar{\xi}(t) \qquad \text{Équation III.25}$$

Ces déformations peuvent être également modélisées en utilisant le modèle d'évolution basé sur le temps équivalent explicité dans la partie III.3.1. Le modèle suivant peut-être ainsi utilisé :

$$\varepsilon^{re}(t_e) = \varepsilon^{re}{}_{28} \times (\beta_c)^{n_{\varepsilon^{re}}} \qquad \text{Équation III.26}$$

Quant aux déformations de fluage propre, celles-ci dépendent de l'avancement de l'hydratation du liant hydraulique mais aussi de l'âge de chargement. En effet, d'une part, le fluage est directement lié aux propriétés visqueuses du matériau qui diminuent avec le temps et l'hydratation. D'autre part, l'avancement de l'hydratation signifie une augmentation du volume d'hydrates et par la suite une augmentation du fluage qui peut être expliqué par le glissement des C-S-H. A très jeûne âge, une concurrence entre ces deux phénomènes a lieu. Cependant, une diminution de la capacité de fluage est généralement observée (Niyogi, et al., 1973) (Hilaire, 2014).

La modélisation de cette viscosité se fait à l'aide de modèles rhéologiques décrivant le fluage propre. Le modèle faisant intervenir un amortisseur est généralement fiable mais ne permet pas de reproduire la phase de recouvrement des déformations de fluage suite au déchargement. Ce

modèle est cependant choisi pour cette étude par souci de simplicité et étant donné que les contraintes sont croissantes (retrait croissant). Il est schématisé par la **Figure III.35**.

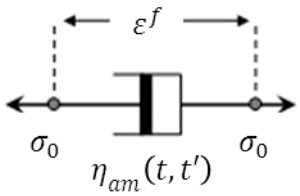


Figure III.35: Modèle rhéologique du fluage des liants hydrauliques

Ainsi, la variation des déformations de fluage $\dot{\varepsilon^f}(t)$ pour une durée de chargement Δt donnée s'exprime comme suit :

$$\dot{\varepsilon^f}(t) = \frac{\sigma_0}{\eta_{am}(t,t')} \qquad \text{Équation III.27}$$

Avec t' l'âge de chargement
σ_0 la contrainte appliquée au matériau [MPa]
$\eta_{am}(t,t')$ la viscosité du matériau qui dépend du temps et de l'âge de chargement [GPa.s].

Quant à l'évolution de la fonction de viscosité, celle-ci, comme les propriétés mécaniques précédemment décrites, peut-être modélisée en fonction du degré d'avancement des réactions d'hydratation. Une dépendance linéaire du temps doit être imposée pour reproduire la forme logarithmique du fluage en fonction du temps à long terme (Hilaire, 2014). Dans cette étude, une modélisation de la viscosité du matériau en fonction du temps équivalent est proposée. Ainsi, la viscosité du matériau suit donc l'une des deux équations suivantes :

$$\eta_{am}(t,t') = X_\infty \times \{\bar{\xi}(t)\}^{a_{\eta am}} \times t \qquad \text{Équation III.28}$$

$$\eta_{am}(t_e,t') = \eta_{am_{28}} \times (\beta_c)^{n_{\eta am}} \times t_e \qquad \text{Équation III.29}$$

Encore une fois, pour pouvoir choisir les modèles adéquats à la description de l'évolution des déformations différées du mortier de laitier activé à la soude, des essais expérimentaux sont effectués. Les déformations de **retrait endogène** sont suivies en continu sur des éprouvettes normalisées. Des essais de **fluage en compression** permettent de caractériser le comportement viscoélastique de ce liant à différents âges de chargement.

Tableau III.9 : Tableau récapitulant les paramètres de modélisation à déterminer et les méthodes expérimentales correspondantes dans la partie III.4

Paramètre étudié	Méthode expérimentale	Paragraphe
Paramètres d'évolution du retrait endogène ($\boldsymbol{\varepsilon^{re}}_\infty - \boldsymbol{a_{\varepsilon^{re}}} - \boldsymbol{\varepsilon^{re}}_{28}$ **et** $\boldsymbol{n_{\varepsilon^{re}}}$)	Suivi du retrait endogène par LVDT	III.4.2i
Paramètres d'évolution de la viscosité du matériau ($\boldsymbol{\eta_{am_{28}}}$ **et** $\boldsymbol{n_{\eta_{am}}}$)	Essais de fluage de compression	III.4.2ii

III.4.2 Méthodes expérimentales

Les éprouvettes destinées aux suivis des déformations différées sont toutes démoulées à l'âge de 24 heures, emballées d'une double couche de papier d'aluminium adhésif et stockées dans une salle à température contrôlée (23 ± 1°C).

i. Déformations de retrait endogène

Les déformations de retrait sont suivies à l'aide d'un dispositif de retrait automatisé développé au laboratoire (Olivier, 2016). Les éprouvettes (4x4x16 cm) sont munies de plots de mesure en laiton sur les faces inférieures et supérieures permettant leur positionnement. Elles reposent sur une bille en partie inférieure et sont maintenues par un capteur de déplacement LVDT (plage nominale de mesure de 2 mm, écart de linéarité de ±0,2%) en partie supérieure. Ce capteur est lié à une boîte d'acquisition pour un suivi continu des déplacements dus aux déformations endogène/thermique. Les mesures sont effectuées dans la salle contrôlée (35% ± 5% HR - 23°C ± 1°C).

Des éprouvettes supplémentaires de la même gâchée sont fabriquées et conservées dans les mêmes conditions de cure. Le suivi de masse sur ces éprouvettes permet de déterminer la perte de masse parasite et de s'assurer de l'efficacité de la méthode de protection pour garantir les conditions endogènes. De plus, des éprouvettes destinées au suivi de l'humidité relative interne au centre d'éprouvettes conservées en conditions endogènes sont testées. Il s'agit d'effectuer un trou dans l'éprouvette après décoffrage et emballage et d'y introduire une sonde capacitive d'humidité relative et de température in-situ Hygropin (précision de ±1,5% HR / ± 0,3 K).

Un suivi supplémentaire du retrait de dessiccation et de la perte de masse dans les conditions hygrothermiques de la salle est effectué. Les éprouvettes destinées sont des éprouvettes 4x4x16 cm démoulées à 24 heures et dont seules les faces du haut et du bas (dans le sens longitudinal de l'éprouvette) sont protégées par deux couches de papier d'd'aluminium adhésif.

Le bâti de mesure des déplacements ainsi que la batterie d'éprouvettes décrites ci-dessous sont illustrés la **Figure III.36** :

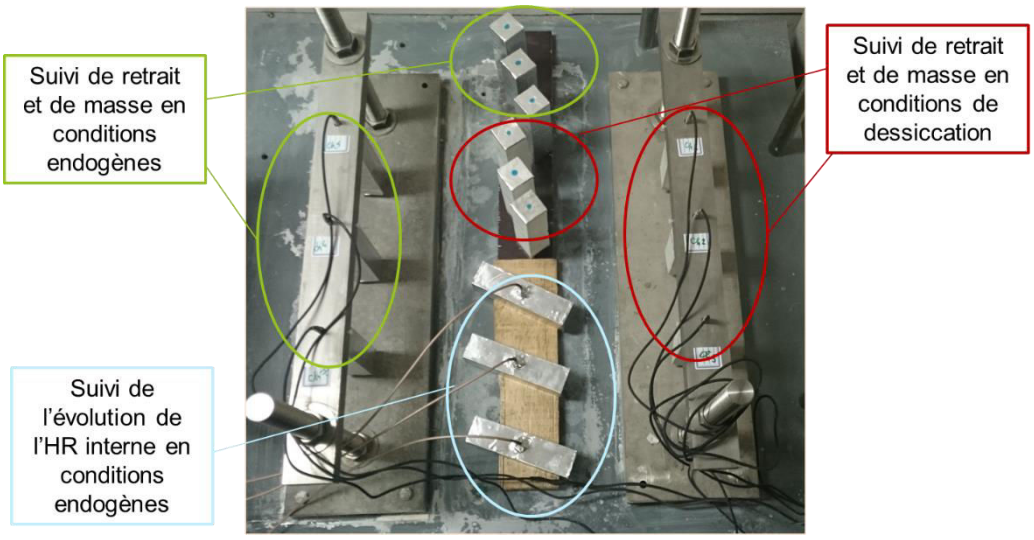


Figure III.36 : Bâti de suivi de déplacements d'éprouvettes de liants hydrauliques à l'aide de capteurs LVDT et éprouvettes consacrées au suivi de la perte en masse et de l'humidité relative interne

Une deuxième méthode de suivi de l'évolution de l'humidité interne du mortier de laitier activé à la soude est employée. Le dispositif de l'essai est illustré dans la **Figure III.37**.

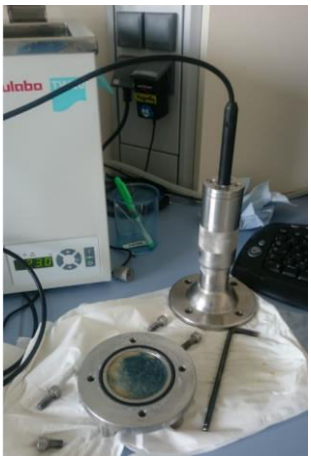


Figure III.37 : Dispositif de suivi de l'humidité relative interne dans le mortier de laitier activé

Il s'agit d'une sonde capacitive d'humidité relative (Rotronic HC2 – IC302 : précision de ±0,8% HR / ± 0,1 K) intégrée à une chambre de volume réduit destinée à recevoir un échantillon de mortier. Cette chambre est fermée à l'aide de vis de serrage et un joint en caoutchouc assure son étanchéité. L'ensemble est placé dans un bain thermostat pour garantir une bonne régulation de température (23 ± 1°C). La sonde mesure ainsi l'HR à l'équilibre qui est imposée par l'HR interne de l'échantillon.

ii. Déformations de fluage propre en compression

Les essais de fluage en compression sont réalisés sur des éprouvettes 7x7x28. L'application du chargement mécanique se fait à l'aide de vérins reliés à une pompe hydraulique et fixés à la base des bâtis de fluage représentés à la **Figure III.38** :

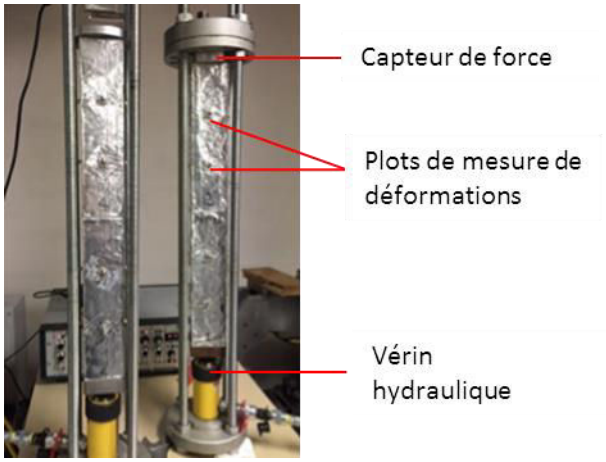


Figure III.38 : Bâti de suivi de déplacements d'éprouvettes de liants hydrauliques sous un chargement de fluage en compression appliqué à l'aide d'un vérin hydraulique

La valeur de la contrainte appliquée est égale à 30% de la résistance mécanique du mortier à l'âge correspondant sauf contre-indication. Cette précaution a pour but de rester dans le domaine linéaire. Un déformètre à billes (à base de 10 et 20 cm) permet de mesurer les

déformations entre deux plots fixés sur chacune des quatre faces de l'éprouvette. La moyenne sur ces faces permet de corriger toute flexion due à une éventuelle excentricité de la charge.

Le chargement est appliqué sur des éprouvettes du mortier de laitier activé à quatre âges différents : 3, 7, 28 jours et 1 an. Pour des raisons techniques, les éprouvettes âgées d'un an sont chargées à 20% de leur résistance en compression (déterminée expérimentalement dans la partie III.3.3iii). Deux éprouvettes sont testées à chaque fois. Le retrait endogène est déterminé avec la même méthode de mesure sur des éprouvettes identiques non chargées.

III.4.3 Résultats et discussion

Les résultats concernant les deux types de déformations différées étudiées sont adressés séparément dans cette partie : déformations de retrait endogène (III.4.3i) puis déformations de fluage propre (III.4.3ii).

Dans la première partie, les résultats du suivi du retrait endogène sont présentés en parallèle avec les résultats de suivi d'humidité relative contribuant à la compréhension des mécanismes responsables de cette déformation différée (III.4.3i.a). Ensuite, les approches de modélisation avancées dans la partie III.4.1 sont testées (III.4.3i.b).

Dans la deuxième partie, les mesures de fluage propres effectuées sur le mortier de laitier activé sont présentées (III.4.3ii.a) suivis d'une analyse du comportement des éprouvettes au chargement et après la décharge (III.4.3ii.b). Finalement, la modélisation de ce type de déformations différées est discuté (III.4.3ii.c).

i. Déformations de retrait endogène

a) Suivi du retrait endogène et de l'humidité relative interne

La moyenne des déformations de retrait endogène calculée à partir des mesures de déplacement sur les trois éprouvettes identiques est tracée dans la **Figure III.39**. Les éprouvettes sont décoffrées à l'âge de 24 heures, les mesures commencent juste après leur conservation en cure endogène (emballage par 2 couches de papiers d'aluminium adhésif). A titre d'indication, le suivi de perte de masse parasite sur les éprouvettes témoins de la conservation en endogène est ajouté au graphique.

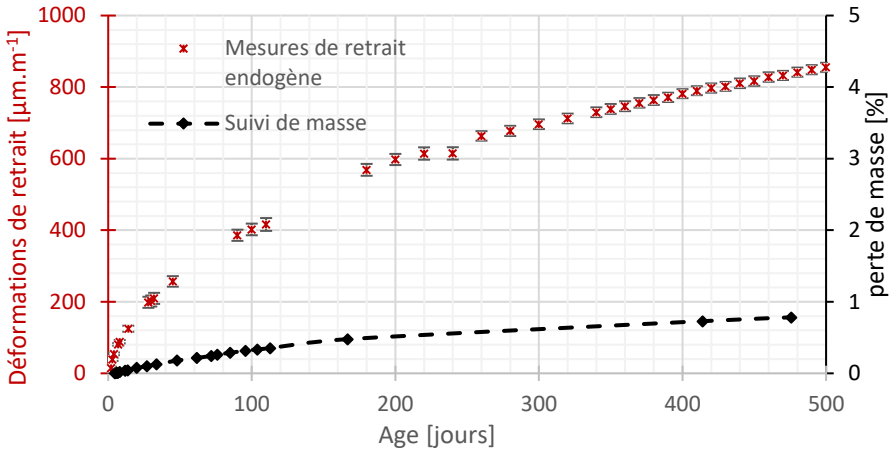


Figure III.39 : suivi du retrait endogène du mortier de laitier activé et suivi de masse sur échantillons témoins conservés dans les mêmes conditions de cure endogène

Les résultats montrent un mode d'évolution particulier du retrait endogène pour le mortier de laitier activé à la soude. Les déformations commencent avec une cinétique importante au jeune âge de 10 µm.j^{-1} lorsque les réactions d'hydratation sont prononcées et par la suite l'évolution du système (produits d'hydratation et microstructure). Cette cinétique diminue progressivement avec le ralentissement de la cinétique d'hydratation pour atteindre 5 µm.j^{-1} au bout de 28 jours d'hydratation et continue jusqu'à se stabiliser à long terme à une valeur de 0,75 µm.j^{-1}. Le retrait endogène continue ainsi à croître significativement au-delà de 180 jours d'hydratation. Cette augmentation peut être propre au mortier de laitier activé mais la perte de masse parasite des éprouvettes peut aussi y contribuer.

Les pertes de masses parasites mesurées sur les échantillons témoins sont faibles. Mais pour pouvoir estimer leur effet sur les résultats du retrait endogène, les résultats de suivi du retrait de dessiccation (calculé en retranchant les déformations de retrait endogène des déformations totales) et de la perte en masse illustrés dans la **Figure III.40** sont utilisés :

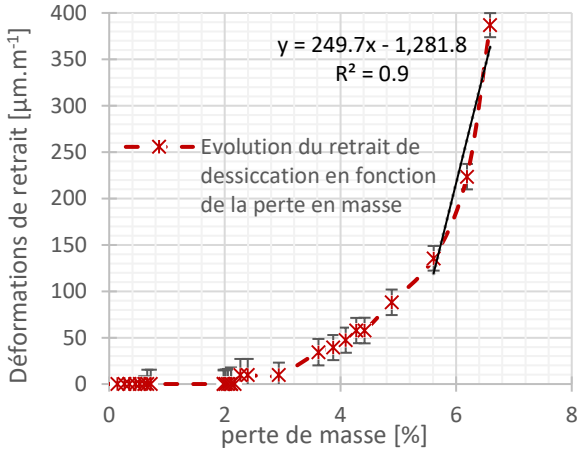


Figure III.40 : Evolution du retrait de dessiccation (retrait endogène retranché) du mortier de laitier activé en fonction de la perte de masse

Cette courbe présente une première zone correspondante au départ d'eau libre dans la porosité (encore grossière) de la matrice liante, sans induire des contraintes dans la matrice pouvant provoquer du retrait. Au fur et à mesure, le réseau poreux du mortier se raffine et le retrait

devient de plus en plus important. La perte en masse parasite donc de 0,8% atteinte au bout de 500 jours de mesures peut être responsable d'une déformation de retrait de dessiccation comprise entre 0 $\mu m.m^{-1}$ (en prenant le début de la courbe retrait/masse) et 200 $\mu m.m^{-1}$ (en prenant la dernière pente de la courbe retrait/masse ayant une pente de 250 $\mu m.m^{-1}$/% de perte de masse). A noter que les valeurs de retrait de dessiccation, déterminées après avoir retranché les valeurs de retrait endogène, sont surestimées. En effet, le couplage hydratation/séchage doit être pris en compte. La diminution de l'eau présente pour les réactions d'hydratation dans le réseau poreux suite au séchage accélère les réactions d'hydratation. Ceci a pour conséquence d'accélérer les réactions d'hydratation et par la suite un raffinement plus important de la structure poreuse du matériau ramenant à des déformations de retrait endogène plus importantes.

Le suivi d'humidité relative interne dans les éprouvettes 4x4x16 cm indique une valeur de 100% constante au long des 50 jours de mesure (voir **Figure III.41**).

Figure III.41: Suivi de l'humidité relative interne et de la température avec une sonde introduite dans deux éprouvettes 4x4x16 cm de mortier de laitier activé

Ces mesures semblent remettre en question la responsabilité du mécanisme d'auto-dessiccation des déformations de retrait endogène de ce type de matériau. Pour les confirmer, un essai complémentaire de suivi d'humidité relative interne est réalisé sur d'autres échantillons au CEA.

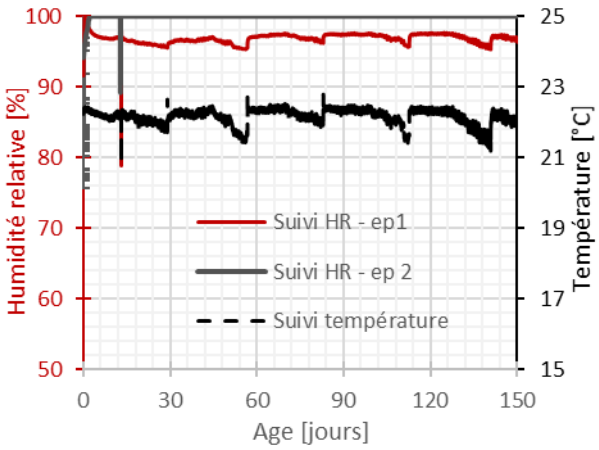


Figure III.42 : Suivi de l'humidité relative interne et de la température à l'équilibre avec le mortier de laitier activé dans le dispositif de suivi de HR

Les résultats semblent confirmer ceux du premier suivi. Au bout de 150 jours de mesure, l'humidité relative interne dans une des deux éprouvettes testées est stable à une valeur de l'ordre de 97% atteinte rapidement à très jeune âge (au bout de 7 jours). La deuxième éprouvette montre une humidité relative interne de 100% tout au long de l'essai.

Ces résultats divergent de ce qui est mesuré sur des mortiers à base de ciment ordinaire (90% au bout de 80 jours d'hydratation pour un CEMI avec e/c de 0,4) ((Paillere & Buil, 1990) tirée de (Loukili, 1996)) et montrent donc que la part majoritaire de retrait endogène ne peut pas être expliquée par le phénomène d'auto-dessiccation.

D'autres mécanismes peuvent donc être responsables de l'augmentation de la pression capillaire (et par la suite des contraintes générées dans le squelette solide) menant à un retrait endogène important qui continue à évoluer à long terme. Quelques études précédentes ont cherché à expliquer les phénomènes derrière le retrait excessif des matrices de liants hydrauliques avec ajout d'alcalins. A part la structure poreuse fine des matériaux alcali activés (dans le cas d'activation aux silicates) pouvant augmenter la tension capillaire et aggraver l'auto-dessiccation (Melo Neto, et al., 2008), des théories sur les effets d'alcalins sur la tension superficielle d'une part (Sant, et al., 2012) et de la nature métastable des hydrates formés d'autre part (Ye, et al., 2017) sont proposées.

La première théorie (Melo Neto, et al., 2008) est valable pour le jeune âge alors que le système est en évolution importante raffinant sa porosité du fait des réactions d'hydratation intenses. Le retrait important à ce moment peut également être expliqué par le retrait chimique plus important dans le cas de laitier activé que dans le cas du ciment ordinaire (Chen & Brouwers, 2007). A long terme, l'évolution de la structure poreuse du liant évolue beaucoup moins rapidement. La caractérisation de la distribution porale dans le cas de l'étude décrite dans cette thèse se limite à une comparaison entre 28 et 45 jours d'hydratation. La caractérisation de la structure poreuse à plus long terme (1 et 2 ans) s'avère intéressante pour la corrélation avec les résultats de suivi du retrait endogène.

La deuxième théorie (Sant, et al., 2012) repose sur l'analyse de l'effet des hydroxydes alcalins sur les caractéristiques de la solution porale des matériaux à base de ciment ordinaire et de leurs propriétés mécaniques. Les alcalins augmentent la tension de surface vapeur/liquide dans les pores du matériau, augmentant ainsi la pression capillaire appliquée sur le squelette solide. Ceci conduit à des déformations de retrait importantes. Cette théorie peut expliquer en partie le comportement observé dans le suivi du retrait du mortier de laitier alcali-activé. En effet, même dans l'hypothèse d'une auto-dessiccation réduite, la tension de surface importante et l'évolution de la structure poreuse peuvent être responsables de l'évolution du retrait endogène.

La troisième théorie (Ye, et al., 2017) repose sur l'analyse de l'effet des alcalins sur la composition des C-S-H et leur nanostructure. En effet, ils peuvent s'incorporer aux C-S-H ou bien s'adsorber entre leurs feuillets. Ceci est à l'origine d'une certaine instabilité thermodynamique et structurelle des C-S-H puisque l'incorporation entraîne une diminution de la longueur des chaînes de C-S-H et gêne par la suite la périodicité de celles-ci et

l'interconnexion de leur réseau. De plus, ces ions sont mobiles et peuvent être exclus des chaînes de C-S-H dans le temps. Les auteurs (Ye, et al., 2017) expliquent ainsi les déformations différées importantes des matériaux d'une part par le réarrangement plus facile des C-S-H sous l'effet contraintes internes et d'autre part par une polymérisation tardive entre les chaînes des C-S-H ayant incorporé puis exclu des ions alcalins. Cette explication reste théorique et discutable du fait que d'autres études expliquent la présence des alcalins détectés dans les échantillons de laitier activé par une grande porosité des C-S-H de la couche interne et donc une incorporation lors des phases de préparation (Ben Haha, et al., 2011).

b) Modélisation

La validité du modèle basé sur le degré d'avancement des réactions d'hydratation pour la modélisation de l'évolution du retrait endogène est étudiée dans un premier temps. Encore une fois, les résultats illustrés dans la **Figure III.43** montrent que cette approche n'est pas convenable pour la description du comportement différé du mortier de laitier activé.

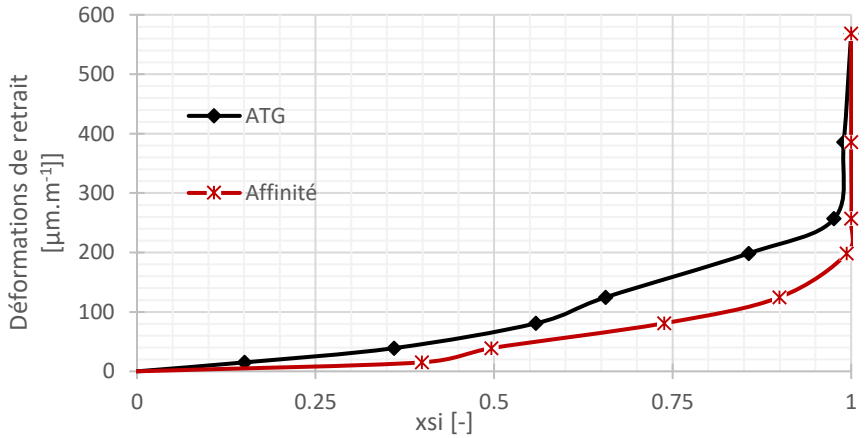


Figure III.43 : Evolution des déformations de retrait endogène mesuré jusqu'à 180 jours en fonction des degré d'avancement des réactions d'hydratation déterminés par calorimétrie semi-adiabatique et mesures ATG

En effet, le modèle linéaire proposé dans la littérature pour le développement du retrait endogène des liants à base de ciment classique (CEM I ou CEM II par exemple) n'est pas valable pour ce type de matériau. Ceci est vrai pour le degré d'avancement des réactions d'hydratation déterminé à partir des mesures calorimétriques que celui déterminé à partir du suivi ATG. A noter que le point du retrait le plus important correspond à l'âge de 180 jours, âge par rapport auquel le degré d'avancement des réactions d'hydratation se basant sur le suivi d'ATG est déterminé.

En revanche, le modèle temps équivalent proposé (**Équation III.26**) présente une bonne alternative (voire **Figure III.44**). Ce dernier décrit bien l'évolution du retrait endogène à jeune âge et jusqu'à l'âge de 250 jours. Au-delà de cet âge, les mesures commencent à diverger. Ceci peut-être attribué à un retrait de dessiccation parasite qui commence à apparaître sur les échantillons.

Un deuxième modèle basé sur le temps équivalent est proposé pour une description complète de ce type de déformations différées. Ce modèle, dit modèle 2, est décrit par l'**Équation III.30:**

$$\varepsilon^{re}{}_2(t_e) = y_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t_e}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t_e}{t_2}\right) \qquad \text{Équation III.30}$$

Les paramètres de ce modèle (y_0, A_1, A_2, t_1 et t_2) sont identifiés à la base des résultats expérimentaux. L'évolution du retrait endogène ainsi déterminée est comparée aux résultats expérimentaux et à ceux du premier modèle dans la **Figure III.45**.

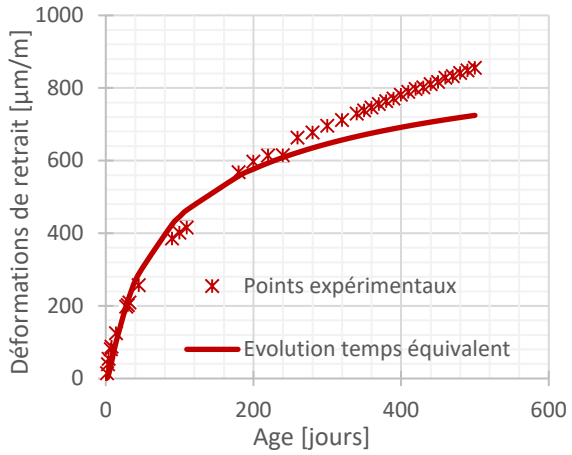


Figure III.44 : Comparaison entre les mesures de retrait endogène du mortier de laitier activé et le modèle temps équivalent adapté de l'EC2

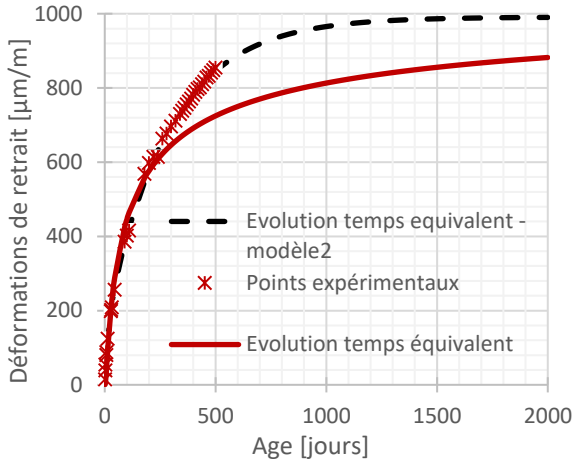


Figure III.45 : Comparaison entre les deux modèle temps équivalent définis pour reproduire les mesures de retrait endogène du mortier de laitier activé

Alors que le premier modèle estime une valeur à l'infini de l'ordre de 900 µm/m au bout de 2000 jours (5 ans et demi), le second prévoit une valeur de 1000 µm/m au bout de 4 ans.

Pour la suite, en tenant compte des erreurs de mesure suite à la dessiccation parasite détaillée antérieurement, le premier modèle temps équivalent (décrit par l'**Équation III.26**) est choisi pour les simulations numériques.

ii. Déformations de fluage propre

a) Suivi des déformations de fluage propre

Les résultats représentés dans la **Figure III.46** constituent la moyenne des complaisances de fluage propre (déformations par unité de pression) mesurées sur les deux éprouvettes et corrigées en retranchant à chaque fois les déformations de retrait endogène correspondantes.

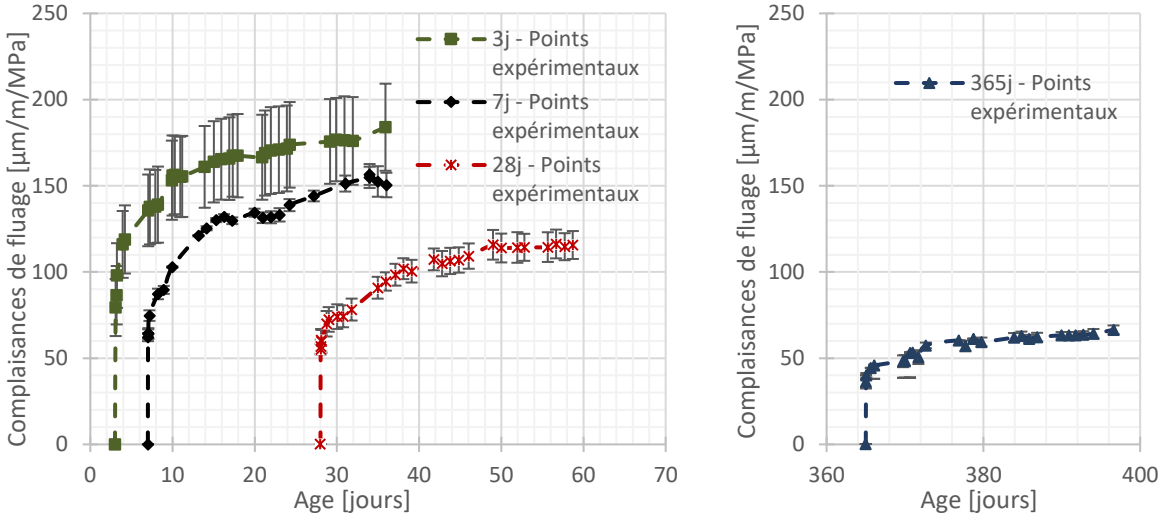


Figure III.46 : Complaisances de fluage propre mesurées pendant les essais de fluage propre sur le mortier de laitier activé chargé à 3, 7 et 28 jours

Pour chacune des éprouvettes, la déformation moyenne calculée sur les 4 faces est prise en compte pour remédier à tout effet de flexion qui peut être engendré par une légère excentricité de l'éprouvette par rapport au bâti de fluage.

Les résultats soulignent la grande capacité du matériau à fluer. De plus l'augmentation de la viscosité du matériau observée sur les matériaux cimentaires standards avec l'âge (et donc l'avancement des réactions d'hydratation) est bien reproduite par la diminution des déformations de fluage propre (Ostergaard, 2003) (Briffaut, 2010) (Hilaire, 2014). Ceci est expliqué par la rigidification de la matrice du fait de la formation d'hydrates et par les mécanismes de polymérisation des C-S-H à long terme (Bazant, 2001).

Ce comportement différé du mortier de laitier activé peut être expliqué par deux phénomènes différents. En effet, ce matériau est un matériau qui s'hydrate lentement. Par conséquent sa teneur en eau libre reste relativement élevée ce qui est confirmé par une valeur de HR proche de 97 % même après 150 jours de mesure. Ainsi si le mécanisme de diffusion d'eau est responsable - à court terme - du fluage, ce matériau est censé avoir une bonne capacité à fluer. De plus, les produits d'hydratation majoritaires du laitier activé à la soude sont les C-S-H. Ceci va également dans le sens de l'augmentation des déformations de fluage propre si celles-ci sont expliquées - à long terme – par le glissement de ces hydrates. Le phénomène d'instabilité des C-S-H du fait de l'incorporation des ions alcalins peut aussi contribuer à l'augmentation du glissement.

b) Recouvrance et estimation du module de Young

Les déformations élastiques sont considérées égales aux premières mesures effectuées après la stabilisation de la pression appliquée. Un module de Young au chargement peut être ainsi mesuré (**Tableau III.10**). Les mesures de déformations n'étant pas automatisées, la valeur mesurée des déformations élastiques peut être majorée par une déformation de fluage propre à court terme. Le module de Young mesuré est ainsi sous-estimé. Les courbes de la **Figure III.47** présentent le fluage spécifique (déformations de fluage propre par unité de pression) calculé

après avoir retranché la valeur des déformations élastiques initiales pendant la phase de chargement et la déformation élastique restituée au moment de la suppression du chargement pour les point qui suivent la décharge.

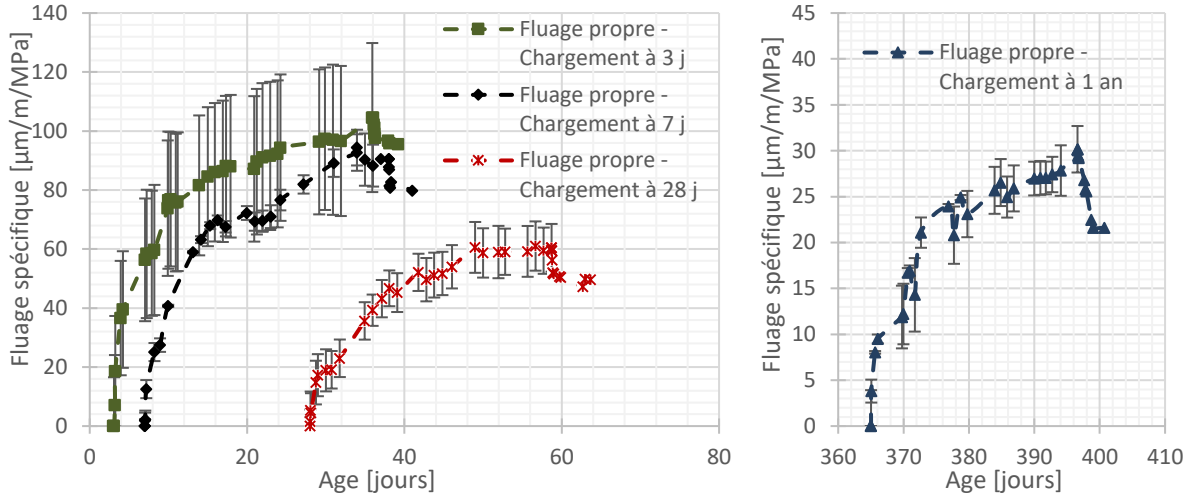


Figure III.47 : Fluage spécifique du mortier de laitier activé chargé à l'âge de 3, 7, 28 jours et 1 an

Les résultats traduisent une grande capacité du matériau à fluer, surtout au jeune âge. Cette capacité diminue avec l'âge des éprouvettes testées. Une déformation de fluage propre de l'ordre de 100 µm.m^{-1}.MPa^{-1} est mesurée au bout de 30 jours de chargement d'éprouvettes âgées de 3 jours du mortier de laitier activé. Cette valeur diminue à 90, 60 puis 30 µm.m^{-1}.MPa^{-1} pour les éprouvettes chargées à 7, 28 jours puis 1 an respectivement. La grande variabilité de mesure sur les éprouvettes chargées à 3 jours commence dès le début des mesures. Ceci est attribué à une difficulté expérimentale qui réside dans le fait que le matériau est très humide à jeune âge. Cette grande humidité en surface peut gêner le collage des plots et induire une erreur sur les premières mesures.

L'ensemble des paramètres qui peuvent être déterminés sont regroupés dans le **Tableau III.10** :

Âge	Début de chargement			Décharge			Recouvrance
	E_s (t_e)	E_s calculé	Ecart	E_s (t_e)	E_s calculé	Ecart	
3 jours	14,8	15,3 ± 3,6%	3%	23,3	25.8 ± 1,3%	10%	8,1%
7 jours	18,5	16,15 ± 0,6%	12%	23,3	19,7 ± 1%	16%	14,4%
28 jours	22,8	18,23 ± 1%	20%	24,3	20,94 ± 0,3%	14%	22,6%
1 an	26,4	29 ± 3%	10%	26,5	58,14 ± 0,6%	46%	26,6%

Tableau III.10: Tableau récapitulatif de la recouvrance des déformations de fluage propre et des modules de Young statique (E_s (t_e)), et ceux mesurés lors de l'essai de fluage propre du mortier de laitier activé (E_s calculé)

Les résultats montrent une sous-estimation du module de Young du matériau dans la plupart des cas à partir des mesures des déformations élastiques suivant le chargement et la décharge lors des essais de fluage. Ceci est relié à des limitations techniques. En effet les mesures de déformations sont manuelles. Les premières mesures qui puissent être prise incorporent déjà une part de déformations de fluage. Quant à la part de recouvrance des déformations de fluage, celle-ci augmente avec l'âge des éprouvettes chargées.

c) Modélisation

Pour effectuer la modélisation du comportement viscoélastique du mortier de laitier activé, les déformations totales (élastiques + fluage propre) sont prises en compte. Le premier type de déformations est calculé à partie de la valeur de module de Young estimée à l'aide du modèle temps équivalent déterminé dans la partie III.4.1.

Les résultats de la modélisation sont illustrés dans la **Figure III.48** et la **Figure III.49**.

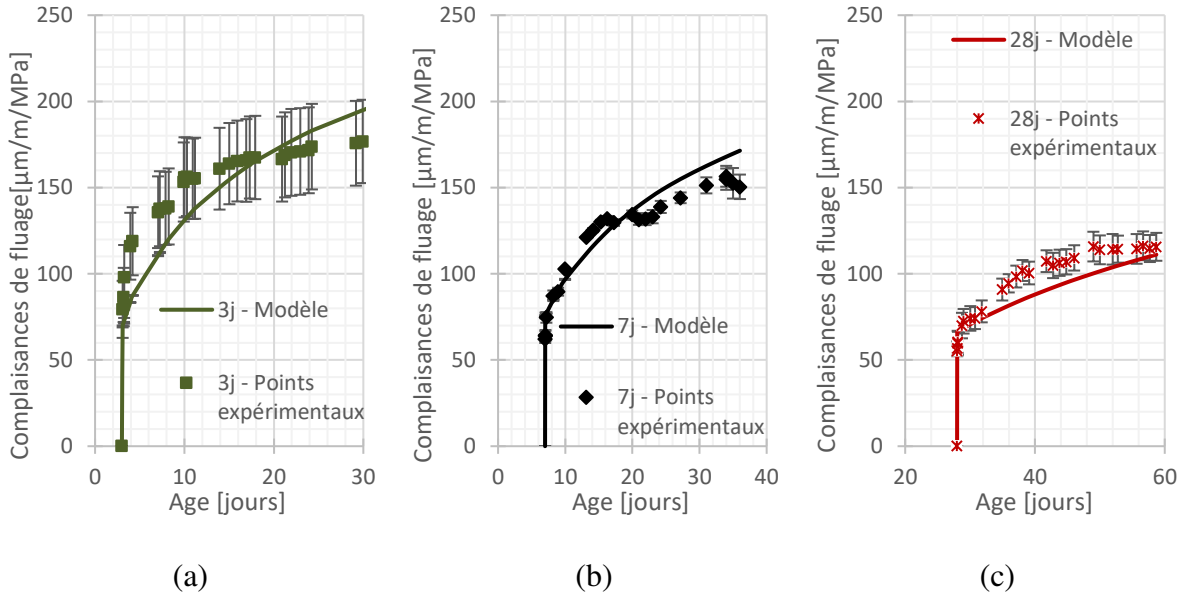


Figure III.48 : Comparaison entre les complaisances de fluage du mortier de laitier activé déterminées à partir des mesures expérimentales et celles calculées à partir du modèle temps équivalent pour l'évolution du module de Young et de la viscosité du mortier – pour un chargement à 3 jours (a), 7 jours (b) et 28 jours (c)

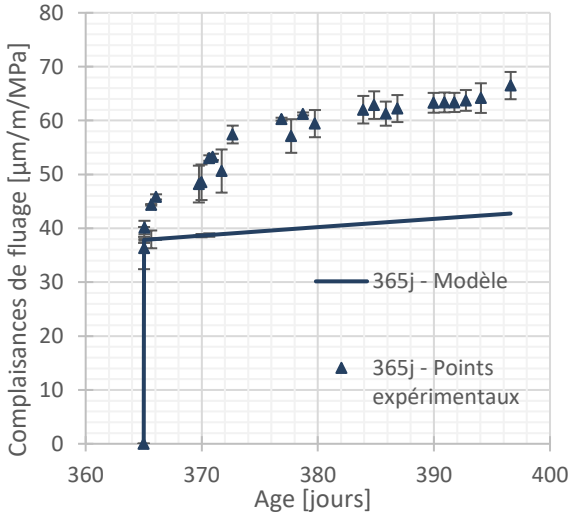


Figure III.49 : Complaisances de fluage du mortier de laitier activé à l'âge d'un an et résultats du calcul avec le modèle temps équivalent proposé

Le modèle basé sur l'évolution de la viscosité du mortier de laitier activé en fonction du temps équivalent semble être adéquat pour la prédiction de la déformation différée du fluage propre de ce matériau pour des chargements du jeune à moyen âge (3,7 et 28 jours). Cependant, le

fluage du matériau à long terme n'est pas correctement décrit. Ceci peut être expliqué par les limites du modèle rhéologique choisi. Des modélisations à l'aide du modèle Kelvin-Voigt peuvent potentiellement décrire cette capacité de fluage qui continue à être importante à long terme.

iii. Conclusions

Cette partie a permis d'apporter des éléments supplémentaires pour la compréhension du comportement différé du mortier de laitier activé à la soude.

Ce matériau alcali-activé présente des déformations différées ayant des amplitudes importantes et continuant à évoluer sur le long terme. Ce comportement peut être expliqué par l'action des ions alcalins sur la tension superficielle à l'intérieur du réseau poreux (pour le retrait endogène) et l'instabilité des C-S-H du fait de l'incorporation et l'adsorption des ions alcalins (pour le retrait endogène et le fluage propre) ou la polymérisation à long terme.

De plus, le modèle basé sur le temps équivalent a fait preuve d'une bonne description de l'évolution du retrait endogène du mortier du laitier activé. En contrepartie, les limites du modèle classique basé sur le modèle d'affinité chimique ont été montrées. Ceci est vrai pour les déformations de retrait endogène du jeune âge au long terme. Cette observation fait preuve des mécanismes de retrait endogène du laitier activé bien différents de ceux du ciment ordinaire.

A leur tour, les déformations de fluage propre sont bien décrites moyennant une viscosité vieillissante dépendante du modèle basé sur le temps équivalent. Le mortier de laitier activé montre une capacité de fluage importante qui peut être reliée à la quantité d'eau importante présente dans le matériau, au pourcentage important de C-S-H dans les produits d'hydratation et encore une fois au caractère métastable de ces derniers.

III.5 BILAN ET CONCLUSIONS

Ce chapitre a permis d'étudier en détail le comportement thermo-chemo mécanique d'un mortier de laitier activé à la soude. L'avancement des réactions d'hydratation et la formation des hydrates ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques (module de Young et résistances mécaniques) et des déformations différées (retrait endogène et fluage propre en compression) sont caractérisés. Les résultats de cette campagne expérimentale fournissent des éléments de réponse au manque des données bibliographiques quant à l'évolution de ces propriétés des liants à base de laitier alcali-activé.

La présence des citrates dans la formulation étudiée s'est avérée importante pour éviter une prise rapide du mortier de laitier activé à la soude et assurer une poursuite plus poussée des réactions d'hydratation. Ces réactions se caractérisent par un faible échauffement de chaleur et un degré d'avancement qui continue à évoluer au-delà de 90 jours d'hydratation. Les résultats expérimentaux montrent que les méthodes calorimétriques ne sont pas qualifiées pour déterminer l'avancement de ce degré à long terme vu la faible chaleur d'hydratation correspondante. Les produits d'hydratation formés et identifiés par DRX sont les C-S-H et l'hydrotalcite. L'évolution du système à long terme est également traduite par le développement significatif des propriétés mécaniques (module de Young et résistance en compression) et des déformations de retrait endogène. Ces dernières montrent une évolution particulière, différente

de celle qui est classiquement rencontrée pour les CEM I. En effet, le retrait endogène continue à évoluer sans pouvoir mesurer des variations importantes de l'humidité relative interne du matériau. Les mécanismes d'auto-dessiccation responsables des dépressions capillaires entraînant l'apparition de ce retrait sont ainsi remises en cause quant aux matériaux alcali-activés. L'origine de ces déformations serait plutôt expliquée par l'action des alcalins sur la tension superficielle à l'intérieure du réseau poreux. Le comportement viscoélastique du matériau montre des évolutions comparables à celles des CEM I, avec des déformations de fluage propre plus importantes.

Une première tentative de modélisation de l'évolution de ce comportement thermo-chemo-mécanique des liants à base de laitier activé est également effectuée dans ce chapitre. L'approche de l'avancement du degré d'hydratation et de l'échauffement associé à partir des mesures calorimétriques (fonction d'affinité chimique) permet de décrire le comportement thermochimique du mortier de laitier activé à jeune âge. Cependant, cette description n'est pas possible pour le long terme. L'évolution significative des propriétés mécaniques et des déformations différées du matériau du jeune âge au long terme peut être modélisée d'une façon adéquate à l'aide de l'approche basée sur le temps équivalent.

III.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bazant, P., 2001. Prediction of concrete creep and shrinkage : past, present and future. *Nuclear Engineering and Design,* Volume 203, pp. 27-38.

Ben Haha, M., Le Saout, G., Winnefeld, F. & Lothenbach, B., 2011. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research,* 41(3), pp. 301-310.

Benboudjema, F. & Torrenti, J.-M., 2008. Early-age behaviour of concrete nuclear containments. *Nuclear Engineering and Design,* 238(10), pp. 2495-2506.

Bernard, O., Ulm, F.-J. & Lemarchand, E., 2003. A multiscale micromechanics-hydration model for the early age elastic properties of cement-based materials. *Cement and concrete research,* Volume 33, pp. 1293-1309.

Boulay, C. et al., 2013. *Monitoring elastic properties of concrete since very early age by means of cyclic loadings, ultrasonic measurments, natural resonant frequency of composite beam (EMM-ARM) and with smart aggregates.* s.l., s.n.

Briffaut, M., 2010. *Etude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton : influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures,* France: s.n.

Briffaut, M., Benboudjema, F., Torrenti, J.-M. & Nahas, G., 2012. Analysis of semi-adiabatic tests for the prediction of early-age behavior of massive concrete structures. *Cement and Concrete Composites,* Volume 34, pp. 634-641.

Carette, J. et al., 2012. *Monitoring of the E-modulus in early age concrete since setting time with embedded piezoelectric transducers.* s.l., s.n.

Chen, A. & Brouwers, H.-J.-H., 2007. The hydration of slag, part I : reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science,* Volume 42, pp. 428-443.

D'Aloia-Schwartzentruber, L., 1998. *Détermination de l'énergie d'activation apparente du béton dans le cadre de l'application de la méthode du temps équivalent à la prévision de la résistance en compression au jeune âge,* s.l.: s.n.

Darquennes, A., Espion, B. & Staquet, S., 2013. How to assess the hydration of slag cement concretes?. *Construction and Building Materials,* Volume 40, pp. 1012-1020.

De Schutter, G. & Taerwe, L., 1995. General hydration model for Portland cement and blast furnace slag cement. *Cement and Concrete Research,* 25(3), pp. 593-604.

De Schutter, G. & Taerwe, L., 1995. Specific heat and thermal diffusivity of hardening concrete. *magazine of Concrete Research,* 47(172), pp. 203-208.

De Schutter, G. T. L., 1996. Degree of hydration – based description of mechanical properties of early age concrete. *Materials and Structures,* 29(6), pp. 335-344.

EC2, 1992. *Eurocode 2 - part1.* s.l.:s.n.

Fernandez-Jimenez, A. & Puertas, F., 1997. Alkali-activated slag cements : Kinetic studies. *Cement and Concrete Research,* 27(3), pp. 359-368.

Gebregziabiher, B. S., Thomas, R. & Peethamparan, S., 2015. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites,* Volume 55, pp. 91-102.

Gruskovnjak, A. et al., 2006. Hydration of alkali-activated slag: comparison wih ordinary Portland cement. *Advances in Cement Research,* 18(3), pp. 119-128.

Gruskovnjak, A. et al., 2008. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. *Cement and Concrete Research,* Volume 38, pp. 983-992.

Harbour, J. & Williams, V., 2008. *Measurement of specific heat capacity of saltstone,* s.l.: s.n.

Hilaire, A., 2014. *Etude des déformations différées des bétons en compression et en traction , du jeune au long terme : application aux enceintes de confinement,* France: s.n.

Huanhai, Z., Xuequan, W., Zhongzi, X. & Mingshu, T., 1993. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research,* Volume 23, pp. 1253-1258.

LCPC, 2002. *Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons (Méthode d'essai n° 58),* s.l.: s.n.

Loukili, A., 1996. *Etude du retrait et du fluage des bétons à ultra-hanutes performances,* s.l.: s.n.

Melo Neto, A. A., Alba Cincotto, M. & Repette, W., 2008. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement. *Cement and Concrete Research,* Volume 38, pp. 565-574.

Mills, R., 1966. *Factors influencing cessation of hydration in water-cured cement pastes.* Washington, D.C., s.n., pp. 406-424.

Moschner, G., Lottenbach, B., Figi, R. & Kretzschmar, R., 2009. Influence of citric acid on the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research,* Volume 39, pp. 275-282.

Mounanga, P., 2003. *Etude expérimentale du comportement des pâtes de ciment au très jeune âge: hydratatio, retraits, propriétés thermophysiques,* s.l.: s.n.

Mounanga, P., 2008. *Etude de la cinétique des réactions et de l'activation de liants à forte et très forte teneurs en additions minérales,* s.l.: s.n.

NF-EN-1015-11, 2000. *Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie - Partie 11 : détermination de la résistance en flexion et en compression du mortier durci.* s.l.:s.n.

NF-EN-196-1, 2006. *Méthodes d'essai des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques.* s.l.:s.n.

NF-EN-196-3, 2009. *Méthodes d'essais des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité.* s.l.:s.n.

NF-EN-196-9, 2010. *Méthodes d'essai des ciments - Partie 9 : chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique.* s.l.:s.n.

Niyogi, A.-K., Hsu, P. & Meyers, L., 1973. The influence of age at time pf loading on basic and drying creep. *Cement and Concrete Research,* Volume 3, pp. 633-644.

Olivier, K., 2016. *Etude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales,* s.l.: s.n.

Ostergaard, L., 2003. *Early-age fracture mechanics and cracking of concrete,* s.l.: s.n.

Paillere, A. & Buil, M. S. J., 1990. *Effect of fire addition on the autogenous shrinkage of silica fume concrete - Discussion, author's closure.* s.l.:s.n.

Powers, T., 1968. *Mechanism pf shrinkage and reversible creep of hardened Portland cement paste.* England, Association, Cement and Concrete.

Ramachandran, V. & Lowery, M., 1992. Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement. *Thermochimica Acta,* Volume 195, pp. 373-387.

Sant, J. et al., 2012. The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials. *Cement and Concrete Research,* Volume 42, pp. 1447-1455.

Schindler, A. K. F. K. J., 2005. Heat of Hydration Models for Cementitious Materials. *Materials Journal,* Volume 102, pp. 23-33.

Shi, C. & Day, L., 1995. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research,* 25(6), pp. 1333-1346.

Stefan, L., 2009. *Etude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge des matériaux cimentaires,* France: Ecole normale supérieure de Cachan.

Taylor, R., Richardson, I. G. & Brydson, R. M. D., 2010. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research,* 40(7), pp. 971-983.

Torrenti, J.-M. & Benboudjema, F., 2005. Mechanical threshold of cementitious materials at early age. *Materials and Structures,* 38(277), pp. 299-304.

Torrenti, J.-M., Dantec, P., Boulay, C. & Semblat, J.-F., 1999. *Projet de processus d'essai pour la détermination du module de déformation longitudinale du béton,* s.l.: s.n.

Uchikawa, H., Hanehara, S. & Hirao, H., 1996. Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepare by substituting mineral powder for parrt of fine aggregate. *Cement and Concrete research,* 26(1), pp. 101-111.

Ulm, F. & Coussy, O., 1998. Couplings in early-age concrete: From material modelling to struxtural design. *International Journal of Solids and Structures,* 35(31-32), pp. 4295-4311.

Van Breugel, K., 1991. *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials,* Pays-Bas: s.n.

Wang, S. D. & Scrivener, K. L., 1994. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research,* 25(3), pp. 561-571.

Wirquin, E., Broda, M. & Duthoit, B., 2002. Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means - Influence od a superplasticizer. *Cement and Concrete Research,* Volume 32, pp. 1207-1213.

Wittmann, F., 1970. Influence of moisture content on creep of hardened cement. *Reo Acta,* Volume 9.

Ye, H., Cartwright, C., Rajabipour, F. & Radlinska, A., 2017. Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated. *Cement and Concrete Composites,* Volume 76, pp. 13-24.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA CORROSION DU MAGNESIUM DANS LES LIANTS HYDRAULIQUES

Chapitre IV. Etude de la corrosion du Magésium dans différents liants hydrauliques _ 131

IV.1 Introduction _ 131

IV.2 Enjeux de modélisation _ 132

IV.3 Morphologie et nature des produits de corrosion _ 132

IV.3.1 Méthodes expérimentales _ 132

i. Montage expérimental utilisé _ 132

ii. Caractérisation de la microstructure des produits de corrosion (MO – MEB/EDS qualitatif) _ 133

iii. Caractérisation de la nature des produits de corrosion (MEB/EDS quantitatif et Raman) _ 134

IV.3.2 Résultats et discussion _ 135

i. Observations au microscope optique _ 135

ii. Caractérisation MEB couplée aux analyses EDS _ 142

iii. Nature des produits de corrosion _ 148

iv. Conclusions _ 153

IV.4 Caractérisation de la cinétique de corrosion _ 154

IV.4.1 Méthodes expérimentales _ 154

i. Suivi par mesures gravimétriques – éprouvettes dormantes _ 154

ii. Suivi par mesures électrochimiques _ 154

IV.4.2 Résultats et discussion _ 158

i. Analyse des résultats de suivi gravimétrique _ 158

ii. Analyse des résultats ZRA _ 162

iii. Analyse des résultats SIE _ 168

iv. Conclusions _ 174

IV.5 Evaluation des conséquences mécaniques de la corrosion _ 177

IV.5.1 Méthodes expérimentales _ 177

i. Echelle mésoscopique – propriétés mécaniques des produits de corrosion _ 177

ii. Echelle macroscopique – effet mécanique du développement des produits de corrosion _ 177

IV.5.2 Résultats et discussion _ 179

i. Propriétés mécaniques des produits de corrosion _ 179

ii. Suivi électrochimique dans les éprouvettes normalisées et les pots de contrôle _ 181

iii. Suivi de déformations dans les éprouvettes normalisées _ 181

IV.6 Bilan et conclusions _ 182

IV.7 Références bibliographiques _ 184

CHAPITRE IV. ETUDE DE LA CORROSION DU MAGESIUM DANS DIFFERENTS LIANTS HYDRAULIQUES

IV.1 INTRODUCTION

La corrosion d'un métal dans un liant hydraulique est une réaction électrochimique d'oxydo-réduction comprenant une oxydation anodique de celui-ci. Il se trouve ainsi transformé en oxydes/hydroxydes thermodynamiquement plus stables. Le métal se dissout en ions qui peuvent migrer dans le corps poreux, ou bien rester insolubles dans la solution interstitielle. Une couche de produits de corrosion peut croitre alors à l'interface métal/liant. Celle-ci présente généralement des propriétés mécaniques différentes de celles du métal initial. Les pressions exercées par son développement, entraînent des sollicitations en traction dans la matrice cimentaire pouvant menacer sa durabilité. L'évaluation des contraintes ainsi engendrées est donc d'une grande importance pour la prédiction du comportement de la matrice liante.

Dans un premier temps, la stabilité thermodynamique du métal doit être étudiée pour la prédiction des réactions qui peuvent avoir lieu. Celle-ci dépend fortement de la composition de l'électrolyte dans lequel le métal se corrode (solution porale du liant hydraulique), ainsi que des conditions de pH et de température. Ensuite, la cinétique de corrosion doit être déterminée pour évaluer l'évolution de la dissolution du métal au cours du temps. Finalement, pour pouvoir calculer les déformations induites par la corrosion dans le liant, la nature des produits de corrosion, ainsi que leurs propriétés mécaniques doivent être identifiées.

L'alliage de magnésium Mg-1,2% Mn est le métal faisant l'objet de cette étude. Sa corrosion dans les liants hydrauliques n'a été considérée que dans le cadre de quelques études spécifiques. Cependant, la revue bibliographique du chapitre II montre que même s'il est thermodynamiquement qualifié d'instable, le magnésium présente une zone de passivation dans le domaine du pH de la solution interstitielle des liants hydrauliques classiques (pH>10,5). Néanmoins, en présence du graphite, le couplage pouvant résulter du contact électrique entre les deux métaux entraîne une augmentation de la cinétique de corrosion de l'alliage (métal le moins noble). Ce type de corrosion, dite galvanique, est largement dépendant de l'électrolyte siège des réactions. Les données bibliographiques disponibles ne sont pas suffisantes pour prédire le comportement de l'alliage lorsqu'il se trouve immobilisé dans les colis en question. Ainsi, une investigation complète s'avère nécessaire.

La campagne expérimentale et les résultats présentés dans ce chapitre répondent à cet objectif. Il s'agit de :

- caractériser la cinétique de corrosion de l'alliage de magnésium, dans le mortier de laitier activé, dans les conditions de corrosion généralisée et galvanique (du jeune âge au long terme),
- comparer cette corrosion par rapport à celle dans deux autres matrices cimentaires de type CEM I sélectionnées,
- identifier et caractériser les produits de corrosion, qui se développent, pour pouvoir évaluer l'effet de leur croissance sur la matrice cimentaire,
- proposer un modèle adéquat à la description de l'évolution de l'endommagement causé par la corrosion de l'alliage au cours du temps.

IV.2 ENJEUX DE MODELISATION

La modélisation de l'effet de croissance des produits de corrosion sur la durabilité des liants hydrauliques est largement étudiée dans le cadre de la corrosion des armatures dans le béton. Plusieurs travaux ont opté pour la simulation de cette croissance par équivalence thermique (Dekoster, et al., 2003) (Millard & L'Hostis, 2012). Des éléments d'interface gonflants avec un coefficient d'expansion spécifique sont ainsi utilisés. Ce dernier est calculé à partir de la cinétique de corrosion du métal dans le milieu corrosif et du coefficient d'expansion volumique des produits de corrosion formés (dépendant de leur nature).

Le modèle élaboré dans le cadre de ce travail repose sur cette méthode, mais prend en compte également la perte d'épaisseur du métal (détaillé dans le chapitre suivant). Pour pouvoir calculer les effets mécaniques du développement de ces éléments, les propriétés mécaniques des produits de corrosion (leur coefficient de Poisson ν^{pc} [-] et leur module de Young E^{pc} [GPa]) doivent être déterminées.

L'objectif donc de cette partie du travail est d'identifier les paramètres ainsi décrits :

- la cinétique de corrosion de l'alliage Mg-1,2% Mn dans les trois matrices étudiées à partir des essais normalisés de **mesures gravimétriques** et des **suivis électrochimiques**,
- la nature des produits de corrosion formés grâce à des techniques d'**analyse du solide**,
- les propriétés mécaniques des produits de corrosion formés par des mesures de **nano-indentation**.

IV.3 MORPHOLOGIE ET NATURE DES PRODUITS DE CORROSION

L'objectif de cette partie est de suivre l'évolution de la couche des produits de corrosion se développant à l'interface de l'alliage de magnésium enrobé dans les différents mortiers étudiés. La comparaison de la corrosion du métal dans les trois électrolytes est effectuée par une caractérisation de l'interface métal/mortier et de la nature des produits de corrosion formés. Les échantillons utilisés pour cette étude ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées sont décrits dans le premier paragraphe. Les résultats sont ensuite discutés dans le second.

IV.3.1 Méthodes expérimentales

i. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'enrober une pastille de magnésium en la positionnant au centre d'une éprouvette cimentaire, en présence ou non de graphite, en fonction du type de corrosion étudié. Ainsi, pour la corrosion généralisée, une pastille de magnésium est enrobée seule dans les liants hydrauliques. Pour la corrosion galvanique, un assemblage avec le graphite est utilisé. Il convient de laisser l'inclusion métallique se corroder dans la matrice d'enrobage pendant un temps donné avant de revenir l'analyser.

Une attention particulière a été attribuée au montage des échantillons de corrosion galvanique. Celle-ci étant dépendante du rapport de surface entre les deux éléments en couplage (Smart & Blackwood, 1998) (Jia, et al., 2006), un rapport de 1:10 (Mg : Graphite) est fixé pour tous les échantillons. En effet, dans les conditions industrielles réelles, la quantité de graphite est

beaucoup plus importante que celle du magnésium. Ne pouvant pas traiter tout le spectre des rapports de surface effectifs, un rapport de surface Mg : Graphite volontairement important a été utilisé, et arbitrairement fixé à 1:10.

Un travail préliminaire est mené pour converger vers la méthode optimale de préparation des inclusions de magnésium et de graphite. Pour assurer un contact électrique entre les deux électrodes tout au long de l'enrobage dans les matrices cimentaires, la surface de contact entre les inclusions est polie au même grain très fin (grade 4000) et celles-ci sont attachées mécaniquement par l'intermédiaire d'un collier de serrage (Rilsan).

Ainsi, les surfaces inférieures et supérieures des pastilles de MgMn sont polies au grade 4000 : les pastilles pour la corrosion galvanique comme celles pour la corrosion généralisée. Cependant, la circonférence est laissée telle quelle à l'état de réception. De ce fait elle est plus rugueuse et comporte une couche de corrosion atmosphérique micrométrique, mesurée plus loin (partie **IV.4.2i**).

Les dimensions des échantillons coulés dans des pots en Polypropylène (PP) étanches sont rappelées dans la **Figure IV.1** et la **Figure IV.2**.

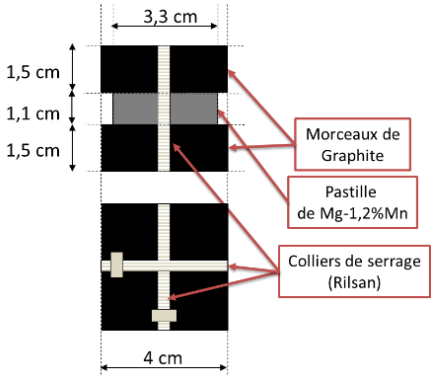


Figure IV.1 : Assemblage mécanique Mg - Graphite

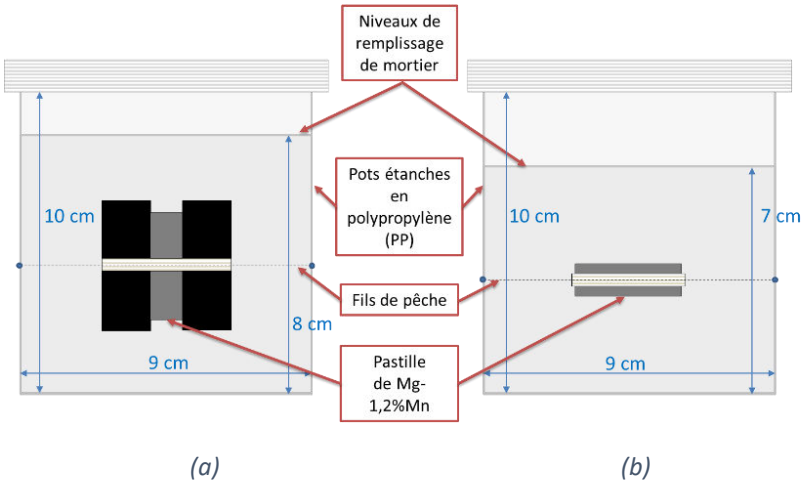


Figure IV.2 : Pots de suivi de corrosion (a) galvanique (b) généralisée

Le volume de liant est maintenu constant pour les deux types de montages expérimentaux. Quant aux échéances d'analyse, celles-ci ont été fixées à : 7 jours, 1 et 6 mois, 1 et 2 ans. Les échantillons sont fabriqués puis placés en chambre de conservation humide (température de 23°C et humidité relative de 98%), jusqu'à la date de récupération des pastilles de magnésium pour déterminer la vitesse de corrosion et effectuer les différentes caractérisations.

ii. Caractérisation de la microstructure des produits de corrosion (MO – MEB/EDS qualitatif)

A l'âge voulu, des coupes transversales des échantillons décrits sont effectuées à l'aide d'une scie à fil diamanté. L'éthanol est utilisé comme lubrifiant pour éviter toute modification des oxydes et oxy-hydroxydes au contact de l'eau. Ensuite, les parties découpées sont immergées 30 minutes dans un bain d'acétone placé dans un bac à ultrasons, pour effectuer un échange de solvant partiel. Ceci permet de freiner l'hydratation du liant et limiter la corrosion après découpe de l'échantillon. Elles sont juste après enrobées de résine à froid (résine époxy à

deux composants avec colorant fluorescent). Finalement, les échantillons rigidifiés sont découpés en plus petits morceaux pour avoir les dimensions convenables aux techniques de caractérisation (diamètre de 40 mm, hauteur de 12 mm). Un polissage miroir est réalisé et les sections polies ainsi préparées sont conservées dans des dessiccateurs au gel de silice sous vide jusqu'à la conduite des caractérisations.

Pour commencer, les observations au microscope optique (MO - Olympus BX51 – Camera ColorView IIIu) permettent de décrire la morphologie des couches de corrosion et de déterminer leur épaisseur (si elles sont importantes, > qq µm). Les zones d'intérêt sont ainsi identifiées. Ensuite, la microscopie électronique à balayage (MEB - Zeiss EVO MA 15), couplée à des analyses élémentaires par spectroscopie dispersive d'énergie (EDS) sur des échantillons métallisés, permet la détection des éléments présents dans l'échantillon pour bien discerner la couche de produits de corrosion.

iii. Caractérisation de la nature des produits de corrosion (MEB/EDS quantitatif et Raman)

La nature des produits de corrosion est caractérisée dans un premier temps à l'aide de la spectroscopie Raman. Cette technique utilise une source laser pour focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur la surface d'analyse à l'aide d'un microscope optique. Une fraction des photons de cette radiation est réfléchie ou absorbée et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés se distinguent ceux qui ont la même fréquence que le rayonnement excitateur (diffusion Rayleigh) et ceux, beaucoup moins nombreux, présentant un changement de fréquence (effet Raman).

Le spectre Raman obtenu est constitué de raies dont la position est reliée à la fréquence d'un mode de vibration d'une molécule et l'intensité au nombre de molécules diffusantes. Ceux-ci sont caractéristiques de son réseau cristallin et du type des liaisons chimiques présentes. La comparaison des spectres obtenus avec des spectres de référence permet d'identifier les oxydes présents. L'identification des produits de corrosion est effectuée en comparant les spectres obtenus par rapport aux spectres de minéraux de référence contenus dans la base de données RRUFF™ [1] (Annexe 6). Ces spectres de référence sont choisis par rapport aux phases susceptibles de comporter les éléments identifiés par EDS.

Ensuite, en parallèle aux observations microscopiques au MEB, des analyses quantitatives en EDS sont réalisées. Il s'agit au début d'effectuer des cartographies de répartition des éléments pour mettre en évidence les couches des produits de corrosion. Ensuite, des pointées et des bandes d'analyse quantitatives sont utilisées afin de déterminer les oxydes formés en se basant sur le pourcentage atomique des différents éléments identifiés. Les pointés permettent d'identifier localement la distribution atomique des éléments alors que les tranches fournissent des résultats moyennés sur une zone bien délimitée.

La méthodologie adoptée pour la caractérisation de la morphologie et structuration des produits de corrosion ainsi que leur nature et venant d'être décrite est schématisée dans la **Figure IV.3**.

[1] http://rruff.info/

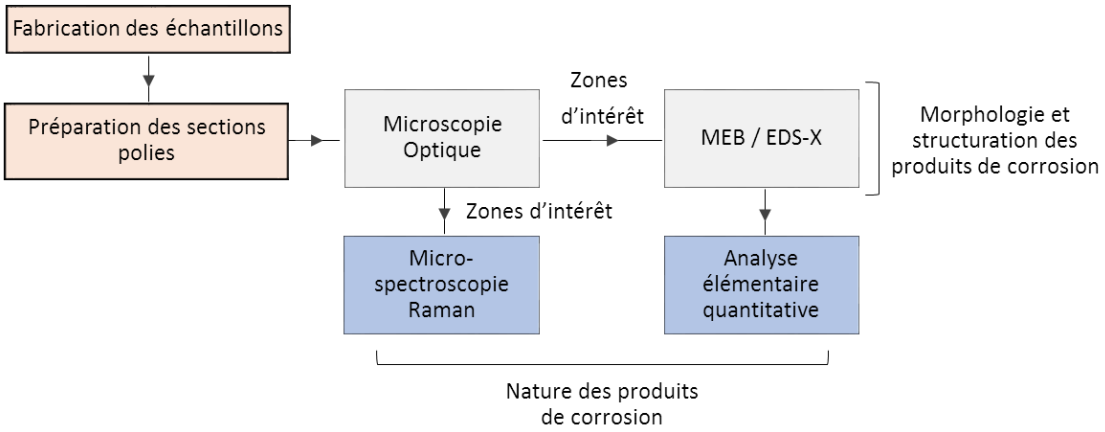


Figure IV.3 : Méthodologie de caractérisation des produits de corrosion formés dans les trois mortiers d'enrobage étudiés

IV.3.2 Résultats et discussion

i. Observations au microscope optique

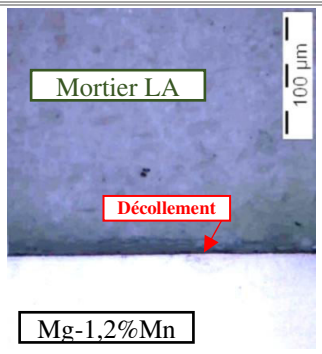
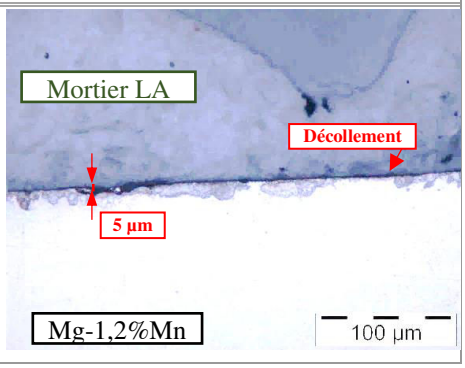
Les observations au microscope optique présentées dans cette partie correspondent à l'échéance de six mois. Cette échéance est choisie afin d'avoir suffisamment de produits de corrosion pouvant être détectés au microscope optique. Deux types de surface sont à distinguer (voir les schémas du **Tableau IV.1**):

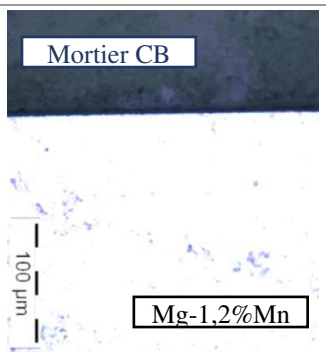
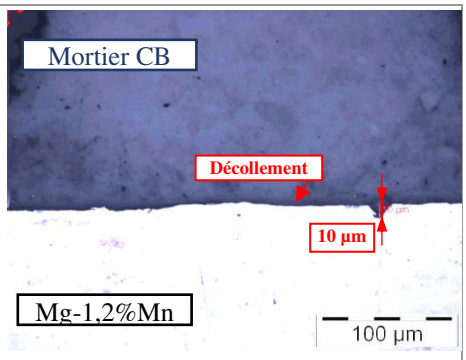
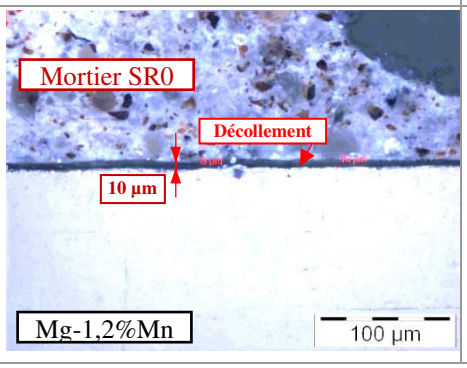
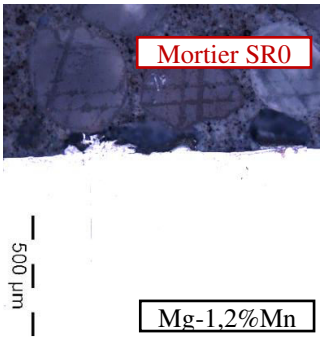
1- La surface polie de l'alliage de Mg : les faces supérieures et inférieures exposées au mortier d'enrobage dans les échantillons de corrosion généralisée et en contact avec le graphite dans ceux de corrosion galvanique ;
2- La surface non polie de l'alliage de Mg : la circonférence de la pastille restée en l'état de réception exposée au mortier d'enrobage.

a) Echantillons de corrosion généralisée

Les observations effectuées sont représentées par les photos du **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Observations au Microscope optique des échantillons de corrosion généralisée de six mois

Type de Mortier	Surface Polie	Surface Non Polie
Laitier alcali-activé (LA)		

CEM I 52.5 N CE CP2 NF <<SB>> (CB)		
CEM I 52.5 N-SR0 CE PM-CP2 NF (SR0)		

Chaque ligne du tableau correspond à une formulation. Des vides (bandes sombres) sont observés entre le métal et le mortier pouvant être attribuées à un décollement à cette interface lors de la préparation de la section polie. En effet, la différence des propriétés mécaniques entre le métal et la matrice d'enrobage est à l'origine d'un état non homogène des contraintes engendrées par les sollicitations mécaniques de l'étape de polissage dans les deux matériaux. Les décolorations observées sur le métal sur certaines images sont dues à des effets d'optique de la lumière polarisée du microscope qui se reflète sur la surface polie du métal, il ne s'agit pas de produits de corrosion. Néanmoins, des cavités du métal peuvent être détectées ponctuellement et des épaisseurs d'attaque mesurées. Elles sont indiquées sur les figures lorsque ceci est possible.

La différence entre les deux types de surface de l'inclusion de magnésium est facilement détectable au microscope optique. La surface polie garde un aspect lisse y compris au plus fort agrandissement du microscope optique (objectif x50). Tandis que la surface non polie présente des irrégularités mais l'épaisseur de la couche de produits de corrosion potentiellement présente est difficilement quantifiable.

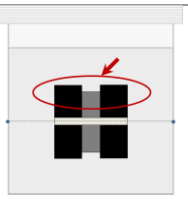
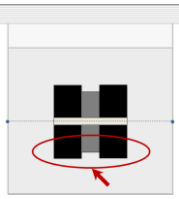
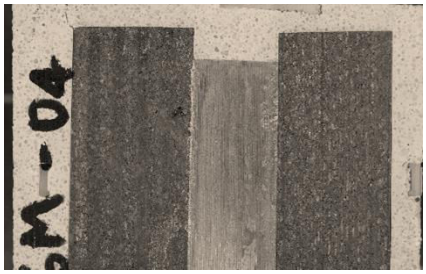
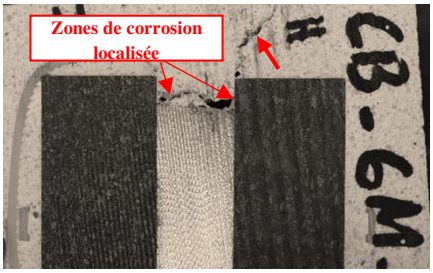
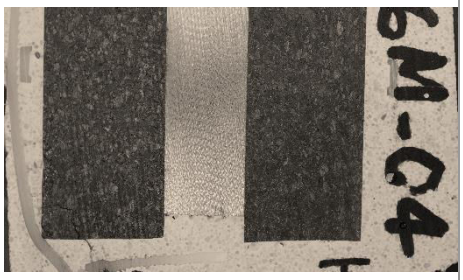
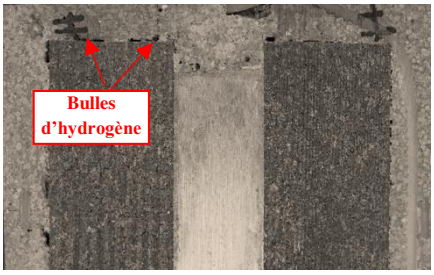
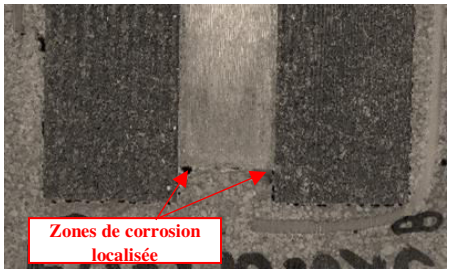
D'une manière générale, les observations montrent que la corrosion généralisée du métal est très faible. Sur les échantillons analysés ici, la corrosion dans le laitier activé semble être comparable à celle observée dans le ciment blanc. A contrario, l'état d'interface Mg/mortier SR0 est moins homogène. Le métal apparait plus attaqué dans cette formulation surtout la surface non polie. Ceci peut être expliqué par la variabilité entre échantillons à l'état de réception.

b) Echantillons de corrosion galvanique

Les photos récapitulées dans le **Tableau IV.2** permettent d'illustrer d'une façon grossière, à l'œil nu, l'état de corrosion du métal en couplage galvanique avec le graphite après six mois de

corrosion dans les trois formulations. Elles ont été prises sur la moitié des échantillons complémentaire à celle qui a servi à la préparation des sections polies. Les photos des autres échéances sont récapitulées dans l'Annexe 4.

Tableau IV.2 : Photos après découpe des échantillons de corrosion galvanique enrobés pendant six mois dans les mortiers étudiés

Type de Mortier	Zone du haut 	Zone du bas 
Laitier alcali-activé (LA)		
CEM I 52.5 N CE CP2 NF <<SB>> (CB)		
CEM I 52.5 N-SR0 CE PM-CP2 NF (SR0)		

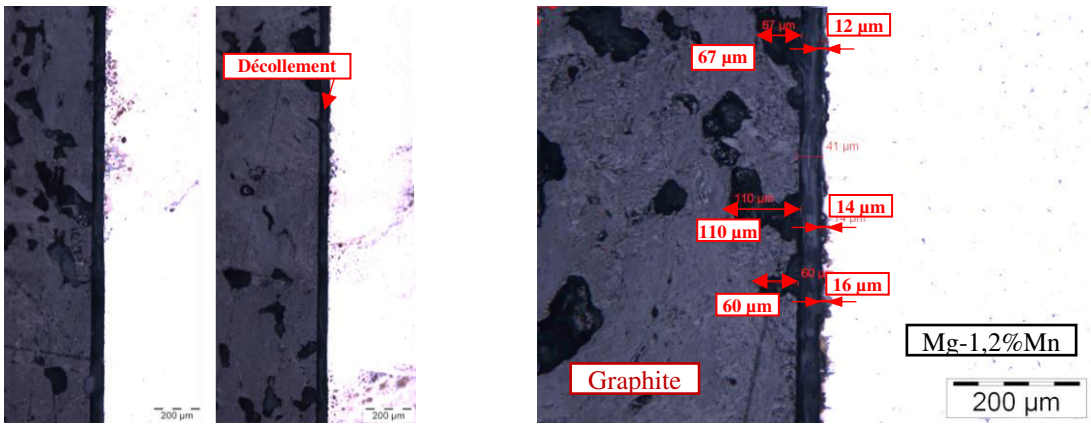
Bien que la couche de corrosion soit indiscernable dans le cas de l'enrobage dans le laitier activé, les conséquences d'une corrosion agressive peuvent être observées dans les mortiers de type CEM I. Des zones de corrosion localisée existent à l'interface Mg-mortier surtout au point triple avec le graphite où le transfert des ions est supposé être maximal. De plus, des bulles d'hydrogène se manifestent à l'interface graphite-mortier d'enrobage dans le cas des CEM I, pouvant être témoins de la réaction cathodique de réduction de l'eau. Des fissurations peuvent également être inspectées dans les mortiers d'enrobage. En effet, la méthode de préparation des échantillons peut engendrer des fissurations (partant du graphite et du magnésium) reliées aux problèmes de séchage du liant hydraulique restreint par les inclusions. Néanmoins, cette fissuration peut être aussi engendrée par la croissance des couches de produit de corrosion dans le cas d'enrobage dans les CEM I (ouverture de fissuration importante dans le CB partant de

l'interface corrodée) ou par le dégagement d'hydrogène. Les observations au microscope optique effectuées sur ces échantillons sont présentées dans les parties suivantes.

IV.3.2.i.b.1 Assemblage Mg/Graphite enrobé dans le mortier de LA (6 mois)

La première zone analysée est l'interface Mg/Graphite. Cette zone n'était pas sensée subir l'effet de la corrosion galvanique, puisque le métal et le graphite sont en contact électrique parfait assuré par l'assemblage mécanique et le polissage fin des deux surfaces. Cependant, la porosité du graphite est à l'origine d'infiltration de solution porale jusqu'à la surface du métal et donc de la corrosion de ce dernier. Ce phénomène est observé dans tous les échantillons analysés.

La **Figure IV.**4 montre l'état de cette interface dans l'échantillon immergé dans le mortier de laitier activé pendant six mois.



(a) *(b)*

Figure IV.4 : Observations au microscope optique de l'interface Mg-1,2%Mn / graphite dans un échantillon de corrosion galvanique enrobé pendant six mois dans le mortier de laitier activé (a) ensemble de l'interface - (b) agrandissement sur une zone de l'interface (x25)

Les épaisseurs des irrégularités observées sur cette interface peuvent être corrélées à la présence de la porosité dans le graphite. La surface de métal montre une légère corrosion à l'aplomb des pores du graphite qui lui font face.

Quant à l'interface du métal avec le mortier de laitier activé, la corrosion apparait homogène le long de l'interface. L'épaisseur de la couche altérée est de 4 à 8 µm environ comme le montre la **Figure IV.5**.

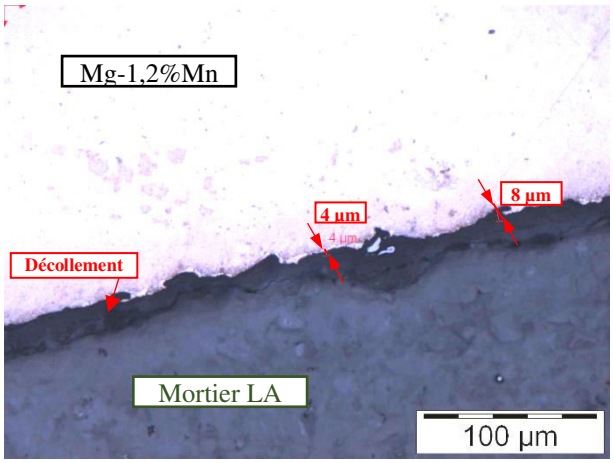
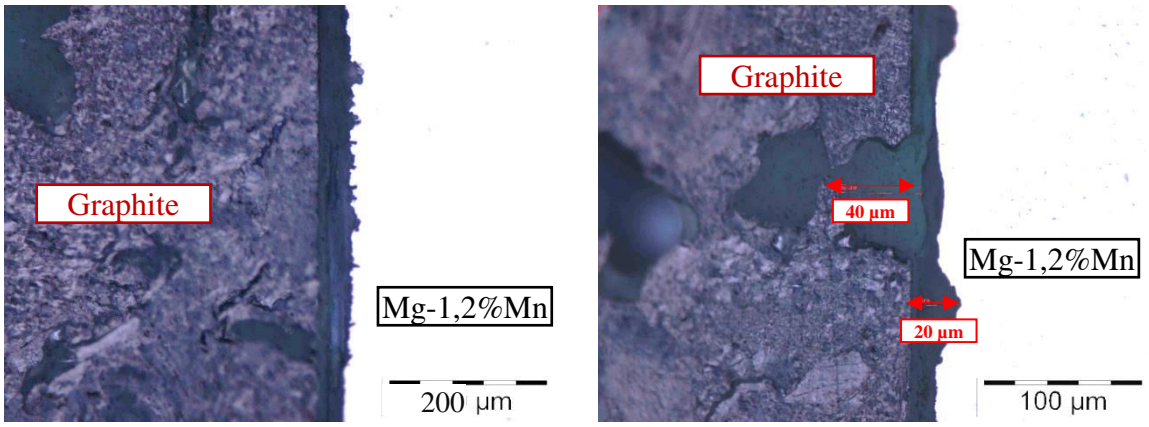


Figure IV.5 : Etat d'interface Mg/mortier dans un échantillon de corrosion galvanique enrobé pendant six mois dans le mortier de laitier activé

L'attaque de la surface métallique à cette interface avec le mortier de LA est faible mais plus évidente dans ce cas de corrosion galvanique que dans le cas de corrosion généralisée. L'altération de la surface semble être homogène et ne présente pas de zones d'attaque localisée. Il convient ici de rappeler que cette surface correspond à la surface non polie de la pastille de magnésium et qu'elle comporte donc la faible couche de corrosion atmosphérique préalablement citée. Néanmoins, cette faible corrosion dans ce liant, rend difficile la caractérisation de la morphologie et de la structuration de la couche de produits de corrosion suspectée même à l'agrandissement le plus important du microscope optique.

IV.3.2.i.b.2 Assemblage Mg/Graphite enrobé dans le mortier de CB (6 mois)

La **Figure IV.6** montre l'état de surface rencontré pour un échantillon de mortier de ciment blanc enrobant un assemblage magnésium-graphite, après six mois.

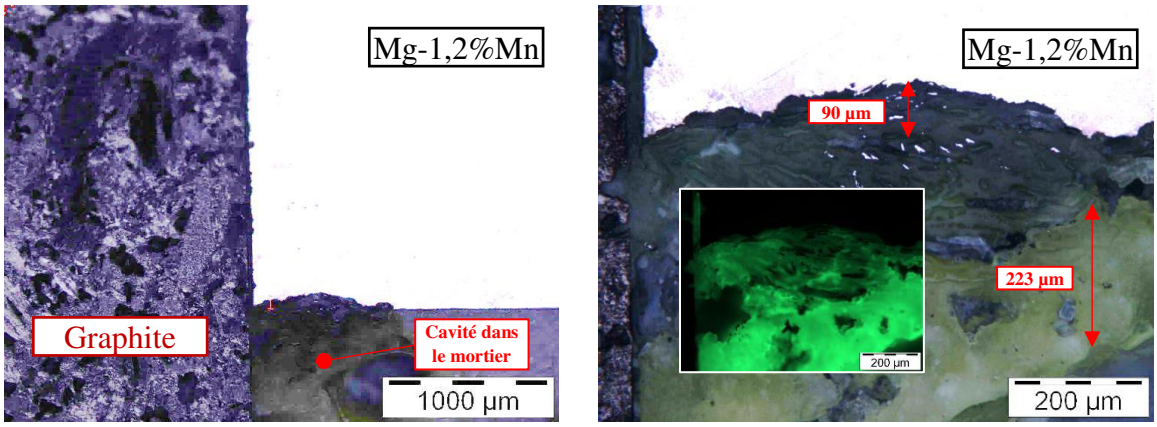


(a) *(b)*

Figure IV.6 : Observations au microscope optique de l'interface Mg-1,2%Mn / graphite dans un échantillon de corrosion galvanique enrobé pendant six mois dans le mortier de ciment blanc (a) agrandissement sur une zone de l'interface (x25) - (b) agrandissement en face d'une porosité (x50)

L'attaque à cet endroit apparait plus importante que celle rencontrée au même endroit dans l'échantillon de laitier activé. Les piqures du métal sont plus franches et plus profondes. L'interface métal/mortier d'enrobage sur cette surface polie n'est pas montrée pour des raisons de représentativité. En effet, cette coupe ne reproduit pas le niveau d'attaque

rencontré dans l'échantillon et représenté dans la photo du **Tableau IV.1**. Ceci peut être attribué à la variabilité de la corrosion tout au long de l'interface magnésium-mortier d'enrobage. Les observations effectuées sur l'échantillon de l'échéance d'un mois sont présentées à la place dans la **Figure IV.7**.



(a) (b)

Figure IV.7 : Observations au microscope optique de l'interface Mg-1,2%Mn / graphite dans un échantillon de corrosion galvanique enrobé pendant un mois dans le mortier de ciment blanc (a) agrandissement sur une zone de l'interface (x5) - (b) agrandissement en face d'une porosité (x25)

Les images correspondent au point triple graphite-magnésium-mortier où la conductivité des ions est maximale. Une attaque importante est observée se manifestant par un creusement localisé du métal de l'ordre de 90 µm. De plus, une cavité importante existe dans le liant hydraulique en face de cette zone pouvant être attribuée au dégagement d'hydrogène de la réaction cathodique. La fluorescence verte observée sur la **Figure IV.7-b** est due à la pénétration de la résine d'enrobage, chargée en colorant fluorescent, dans la porosité du produit de corrosion, qui s'est développé à la surface du métal corrodé. Ainsi, une couche compacte de produits de corrosion apparaît à l'interface du métal et devient de moins en moins dense en se rapprochant du mortier. Néanmoins, une précision plus importante est requise pour une caractérisation plus fine de la structuration des produits de corrosion.

IV.3.2.i.b.3 Assemblage Mg/Graphite enrobé dans le mortier de SR0 (6 mois)

La **Figure IV.8** montre l'état de surface rencontré pour un échantillon de mortier de ciment SR0 enrobant un assemblage magnésium-graphite, après six mois.

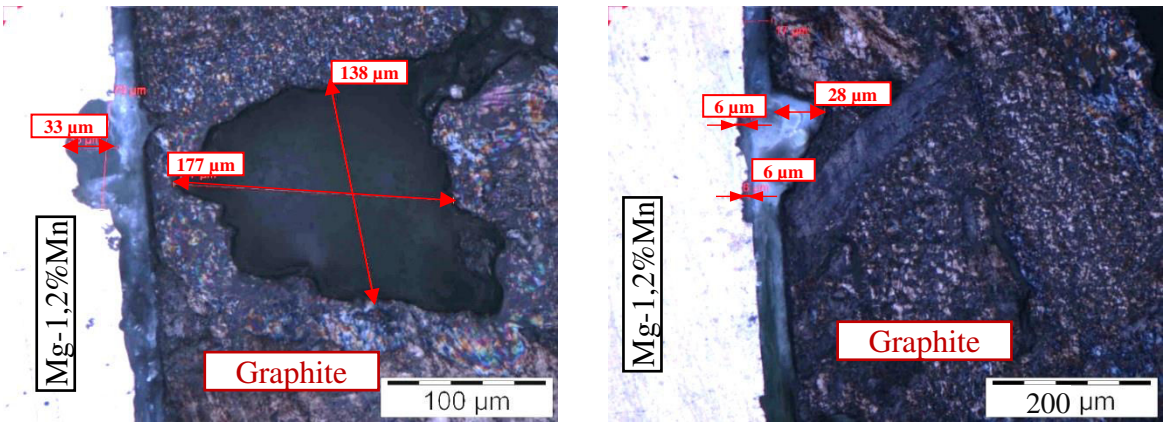


Figure IV.8 :Etat de l'interface Mg/Graphite après six mois d'enrobage de l'échantillon de corrosion galvanique dans le mortier de CEM I SR0

Les épaisseurs de métal attaqué présentent une variabilité importante. Des valeurs allant de 6 à 33 µm sont mesurées sur deux endroits différents de cette interface. Cependant, cette attaque reste faible devant celle qui est observée sur l'interface avec le mortier d'enrobage.

Une zone proche du point triple magnésium-graphite-mortier de cette dernière est représentée à ce sujet dans la **Figure IV.9**.

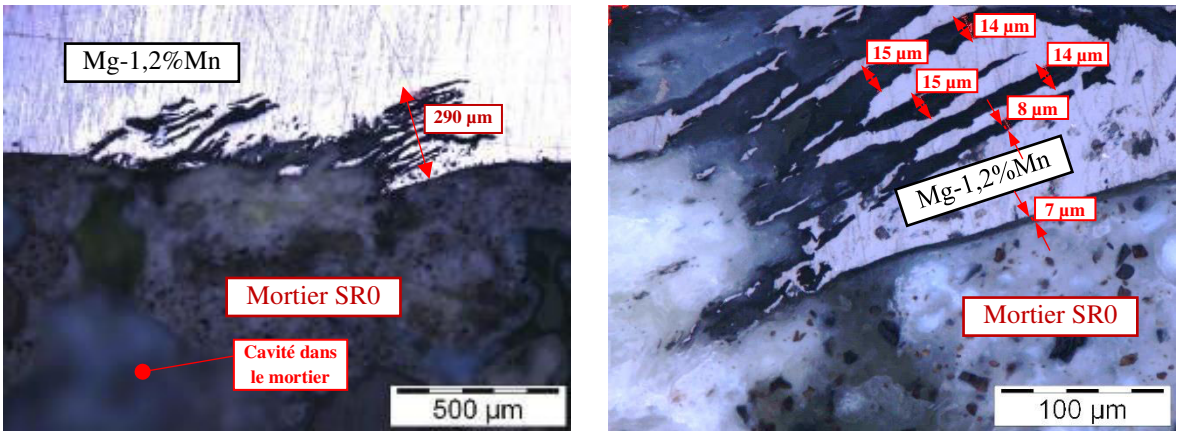


Figure IV.9 : Etat de l'interface Mg/mortier après six mois d'enrobage de l'échantillon de corrosion galvanique dans le mortier de CEM I SR0

La surface du métal exposée à cette matrice d'enrobage ne présente pas une corrosion homogène mais une corrosion importante et très localisée. La structure feuilletée, dite « corrosion feuilletante » déjà observée pour la corrosion des alliages de magnésium UNGG dans des études précédentes (Blanchet, 1965) est détectée dans ce mortier. L'épaisseur de la zone de l'alliage altérée est de l'ordre de 300 µm.

c) Bilan

Les premières observations effectuées au microscope optique sur les échantillons de l'alliage de magnésium montrent un comportement de corrosion généralisée comparable dans les trois formulations étudiées. Cette corrosion semble être faible et homogène tout au long de la surface du métal. Cependant, l'agrandissement maximal du microscope n'as pas permis de bien discerner la couche de produits de corrosion développée et n'a pas donc fourni d'informations

suffisantes sur leur structuration. Un recours au MEB pour des agrandissements plus importants s'avère donc nécessaire.

Les observations concernant le comportement de l'alliage en corrosion galvanique en présence de graphite soulignent quant à elles une grande différence entre les trois mortiers d'enrobage. Dans tous les mortiers, la surface de contact entre le graphite et le magnésium montre une faible corrosion devant les ouvertures de la porosité du graphite. Ceci est expliqué par l'infiltration de l'eau de gâchage par cette porosité. La profondeur des attaques correspondantes du métal est plus importante dans les CEM I que dans le laitier activé.

Quant à l'état de corrosion de l'interface du métal en contact avec la matrice d'enrobage, celui-ci varie fortement avec le type du mortier siège des réactions et la différence est remarquable même à l'œil nu. Alors qu'une faible corrosion homogène se développe au bout de 6 mois dans le mortier de laitier activé, une corrosion agressive se manifeste dans des endroits bien localisés de cette interface dans les mortiers de CEM I. Les zones les plus attaquées correspondent au point de contact triple graphite-magnésium-mortier mais d'autres zones peuvent se présenter tout au long de l'interface. Des vides correspondant au dégagement d'hydrogène sont également présents. La dégradation de la densité des produits de corrosion dans ces vides peut indiquer leur remplissage progressif au cours du temps. Le mortier SR0 a montré des épaisseurs d'attaque localisées plus importantes de l'alliage de plus d'une structuration en forme de feuillet de la corrosion. Comme dans le cas de la corrosion généralisée, un recours au MEB et à l'analyse EDS est nécessaire pour pouvoir déterminer les épaisseurs exactes des produits de corrosion surtout dans le cas d'enrobage dans le mortier de laitier activé. La caractérisation de la nature de ces produits est essentielle pour évaluer leur coefficient d'expansion ayant un impact important sur l'effet mécanique de leur développement au cours du temps.

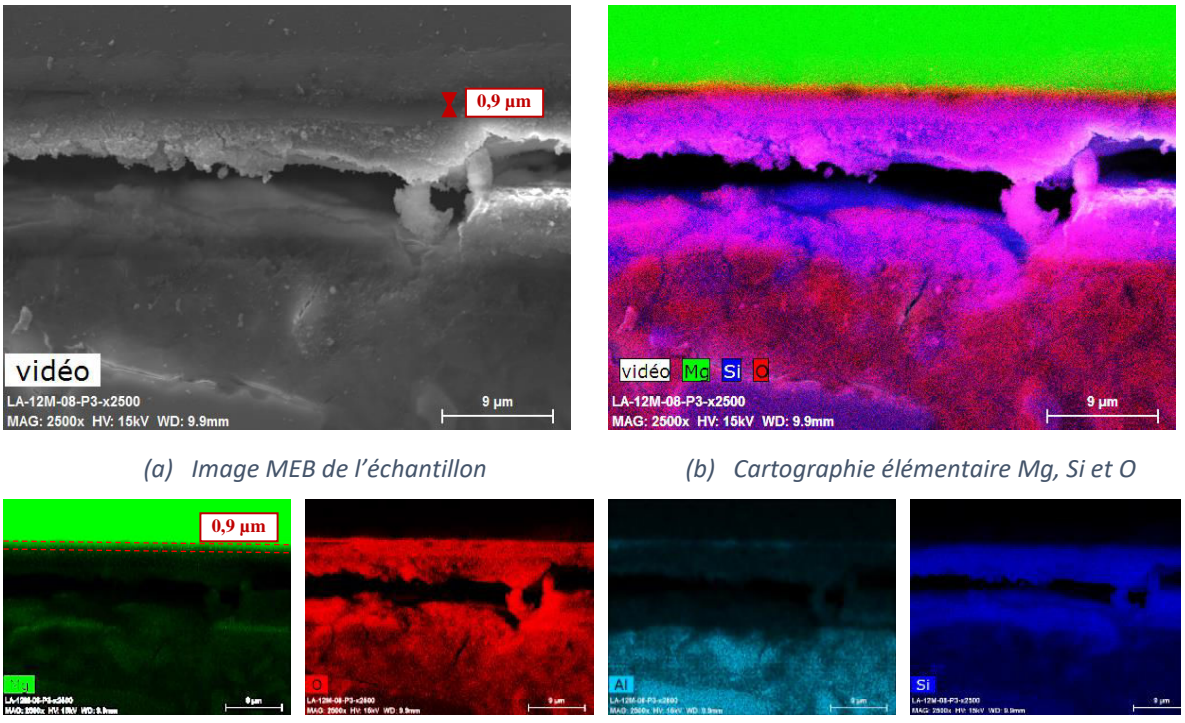
ii. Caractérisation MEB couplée aux analyses EDS

L'observation au microscope optique des sections polies des échantillons de corrosion généralisée et de corrosion galvanique de Mg-1,2%Mn dans les trois mortiers a permis d'identifier les zones d'intérêt nécessitant une étude plus avancée. L'observation de ces zones à plus fort grandissement est réalisée au MEB. De même, l'analyse élémentaire en EDS de ces mêmes zones permet de mieux saisir la microstructure et la composition. Ainsi, les cartographies de l'élément O (oxygène) permettent de localiser les oxydes présents sur la surface polie. Ces oxydes peuvent appartenir aussi bien à la matrice d'enrobage qu'aux produits de corrosion de l'alliage de Mg. La superposition de ces cartographies avec celle de l'élément Mg permet d'identifier ces derniers. De même, l'élément C (carbone) appartient majoritairement à la résine employée pour rigidifier les échantillons alors que les éléments Si (silicium), Al (aluminium) et Ca (calcium) sont majoritairement présent dans les oxydes de la matrice d'enrobage.

a) Echantillons de corrosion généralisée

Les images MEB et les cartographies élémentaires correspondantes sont exposées dans cette partie pour les échantillons de corrosion généralisée enrobés pendant 12 mois dans les trois mortiers étudiés. Cette échéance est la dernière qui a été analysée au MEB, elle présente donc l'état de corrosion le plus avancé.

En effet, les cartographies de l'élément carbone (C) mettent en évidence l'infiltration de la résine dans la zone de décollement (métal/mortier) évoquée dans l'analyse des observations au microscope optique sans remplir l'intégralité de cette zone.
Les cartographies de l'élément oxygène (O) et de l'élément magnésium (Mg) sont les seules indications possibles pour pouvoir délimiter les produits de corrosion (difficiles à distinguer par les images MEB seules).
Les analyses des échantillons enrobés dans le laitier activé montrent une couche d'oxydes uniforme à l'interface de la pastille de magnésium. Après 7 jours d'enrobage, l'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 1 µm (voir Annexe 5 – figure 4). Cette épaisseur ne montre pas d'évolution remarquable après 6 mois (voir Annexe 5 – figure 5) et même un an d'enrobage (**Figure IV.10**).



(a) Image MEB de l'échantillon *(b) Cartographie élémentaire Mg, Si et O*

(c) Cartographie de l'élément Mg *(d) Cartographie de l'élément O* *(e) Cartographie de l'élément Al* *(f) Cartographie de l'élément Ca*

Figure IV.10: Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de laitier activé (LA) pendant 12 mois

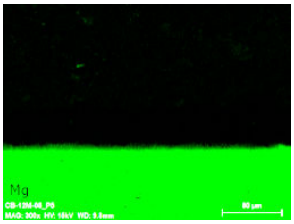
Ces résultats indiquent une passivation du métal très rapide dans ce liant hydraulique qui pourrait être expliquée par les propriétés protectrices de la couche d'oxyde/hydroxyde, comme $Mg(OH)_2$ par exemple, pouvant se développer à pH basique (>10,5) selon les données thermodynamiques (Ghali, et al., 2004).

Des conclusions identiques peuvent être tirées dans le cas d'enrobage dans les mortiers de ciment blanc (CB) et de SR0. La **Figure IV.11** et la **Figure IV.12** montrent l'état de corrosion au bout d'un an d'enrobage des pastilles de Mg-1,2%Mn dans ces matrices.

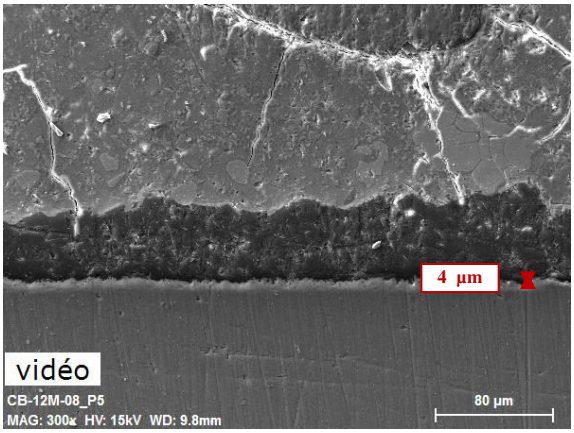
Les analyses ainsi effectuées indiquent la présence de silicium (Si) dans la couche de produits de corrosion développée dans le mortier de laitier activé et le mortier de SR0 indiquant ainsi la

formation de silicates. Néanmoins, ces analyses ne permettent pas de déterminer s'il s'agit d'un produit de corrosion à base de silicate de magnésium, ou bien d'un mélange de Brucite et de silicate provenant du matériau d'enrobage.

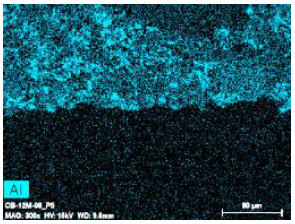
Par ailleurs, les épaisseurs de couche de produits de corrosion observées pour les matrices de CEM I sont faibles, de l'ordre de 3 à 4 µm après un an d'enrobage.



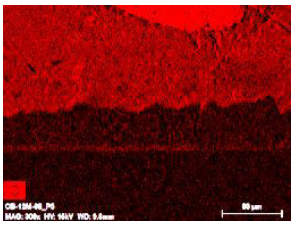
(b) Cartographie de l'élément Mg



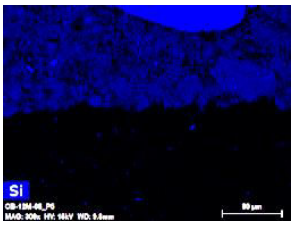
(a) Image MEB de l'échantillon



(d) Cartographie de l'élément Al

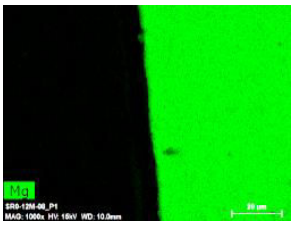


(c) Cartographie de l'élément O

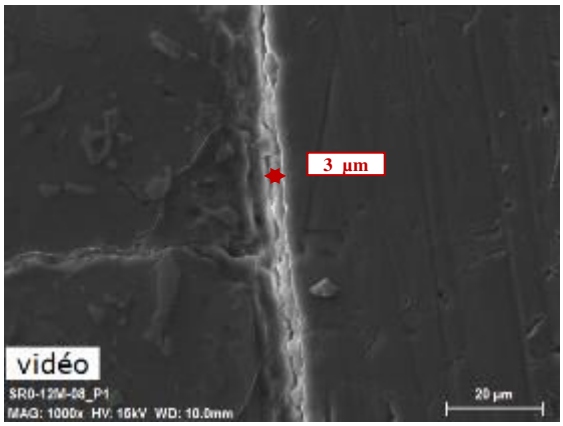


(e) Cartographie de l'élément Si

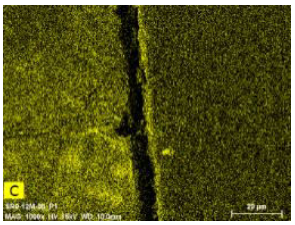
Figure IV.11 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de ciment blanc (CB) pendant 12 mois



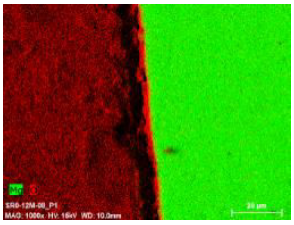
(b) Cartographie de l'élément Mg



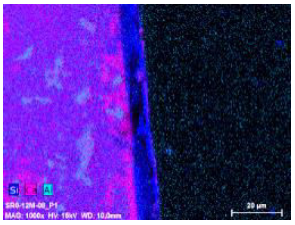
(a) Image MEB de l'échantillon



(d) Cartographie de l'élément C



(c) Cartographie des éléments Mg et O



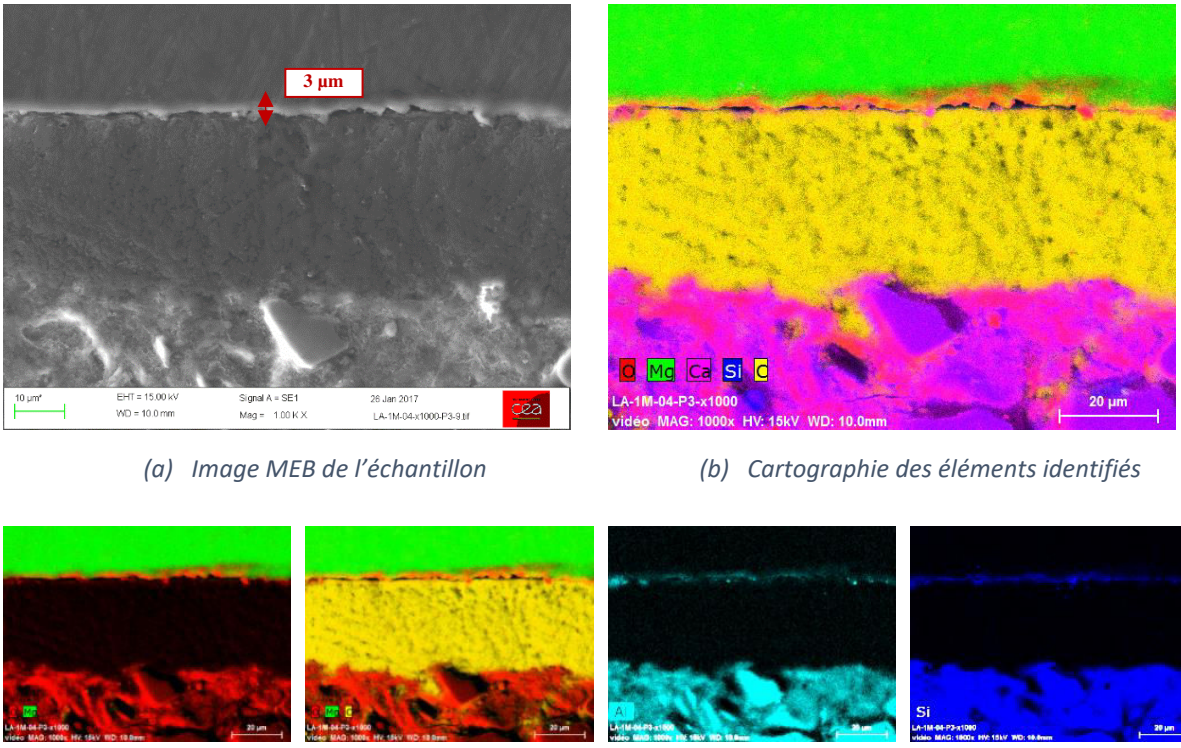
(e) Cartographie des éléments Si, Ca et Al

Figure IV.12: Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de ciment SR0 pendant 12 mois

b) Echantillons de corrosion galvanique

Les observations effectuées sur les échantillons de corrosion galvanique enrobés pendant un mois dans les trois mortiers étudiés sont comparées dans cette partie. Cette échéance est choisie vis-à-vis de l'âge de 28 jours représentatif du durcissement des liants hydrauliques. Néanmoins, d'autres observations effectuées après un an de corrosion (par analogie à celles examinées en corrosion généralisée) se trouvent en Annexe 5 (figures 6,7 et 8). La zone correspondante à l'interface métal/graphite n'est pas présentée dans ces observations. Seule la zone de contact avec les mortiers d'enrobage, qui correspond à la zone active présentant le plus de corrosion, est étudiée.

La **Figure IV.13** présente l'interface métal mortier d'un échantillon de Mg-1,2%Mn couplé au graphite et enrobé dans un mortier de laitier activé pendant un mois.



(a) Image MEB de l'échantillon *(b) Cartographie des éléments identifiés*

(c) Cartographie des éléments Mg et O *(d) Cartographie des éléments Mg, O et C* *(e) Cartographie de l'élément Al* *(f) Cartographie de l'élément Si*

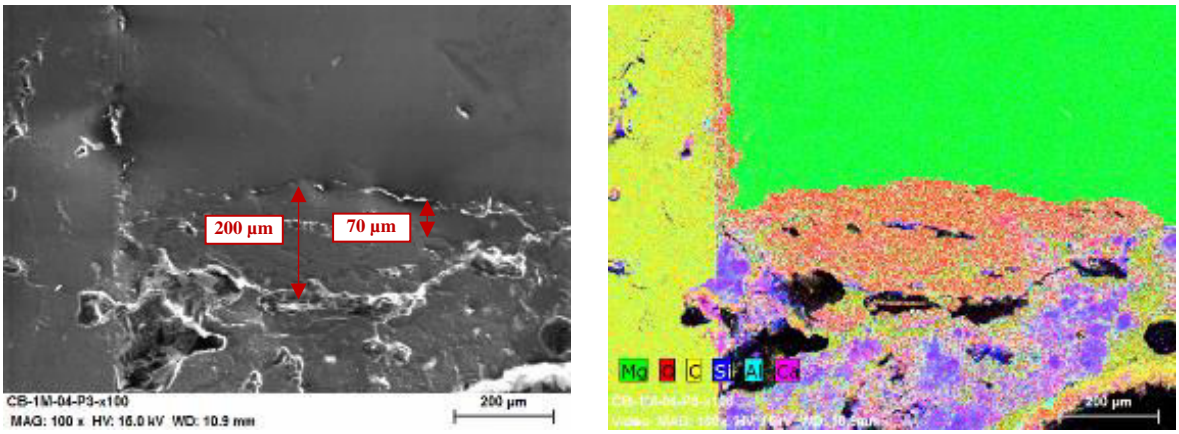
Figure IV.13 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de laitier activé (LA) pendant un mois

L'enrobage de l'alliage de magnésium dans le mortier de laitier activé présente une morphologie de corrosion comparable à celle de la corrosion généralisée du métal. Une couche homogène de produits se développe à l'interface métal/mortier. L'épaisseur de celle-ci est de l'ordre de 3 µm au bout d'un mois d'enrobage, 10 µm au bout d'un an (voir Annexe 5). La présence de l'élément carbone (C) est une conséquence de l'infiltration de la résine dans cette zone. La microstructure des produits de corrosion formés présente donc une certaine porosité dans laquelle la résine s'est infiltrée.

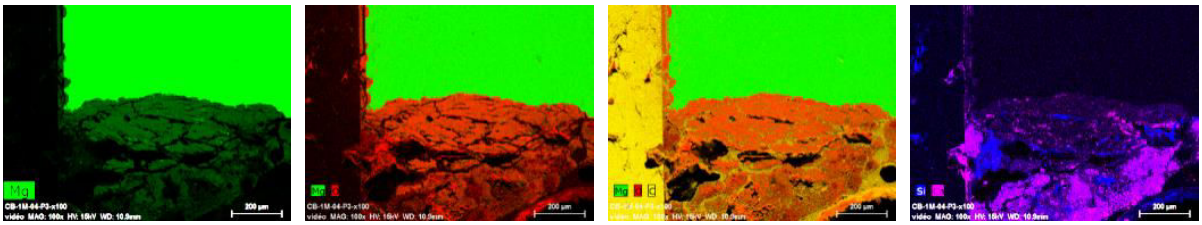
Une morphologie d'attaque bien différente se présente dans les échantillons enrobés dans les mortiers de type CEM I (**Figure IV.14** et **Figure IV.15**). La couche de produits de corrosion n'a plus d'épaisseur uniforme à l'interface métal/mortier mais connaît des zones d'attaques plus marquées essentiellement aux zones de contact du magnésium avec le graphite et aux interfaces

avec le mortier d'enrobage. De plus, des cavités dans le mortier sont observées. Ces cavités à l'interface graphite/mortier pourraient être le témoin du dégagement d'hydrogène entraîné par la réduction de l'eau. Cependant, l'origine exacte de ces cavités souvent remplies de produits de corrosion, n'est pas certaine. Leur présence peut être expliquée par la consommation du métal suite à son oxydation mais aussi par le phénomène de NDE actuellement en discussion dans la littérature entraînant un dégagement d'hydrogène à l'anode (Song & Atrens, 2003) (Rooses, 2013), surtout lorsqu'elles sont présentes loin du point de contact triple (Mg-graphite-mortier).

La **Figure IV.14** présente une zone de corrosion au point de contact triple du Mg-1,2%Mn, du graphite et du mortier de ciment blanc. Une structure poreuse des produits de corrosion est observée. Les images et les cartographies EDS montrent une couche dense à l'interface du métal suivi par une deuxième couche moins dense mise en évidence par une infiltration plus importante de la résine (élément C). Ensuite, une troisième couche qui se manifeste par une migration des produits de corrosion dans le mortier d'enrobage peut être détectée.



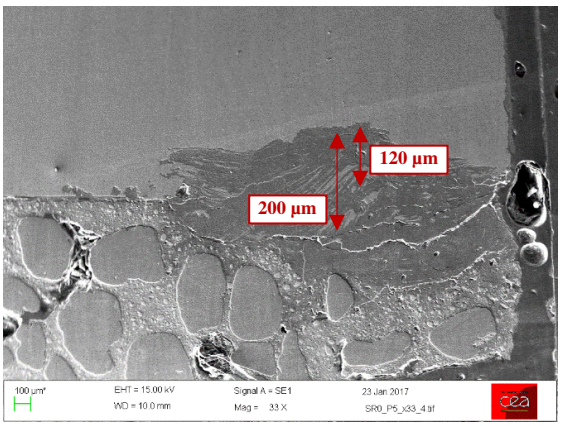
(a) Image MEB de l'échantillon *(b) Cartographie des éléments identifiés*



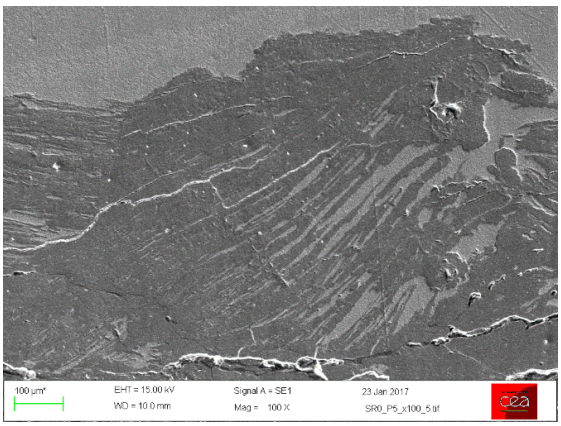
(c) Cartographie de l'élément Mg *(d) Cartographie des éléments Mg et O* *(e) Cartographie des éléments Mg, O et C* *(f) Cartographie des éléments Ca et Si*

Figure IV.14 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de ciment blanc (CB) pendant un mois

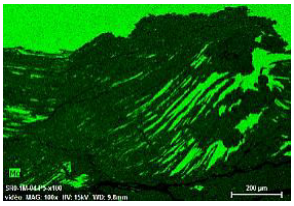
La corrosion de cette même zone de contact triple dans le mortier SR0 au bout d'un mois d'enrobage est illustrée dans la **Figure IV.15**.



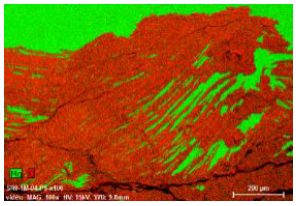
(a) Image MEB de l'échantillon



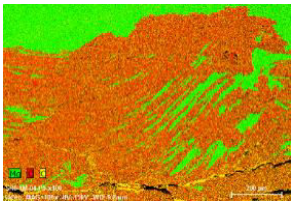
(b) Agrandissement sur la zone de corrosion



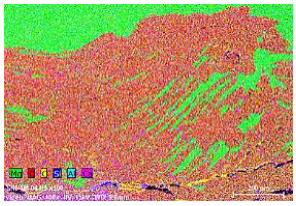
(c) Cartographie de l'élément Mg



(d) Cartographie des éléments Mg et O



(e) Cartographie des éléments Mg, O et C



(f) Cartographie des éléments Mg, O,C, Si et Al

Figure IV.15 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de SR0 pendant un mois

Les produits de corrosion dans ce type de liant hydraulique sont présents entre des feuillets de métal développant ainsi un faciès de corrosion feuilletante déjà observé au microscope optique. La microstructure des produits de corrosion ne présente pas de porosité remarquable. Les cartographies EDS semblent indiquer une incorporation de silicium (Si) dans les produits de corrosion ou bien une migration des produits de corrosion dans le mortier.

La morphologie de l'attaque dans les échantillons enrobés pendant un an dans ces deux types de mortier de CEM I, (voir Annexe 5), présente des résultats identiques. Cependant une épaisseur plus importante de l'alliage attaquée est visible (500 µm dans CB – 650 µm dans SR0).

c) Bilan

Les observations au MEB couplées à l'analyse EDS ont permis une meilleure caractérisation de la structuration des produits de corrosion. Ainsi, dans le cas de la corrosion généralisée, une couche homogène de l'ordre du µm est détectée à l'interface de l'alliage avec les mortiers d'enrobage. De plus, les analyses élémentaires semblent indiquer la présence d'aluminium et de silicium dans cette couche pouvant donc laisser penser à la formation d'aluminates et de silicates.

La caractérisation MEB couplé à l'EDS des échantillons de corrosion galvanique sont beaucoup plus riches et complémentaires à celles obtenues suite aux observations microscopiques. La faible corrosion dans le cas d'enrobage dans le laitier activé est confirmée. Une couche

homogène de produits de corrosion d'épaisseur comparable à celle de la corrosion généralisée (3 µm au bout d'un mois de corrosion – 10 µm au bout d'un an) est observée. Cette couche présente une certaine porosité mise en évidence par l'incorporation de la résine dans les produits de corrosion. La présence des éléments Al et Si peut indiquer la formation d'aluminates et de silicates de magnésium dans la couche de produits de corrosion, mais il n'est pas possible d'écarter la possibilité d'un mélange de la Brucite avec la matrice d'enrobage contenant des aluminosilicates.

La corrosion agressive au point triple de contact observée au microscope optique dans le cas d'enrobage dans les matrices de type CEM I est explorée avec plus de détails grâce à ces analyses. Ainsi, la présence de creusements dans le métal en parallèle à des cavités dans la matrice d'enrobage dans le cas du ciment blanc est confirmée. Ces bulles sont très probablement une conséquence de la corrosion (dégagement d'hydrogène). De même, la structure en feuillets de la corrosion dans le ciment SR0 est soulignée, accompagnée également de cavités dans le liant hydraulique.

Dans le cas du ciment blanc, les produits de corrosion développés remplissent les cavités formées. Ceci est aussi vrai pour le SR0 avec en plus des produits de corrosion présents entre les feuillets de métal sain. De plus, la présence d'un milieu transformé (comparable à celui généralement rencontré dans le cas de la corrosion des armatures dans le béton armé) est suspectée. Une diffusion du magnésium dans les mortiers d'enrobage en face des zones de corrosion est mise en évidence par les cartographies d'analyse élémentaires. Ces dernières semblent indiquer en plus l'incorporation du silicium dans les oxydes formés. Cependant, d'autres méthodes de caractérisation doivent être utilisées pour essayer de préciser d'une façon fiable la nature des produits de corrosion détectés à l'aide de ces observations microscopiques.

iii. Nature des produits de corrosion

a) Spectroscopie Raman

Des difficultés ont été rencontrées dans l'analyse des échantillons à l'aide de la micro spectroscopie Raman. En effet, l'efficacité de cette méthode dépend de l'état de cristallisation des phases à caractériser. De plus, les faibles épaisseurs de produits de corrosion dans les échantillons de corrosion généralisée et ceux de corrosion galvanique dans le mortier de laitier activé, rendent difficile l'analyse Raman. Néanmoins, des spectres bien définis ont été obtenus sur les échantillons de corrosion galvanique dans les mortiers de CEM I.

Les spectres Raman des produits de corrosion de l'échantillon enrobé pendant un an dans le mortier de ciment blanc sont présentés dans la **Figure IV.16**.

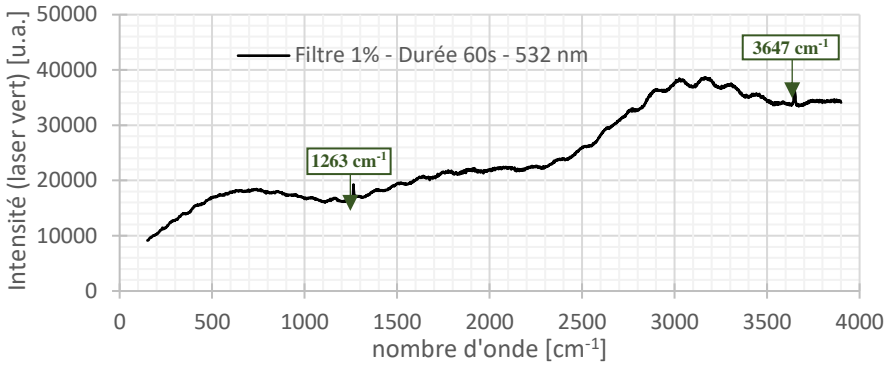


Figure IV.16 : Spectre Raman obtenu sur une zone de corrosion de la pastille de Mg-1,2%Mn enrobé pendant un an dans le mortier de CB

L'effet de l'incorporation sous vide de la résine époxy dans les produits de corrosion poreux se traduit par la présence des bandes larges centrées autour de 700, 1800 et 3100 cm^{-1} caractéristiques de celle-ci. Le pic caractéristique à 3647 cm^{-1} peut indiquer la présence de la Brucite ($Mg(OH)_2$ – R050455), cependant celui à 1263 cm^{-1} n'a pas pu être attribué.

Les spectres Raman acquis sur deux zones différentes de la couche de produits de corrosion de l'échantillon de mortier de SR0 pendant un an, sont récapitulés dans la **Figure IV.17**.

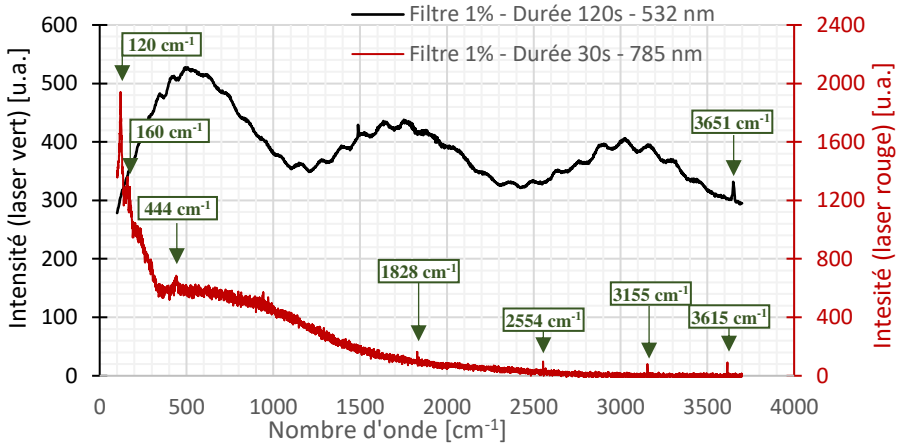


Figure IV.17 : Spectres Raman obtenus sur une zone de corrosion de la pastille de Mg-1,2%Mn enrobée pendant un an dans le mortier de SR0 - point proche du métal

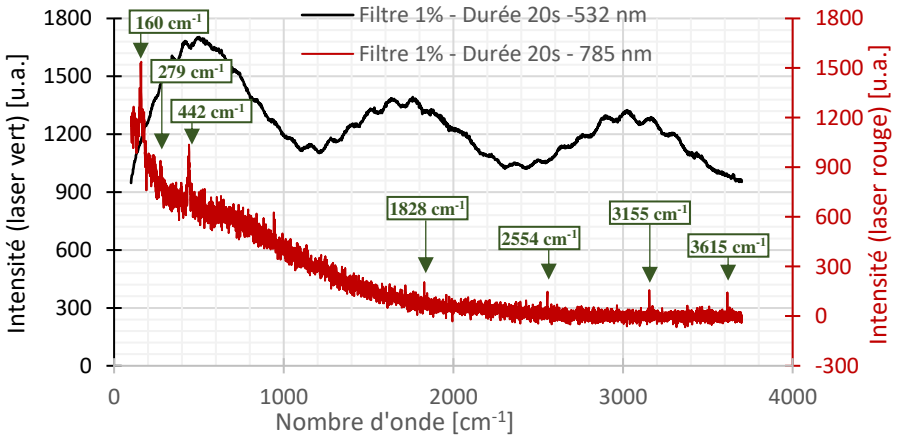


Figure IV.18 : Spectres Raman obtenus sur une zone de corrosion de la pastille de Mg-1,2%Mn enrobée pendant un an dans le mortier de SR0 - point à l'autre extrémité de la couche de produits de corrosion

Deux lasers différents sont utilisés (532 nm – lumière verte et 785 nm – lumière rouge). En effet, l'utilisation du laser vert (532 nm) évite l'excitation des liaisons de la résine époxy permettant d'observer uniquement le signal des produits de corrosion. Les raies caractéristiques principales sont à 160, 279, 442, 1828, 2554, 3155 et 3615 cm^{-1}. Seule la Brucite ($Mg(OH)_2$ – R050455) peut être identifiée avec les pics à 279, 442 cm^{-1} (785 nm) et 3651 cm^{-1} (532 nm). Ainsi, seule la Brucite a pu être identifiée en utilisant la micro-spectroscopie Raman. Pour cela, il était indispensable d'utiliser une autre méthode pour avoir plus de précision sur la nature des produits de corrosion : l'analyse quantitative EDS.

b) Analyse quantitative EDS

Dans cette partie, des échantillons de corrosion dans le mortier de laitier activé et le mortier SR0 sont examinés. L'analyse quantitative de la couche de produits de corrosion développée dans les échantillons enrobés dans le laitier activé pendant 1 et 6 mois est présentée dans la **Figure IV.19** et la **Figure IV.20** respectivement. A chaque fois, l'image MEB de la zone étudiée est présentée ainsi que la cartographie des éléments identifiés correspondante. Les figures montrent également les pointées et les tranches analysées dans cette zone.

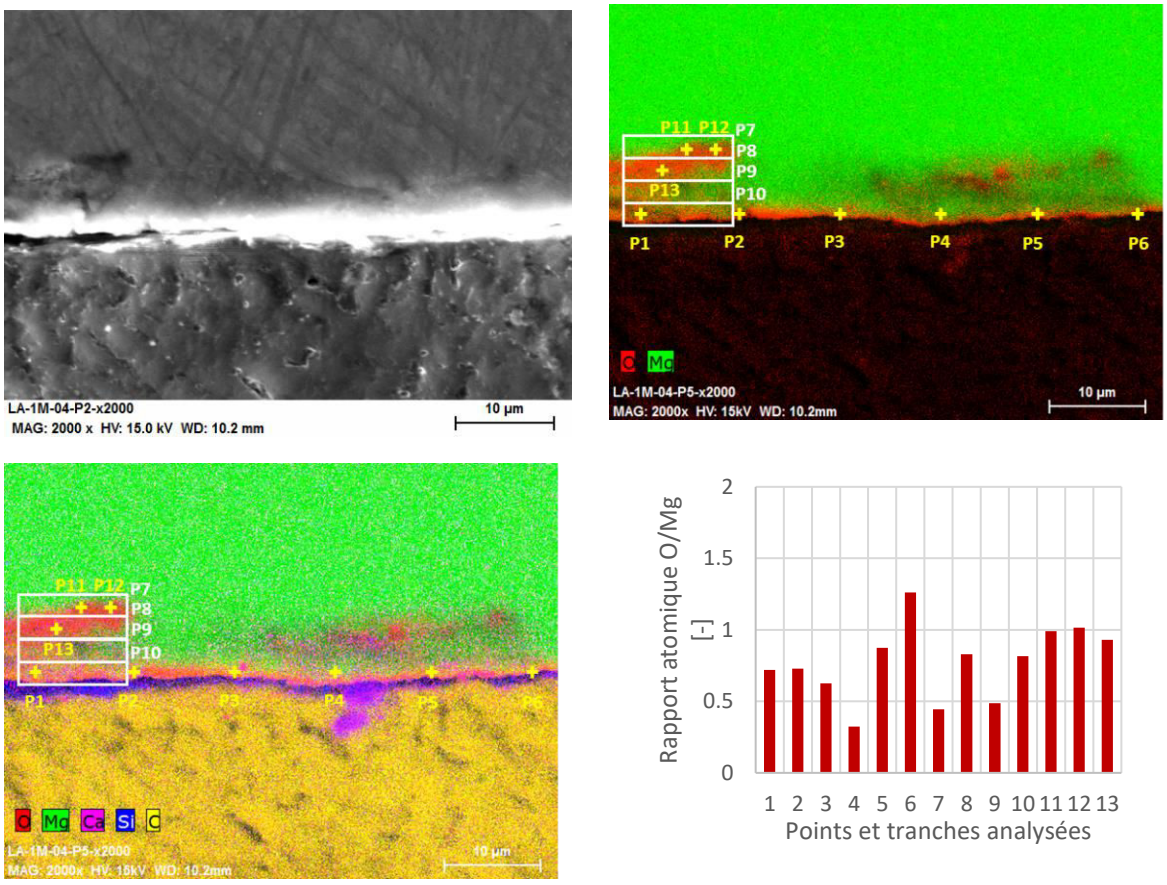


Figure IV.19 : Méthode des pointées et des tranches moyennées appliquée à l'interface Mg/Mortier de LA sur un échantillon enrobés pendant un mois

Finalement, le rapport des pourcentages atomiques de l'oxygène (O) et du magnésium (Mg) obtenus est utilisé comme indice de la nature des produits de corrosion présents. La valeur de ce rapport pour les différentes pointées et tranches est donnée dans les histogrammes correspondants.

Il peut être déduit qu'au bout d'un mois de corrosion dans le mortier de laitier activé, une couche de produits de corrosion essentiellement formée de la magnésie (MgO) se développe. En effet, le rapport des concentrations atomique de Mg et O est proche de 1. Les rapports proches de 0,5 correspondent à des pointées (P4) et des tranches (P7 et P9) incorporant de l'alliage sain.

Dans la **Figure IV.20** des informations supplémentaires sont présentées. Il s'agit de la distribution atomique des différents éléments identifiés représentées en fonction d'une distance relative par rapport au métal sain. Ceci permet de donner, en plus de l'idée sur la nature de l'oxyde de magnésium formé, l'épaisseur de chaque couche pouvant être présente.

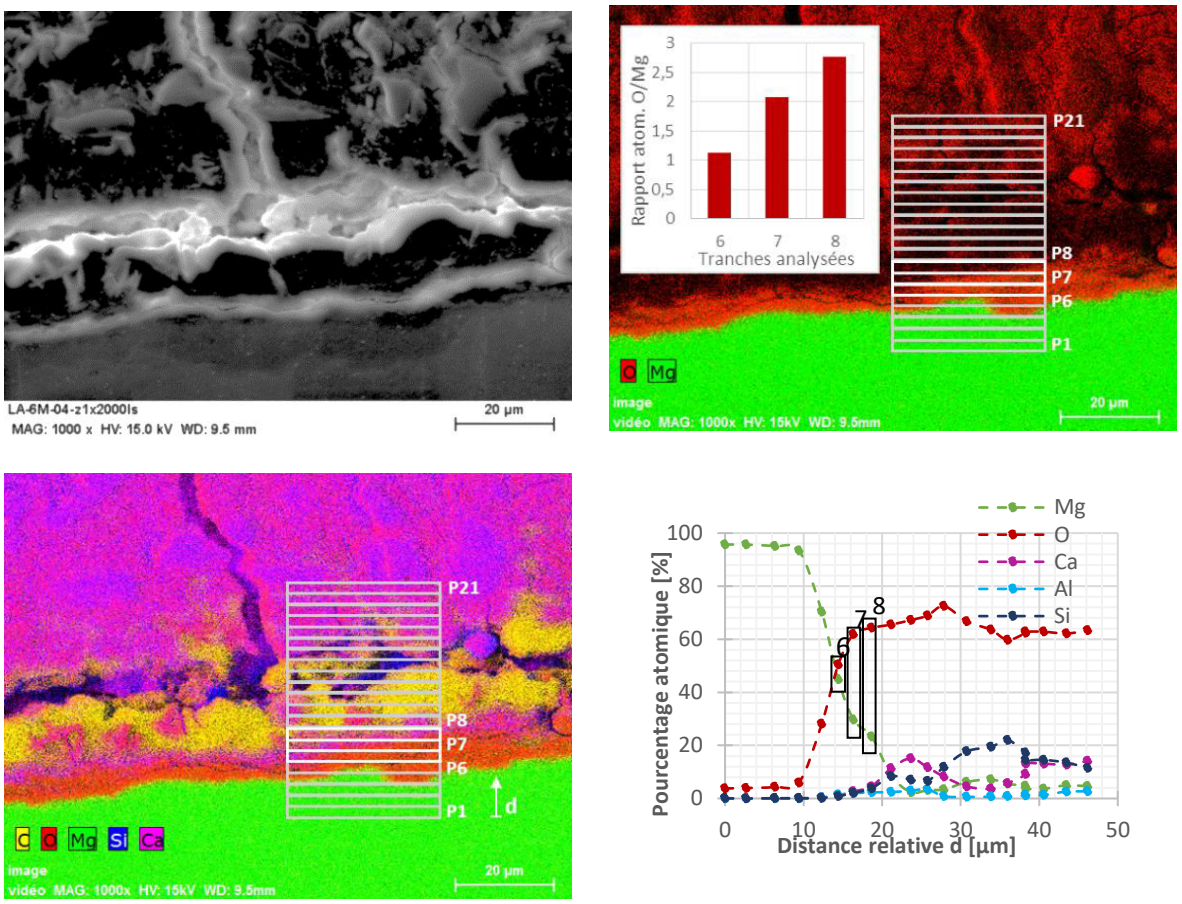


Figure IV.20 : Méthode des tranches moyennées appliquée à l'interface Mg/Mortier de LA sur un échantillon enrobé pendant six mois

Au bout de 6 mois, la couche de produits de corrosion formés dans le mortier de laitier activé se trouve divisée en deux parties : la première se situant à proximité du métal sain constituée d'oxyde de magnésium (MgO) de l'ordre de 2 µm d'épaisseur, la deuxième hydratée de Brucite ($Mg(OH)_2$) de l'ordre de 4 µm d'épaisseur. Cette structure a été déjà soulignée dans d'autres études (Ghali, et al., 2004). De plus les faibles traces de silicium (Si) trouvées pourraient être attribuées à la formation de silicates en partie externe de cette couche de produits de corrosion.

Les analyses effectuées sur l'échantillon de corrosion galvanique enrobé dans le mortier de SR0 pendant 1 mois sont présentées dans la **Figure IV.21**.

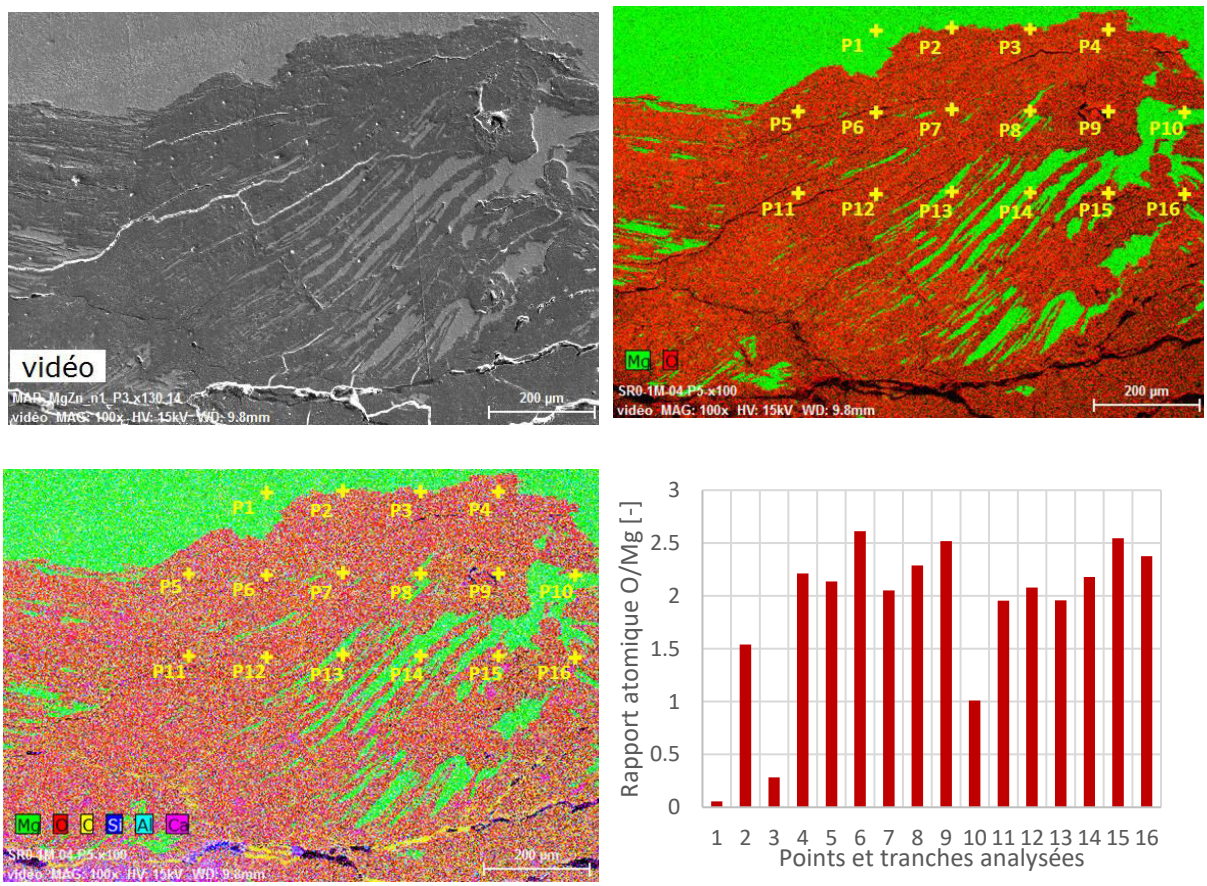


Figure IV.21 : Méthode des pointées et des tranches moyennées appliquée à l'interface Mg/Mortier de SR0 sur un échantillon enrobé pendant un mois

Le rapport O/Mg dans cette couche varie entre 1 et 2,6 selon la position de la pointée. D'une manière générale, la couche de produits de corrosion semble essentiellement formée de Brucite (valeur moyenne du rapport O/Mg proche de 2). Les rapports supérieurs à 2 pourraient correspondre à des formes de silicates dans les produits de corrosion. Cette conclusion reste dans les limites de détection de la méthode et nécessite une validation par des techniques de caractérisation plus avancées.

c) Bilan

L'identification de la nature des produits de corrosion formés à l'aide de la spectroscopie Raman nécessite une épaisseur importante (plusieurs µm) de ces derniers et une bonne cristallisation. Ces limitations n'ont pas permis d'analyser les produits de corrosion formés dans le mortier de laitier activé. Les spectres obtenus sur des zones de corrosion importante dans les mortiers de type CEM I ont souligné la présence de la Brucite. Cependant, d'autres pics sont recensés sans pouvoir les attribuer à des oxydes.

La méthode d'analyse quantitative à l'EDS a permis d'obtenir des résultats plus intéressants. Ces derniers montrent le développement d'une couche de magnésie (MgO) de faible épaisseur à court terme dans le mortier de laitier activé (1 mois). Cet oxyde n'est pas détectable par la spectroscopie Raman. Cette couche croit dans le temps. Une partie externe de celle-ci s'hydrate pour donner de la Brucite ($Mg(OH)_2$) et peut incorporer du Silicium (Si). Quant à l'analyse des

produits de corrosion formés dans le mortier de type CEM I (SR0), celle-ci montre que la Brucite est l'hydroxyde présent confirmant ainsi les résultats de la spectroscopie Raman.

iv. Conclusions

Cette partie du travail a permis d'étudier la morphologie d'attaque de l'alliage de magnésium dans deux configurations différentes de corrosion dans les liants hydrauliques : la corrosion généralisée du métal seul et la corrosion galvanique lorsqu'il entre en contact avec un élément plus noble, le graphite, de surface 10 fois plus importante. Elle a permis également d'identifier le type des produits de corrosion formés.

La corrosion généralisée montre des tendances dans le mortier de laitier activé (LA) comparables à celles dans les mortiers de type CEM I (CB et SR0). Cette corrosion est proche de la passivation gardant une épaisseur constante dans le temps (entre 7 jours et 1 an). Ainsi, une couche de corrosion protectrice se développe autour du métal aux pH élevés que présentent les solutions interstitielles des liants hydrauliques. A la lumière de l'analyse élémentaire EDS, cette couche d'oxydes pourrait comprendre des formes de silicates et d'aluminates. Cependant, l'identification de la composition exacte de ces oxydes nécessite l'utilisation de techniques plus précises que celles abordées dans ce travail.

A contrario, la morphologie de la corrosion galvanique est bien différente dans le mortier de laitier activé que dans les mortiers de type CEM I. Alors que la corrosion se présente sous forme d'une couche homogène lorsque l'assemblage Mg/graphite est enrobé dans le laitier activé, elle présente des zones de corrosion plus importantes avec des attaques localisées lorsque celui-ci est enrobé dans les mortiers de ciment ordinaire. Ces zones d'attaque sont prononcées à proximité du point triple de contact graphite-magnésium-mortier d'enrobage ou l'impact de la résistivité électrique du matériau est moindre. Elles sont accompagnées de cavités dans la matrice cimentaire se remplissant au fur et à mesure de produits de corrosion. Ces cavités sont attribuées à la production importante d'hydrogène accompagnant les réactions de réduction de l'eau (à proximité du graphite) mais peuvent aussi indiquer la production d'hydrogène sur les sites anodiques (à proximité de l'alliage loin du graphite). Les zones d'attaques se présentent essentiellement sous forme de creusement dans le métal dans le cas du CB, rempli d'oxydes, et sous formes de feuillets dans le ciment SR0.

Quant à la nature des produits de corrosion, les caractérisations quantitatives en EDS peuvent indiquer le développement d'une couche interne d'oxyde de magnésium (MgO) à la surface de l'alliage suivi d'une couche externe hydratée de Brucite à l'interface avec le laitier activé. Des traces de silicates peuvent également se présenter dans la couche externe des produits de corrosion. Dans les CEM I, la couche de produits de corrosion est essentiellement formée de Brucite. Ceci est confirmé par les deux méthodes d'identification de la nature des produits de corrosion utilisées(Raman et EDS).

IV.4 CARACTERISATION DE LA CINETIQUE DE CORROSION

IV.4.1 Méthodes expérimentales

i. Suivi par mesures gravimétriques – éprouvettes dormantes

Une des méthodes employées pour la détermination de la cinétique de corrosion est la technique de perte de masse. Celle-ci permet de mesurer une vitesse moyenne de corrosion, pendant la durée d'enrobage de l'échantillon, dans le liant hydraulique. Des échantillons identiques à ceux décrits dans la partie **IV.3.1i** sont utilisés. Les pastilles de Mg-1,2%Mn récupérées sont décapées de leurs produits de corrosion par un protocole de desquamation (ISO8407, 2002). Elles subissent des bains successifs dans un bac à ultrasons, dans une solution d'oxyde chromique jusqu'à stabilisation de la perte de masse.

Trois échantillons identiques sont testés à chaque échéance pour chacun des trois mortiers. La vitesse moyenne de corrosion ϑ déterminée selon l'**Équation IV.1** peut être initialement exprimée en mg/(cm².jour) :

$$\vartheta = \frac{\Delta M}{S \times t} \qquad \text{Équation IV.1}$$

Avec ΔM la perte de masse du métal [mg],
S la surface active de la pastille exposée à la matrice d'enrobage [cm^2],
t la durée d'immersion [j].

Pour pouvoir calculer une valeur de perte d'épaisseur moyenne du métal par unité temps, la conversion se fait par l'intermédiaire de l'**Équation IV.2** :

$$\left[\frac{\mu m}{an}\right] = \frac{3650}{\rho} \times \left[\frac{mg}{cm^2.jour}\right] \qquad \text{Équation IV.2}$$

ρ étant la masse volumique du métal [1,738 $g.cm^{-3}$].

ii. Suivi par mesures électrochimiques

L'utilisation d'éprouvettes de liants hydrauliques instrumentées avec des électrodes de Mg-1,2%Mn, présente l'intérêt de pouvoir suivre les variations du courant de corrosion dans le système, en continu, grâce à différentes méthodes électrochimiques. Ceci permet de mieux appréhender les mécanismes en jeu au cours de la maturation des éprouvettes cimentaires et le déroulement de la corrosion, au lieu de se contenter par la mesure des vitesses de corrosion moyenne fournies par le suivi de perte de masse. Deux méthodes différentes avec deux montages expérimentaux correspondants sont utilisées selon le type de corrosion étudié : la spectroscopie d'impédance électrochimique pour la corrosion généralisée et la méthode ZRA pour la corrosion galvanique.

La méthode de préparation des électrodes utilisées est explicitée dans ce qui suit. Les morceaux de graphite et de magnésium sont découpés selon les dimensions voulues puis polis à l'aide de papiers SiC jusqu'au grade 1200. Ils subissent ensuite des lavages au bain à ultrasons, à l'acétone pour se débarrasser des impuretés pouvant adhérer à la surface. Des tiges filetées sont introduites dans le graphite et le magnésium via un taraudage M2. Des gaines thermo-rétractables sont ensuite rajoutées pour isoler la longueur de tige filetée immergée dans l'électrolyte. Enfin, la tige filetée est isolée par une goutte d'Araldite® recouvrant la base de

graphite ou de magnésium, la tige filetée et la gaine thermo-rétractable. Un schéma explicatif et des photographies des électrodes sont représentés dans la **Figure IV.22**. Les électrodes sont conservées dans des dessiccateurs munis de gel de silice jusqu'aux essais.

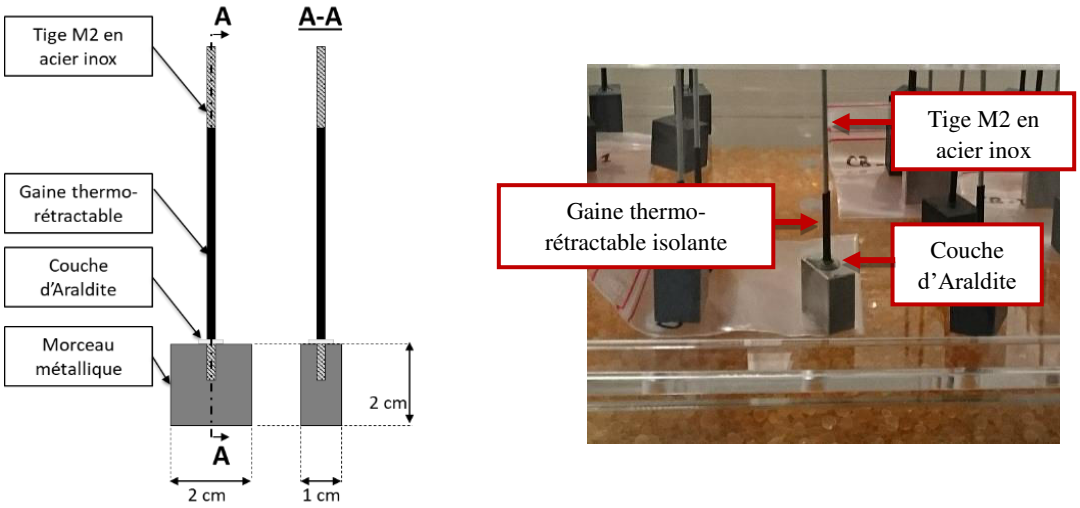


Figure IV.22 : Schéma et exemple d'électrodes fabriquées pour les essais de suivis électrochimiques

a) Suivi de la corrosion généralisée par SIE

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est employée pour le suivi de la vitesse de corrosion généralisée, mais aussi de l'évolution de la résistance d'électrolyte dans le cas des trois mortiers étudiés. Des électrodes de magnésium de 2x2x1 cm et de graphite de 2x2x1,5 cm espacées de 2,5 cm sont utilisés comme le montre le schéma de la **Figure IV.23**.

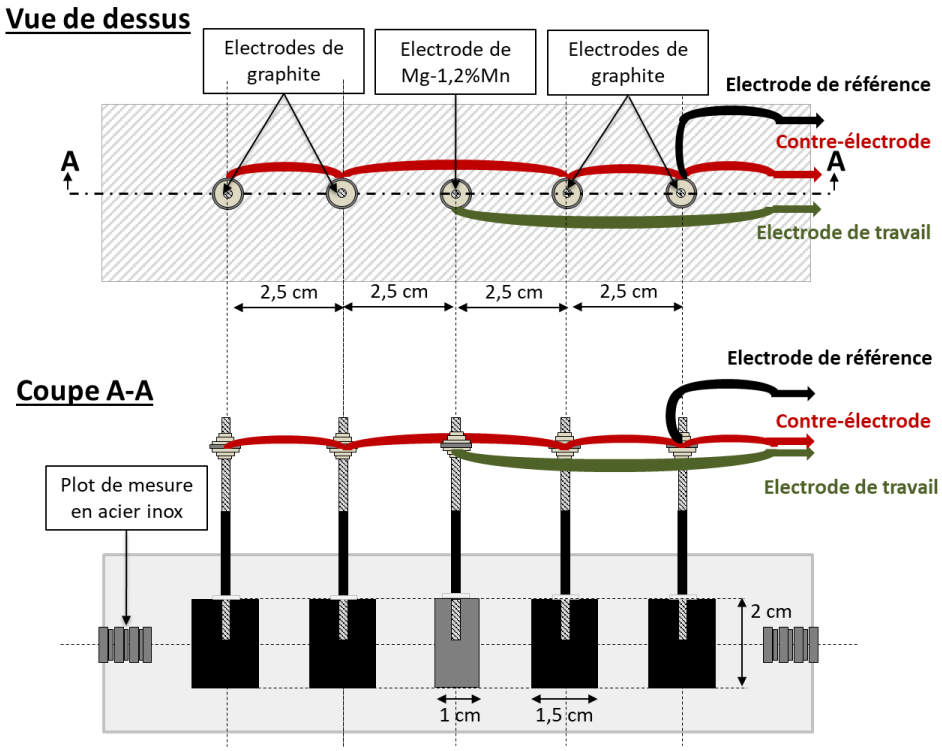


Figure IV.23 : Schéma des éprouvettes instrumentées utilisées pour la spectroscopie d'impédance électrochimique

Des éprouvettes de dimensions normalisées sont employées pour des raisons détaillées dans une partie suivante (**IV.5.1ii.a**). Le montage utilisé pour cette partie de l'étude est illustré dans la **Figure IV.24**.

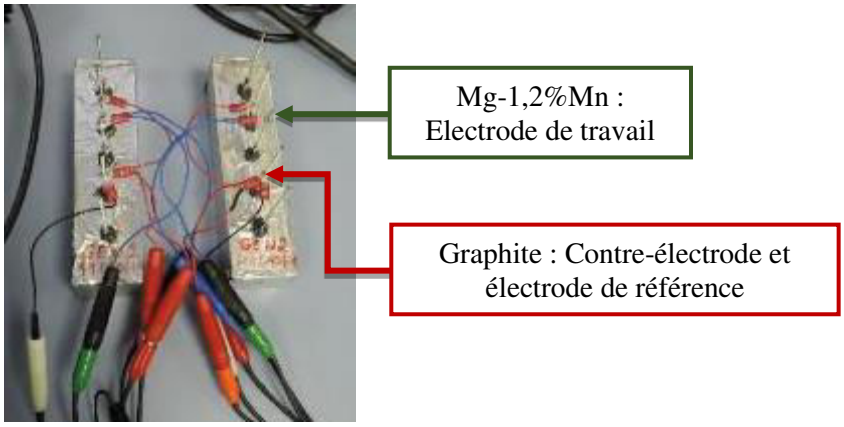


Figure IV.24 : Montage expérimental et électrochimique utilisé dans les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Il s'agit donc d'une configuration à deux électrodes : une électrode de l'alliage de magnésium étudié utilisée comme électrode de travail, une électrode de graphite utilisée comme électrode de référence et aussi comme contre-électrode. L'ensemble est enrobé dans une éprouvette de mortier. Ces éprouvettes sont protégées, en cure endogène (voir partie **III.3.2**), contre tout échange d'humidité avec l'extérieur. Les essais sont conduits dans une salle à température contrôlée (21 +/-1°C).

Au potentiel de corrosion (une fois celui-ci atteint une certaine stabilité), une perturbation temporelle sinusoïdale de tension, de pulsation $2\pi f$, est appliquée au système électrochimique. Sa réponse en termes de courant I est mesurée puis décrite par une fonction de transfert complexe $Z(2\pi f)$. Cette fonction peut avoir plusieurs représentations graphiques dont celle de Nyquist qui trace la partie imaginaire ($-Im\left(Z(2\pi f)\right)$ ou $-Z_{im}$) en fonction de la partie réelle ($Re\left(Z(2\pi f)\right)$ ou Z_{Re}) qui sera analysée dans ce travail.

La gamme de fréquence utilisée varie de 100 kHz à 1 mHz, 7 points par décade, avec une amplitude de 10mV du signal sinusoïdal. Les mesures sont effectuées avec un potentiostat Gamry REF600 et un multiplexeur ECM8.

L'interprétation de ces diagrammes d'impédance par analogie à des circuits électriques permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Le schéma utilisé pour l'analyse des acquisitions est le schéma représenté par la **Figure IV.25**. Ce circuit permet de représenter la réponse en SIE de plusieurs conducteurs ioniques à hautes fréquences (Orazem & Tribollet, 2008).

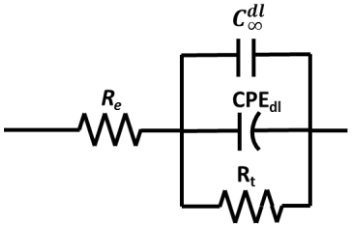


Figure IV.25 : Circuit équivalent de Randles utilisé pour l'interprétation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans les différents mortiers étudiés

Dans cette modélisation, R_e [ohm] représente la résistance de l'électrolyte siège des réactions électrochimiques (sans prendre en compte explicitement la porosité de la matrice), R_t [ohm] la résistance de transfert de charge contribuant au courant faradique et C_{∞}^{dl} [F] la capacité de la double couche à l'interface électrode/électrolyte, contribuant au courant de charge et un élément de phase constante CPE_{dl} permettant de représenter la déviation du système par rapport au comportement capacitif idéal.

L'identification de ces paramètres est effectuée en deux étapes : une première étape d'identification à l'aide du logiciel IAO (Interprétation des spectres d'impédance Assisté par Ordinateur) développé au CEA (Agullo, et al., 2017), puis une deuxième étape d'optimisation à l'aide du logiciel SIMAD® développé au LISE (laboratoire interfaces et systèmes électrochimiques de l'Université Pierre et Marie CURIE).

b) Suivi de la corrosion galvanique par ZRA

Le mode ZRA (Zero Resistance Ammeter) est utilisé pour suivre le potentiel de couplage et le courant de corrosion galvanique de l'alliage de Mg-1,2%Mn dans les trois mortiers étudiés. Les dimensions des électrodes sont choisies de façon à avoir le même rapport de surface (1 :10) entre l'électrode de travail et la contre-électrode que celui utilisé dans les échantillons de mesure gravimétriques. Ainsi, des morceaux de magnésium de 2x1x1 cm et de graphite de 4x4x1,5 cm sont utilisés comme le montre le schéma de la **Figure IV.26**.

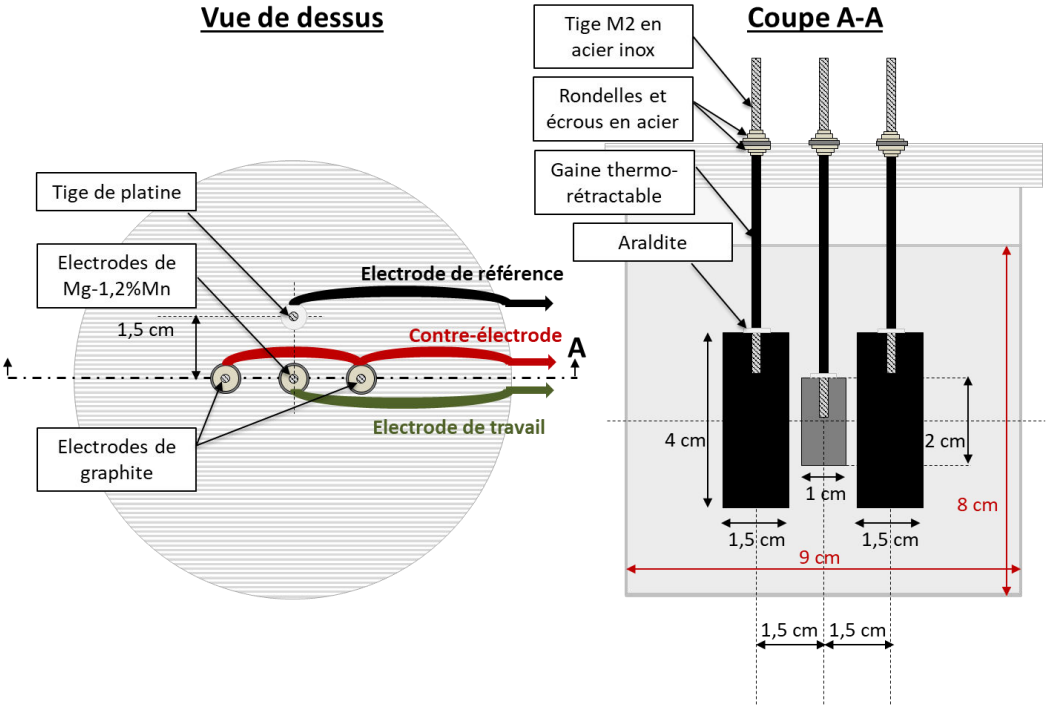


Figure IV.26 : Schéma des éprouvettes instrumentées utilisées pour le suivi de courant de corrosion galvanique par la méthode ZRA

Les éprouvettes utilisées sont illustrées dans la **Figure IV.27**. Une configuration à trois électrodes est utilisée : Une électrode de travail en alliage Mg-1,2%Mn, deux contre-électrodes

de graphite et un fil de platine pour électrode de référence. Le mode ZRA consiste à imposer une différence de potentiel nulle entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Elles se trouvent ainsi au potentiel de couplage galvanique dans l'électrolyte qui peut être mesuré, de même que le courant galvanique. Les mesures démarrent juste après la fabrication du liant hydraulique et l'enrobage des électrodes.

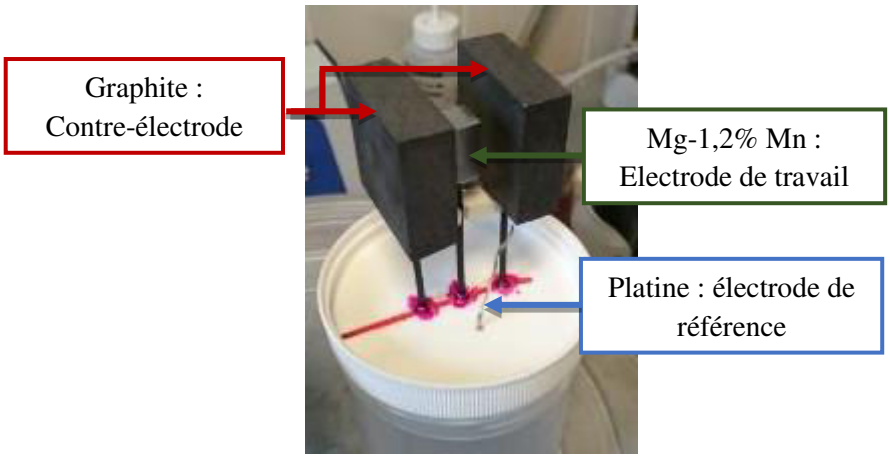


Figure IV.27 : Eprouvettes utilisées pour le suivi électrochimique de la corrosion galvanique entre l'alliage de magnésium et le graphite en mode ZRA

IV.4.2 Résultats et discussion

i. Analyse des résultats de suivi gravimétrique

a) Evolution de la cinétique de corrosion

Les courbes tracées dans cette partie représentent chacune les points expérimentaux (représentés par les différentes formes géométriques en rouge, bleu et vert foncés) ainsi que les tendances moyennes déterminées sur l'ensemble des 3 échantillons de chaque essai et les écart-types correspondants (représentés par les croix et les courbes en pointillés). Une couche de corrosion atmosphérique d'épaisseur moyenne de 1,36 ± 0,13 µm est présente sur la surface non polie (circonférence) des pastilles de Mg-1,2%Mn. Cette valeur est déterminée suite à un essai de desquamation effectué sur 3 pastilles de l'alliage ayant subies la même méthode de préparation adoptée pour la fabrication des échantillons de corrosion.

Les vitesses de perte de masse déterminées sur les échantillons enrobés dans le mortier de laitier activé pour des durées allant de 7 jours à 2 ans sont représentées dans la **Figure IV.28** pour la corrosion généralisée et la corrosion galvanique.

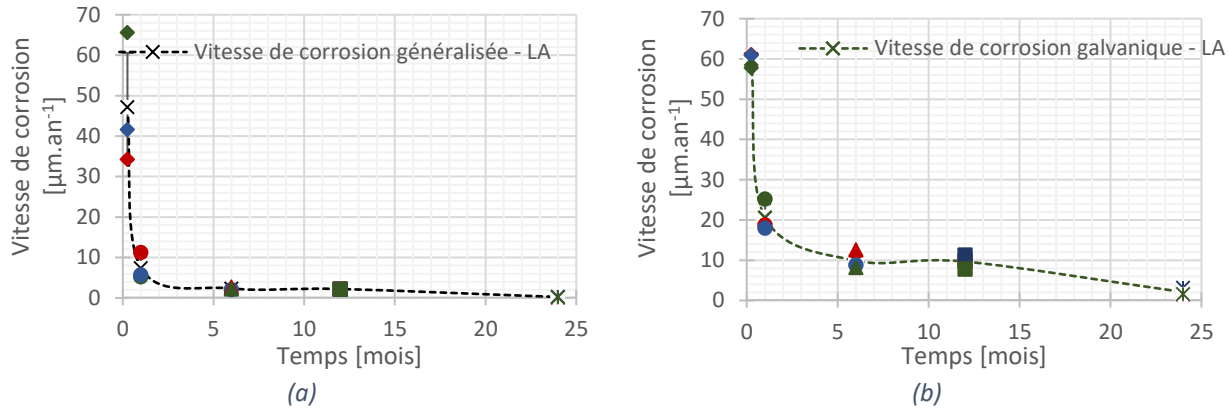


Figure IV.28 : Evolution de la vitesse de corrosion de Mg-1,2% Mn dans le mortier de laitier activé calculée à partir du suivi gravimétrique (a) éprouvettes de corrosion généralisée – (b) éprouvettes de corrosion galvanique

Une récapitulation des moyennes figure dans le **Tableau IV.3**.

Tableau IV.3 : Vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg- 1,2% Mn dans le mortier de laitier activé

Temps de corrosion	Corrosion généralisée	Corrosion galvanique
7 jours	41,7 ± 0,9 µm.an^{-1}	60,0 ± 1,5 µm.an^{-1}
1 mois	7,4 ± 2,7 µm.an^{-1}	20,7 ± 3,2 µm.an^{-1}
6 mois	2,4 ± 0,2 µm.an^{-1}	9,9 ± 1,9 µm.an^{-1}
1 an	2,2 ± 0,0 µm.an^{-1}	9,7 ± 1,4 µm.an^{-1}
2 ans	0,2 ± 0,1 µm.an^{-1}	2,1 ± 0,8 µm.an^{-1}

Les résultats montrent une chute rapide de la vitesse de corrosion généralisée entre 7 jours et 1 mois puis une stabilisation avec une évolution légèrement décroissante de la vitesse qui atteint une valeur de l'ordre de 2 µm.an^{-1} après un an d'enrobage puis 0,2 µm.an^{-1} après deux ans. Il faut par ailleurs noter que les mesures gravimétriques tendent à surestimer les vitesses de corrosion, surtout à court-terme. En effet, même si la solution utilisée pour décaper les oxydes de métal est choisie de façon à ne pas attaquer le métal, une dissolution très faible du métal sain est toujours présente. La contribution de celle-ci à la masse totale dissolue est plus importante lorsque la corrosion et par la suite la perte de masse d'oxydes sont faibles.
La vitesse de corrosion galvanique montre les mêmes tendances. Une forte décroissance de la vitesse entre 7 jours et un mois et une évolution plus lente de la diminution de la vitesse de corrosion à partir de 6 mois. Les vitesses mesurées sont de l'ordre de 10 µm.an^{-1} au bout d'un an de corrosion, et de 2 µm.an^{-1} au bout de 2 ans.

A leur tour, les tendances déterminées dans le cas de l'enrobage dans les mortiers de type CEM I sont présentées dans la **Figure IV.29** (et le **Tableau IV.4**) et la **Figure IV.30** (et le **Tableau IV.5**) pour le ciment blanc (CB) et le ciment SR0 (SR0) respectivement.

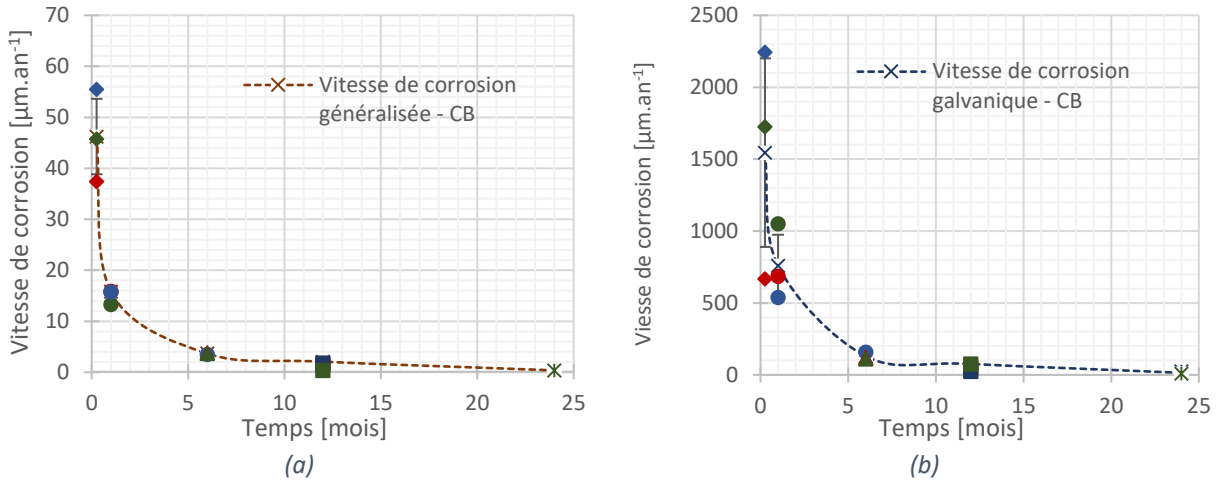


Figure IV.29 : Evolution de la vitesse de corrosion de Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment blanc calculée à partir du suivi gravimétrique (a) éprouvettes de corrosion généralisée – (b) éprouvettes de corrosion galvanique

Tableau IV.4 : Vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment blanc

Temps de corrosion	Corrosion généralisée	Corrosion galvanique
7 jours	46,2 ± 7,4 µm.an^{-1}	4010,5 ± 1636,8 µm.an^{-1}
1 mois	15,8 ± 1,2 µm.an^{-1}	759,5 ± 214,9 µm.an^{-1}
6 mois	3,7 ± 0,1 µm.an^{-1}	130,6 ± 19,6 µm.an^{-1}
1 an	2,1 ± 0,6 µm.an^{-1}	76,6 ± 22,7 µm.an^{-1}
2 ans	0,4 ± 0,2 µm.an^{-1}	14,7 ± 7,5 µm.an^{-1}

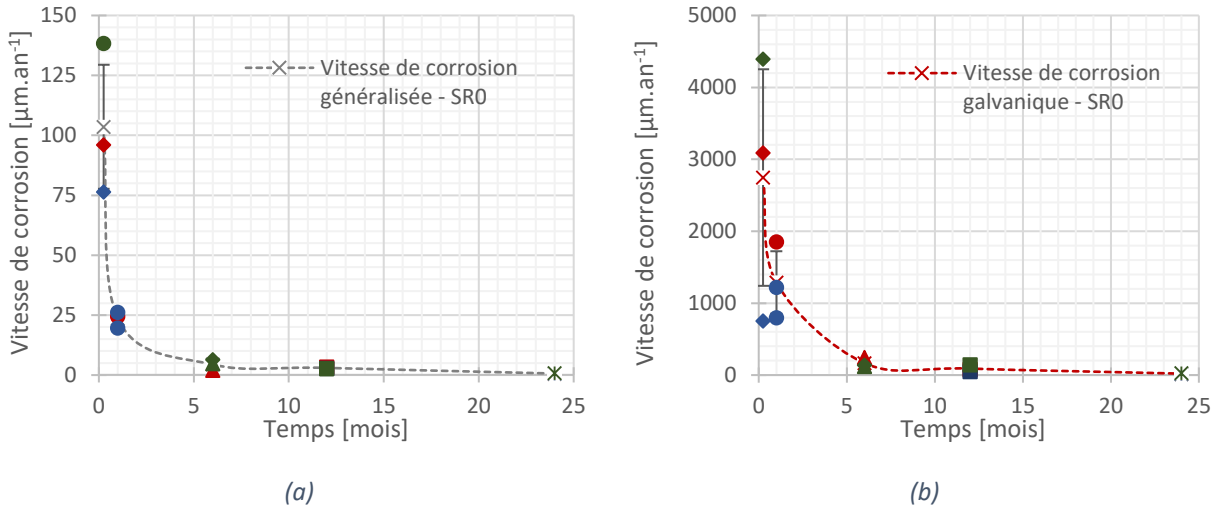


Figure IV.30 : Evolution de la vitesse de corrosion de Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment SR0 calculée à partir du suivi gravimétrique (a) éprouvettes de corrosion généralisée – (b) éprouvettes de corrosion galvanique

Tableau IV.5 : Vitesses moyennes de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment SR0

Temps de corrosion	Corrosion généralisée	Corrosion galvanique
7 jours	103,6 ± 25,9 µm.an^{-1}	7044,1 ± 3895,1 µm.an^{-1}
1 mois	23,5 ± 2,8 µm.an^{-1}	1288,5 ± 433,4 µm.an^{-1}
6 mois	4,4 ± 1,8 µm.an^{-1}	167,9 ± 54,3 µm.an^{-1}
1 an	3,0 ± 0,3 µm.an^{-1}	90,4 ± 38,7 µm.an^{-1}
2 ans	0,6 ± 0,1 µm.an^{-1}	20,3 ± 4,9 µm.an^{-1}

Le comportement en corrosion généralisée est comparable à celle dans le laitier activé (0,4 µm.an^{-1} dans le CB - 0,6 µm.an^{-1} dans le SR0 au bout de 2 ans). Les valeurs à long terme de la vitesse de corrosion galvanique restent nettement plus importantes que dans le cas du laitier activé (77 µm.an^{-1} au bout d'un an, 15 µm.an^{-1} au bout de deux ans dans CB - 90 µm.an^{-1} au bout d'un an, 20 µm.an^{-1} au bout de deux ans dans SR0).

Pour mieux illustrer la différence du comportement en corrosion du métal dans les trois matrices d'enrobage, les épaisseurs de métal corrodé sont comparées dans le cas de corrosion généralisée et galvanique dans la **Figure IV.31** et la **Figure IV.32** respectivement. Les tableaux comparatifs correspondants figurent également en Annexe 7.

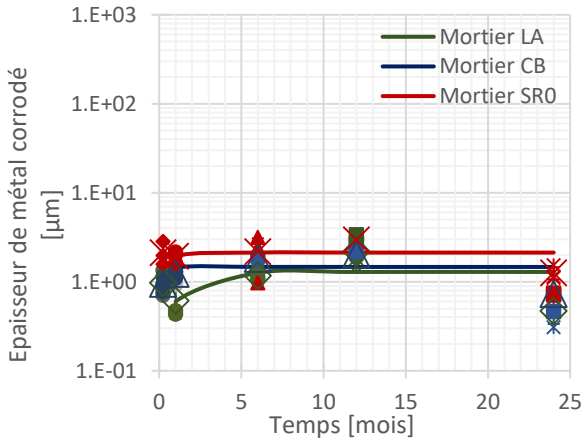


Figure IV.31 : Comparaison de l'évolution de la perte d'épaisseur de Mg-1,2% Mn en corrosion généralisée dans les trois mortiers étudiés calculée à partir des mesures gravimétriques

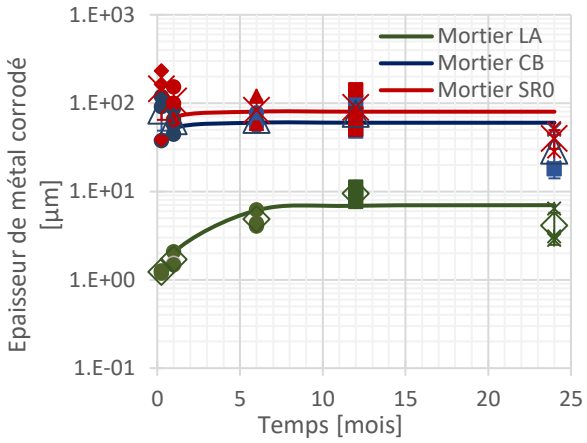


Figure IV.32 : Comparaison de l'évolution de la perte d'épaisseur de Mg-1,2% Mn en corrosion galvanique dans les trois mortiers étudiés calculée à partir des mesures gravimétriques

Ces mesures d'épaisseurs de métal corrodées correspondent aux observations MEB présentées précédemment (**Figure IV.10** et **Figure IV.13**) surtout que les oxydes identifiés, la Magnésie et la Brucite, ont des coefficients d'expansion respectifs de 0,81 et 1,77 (Birss, et al., 2004). Ceci est vrai pour la corrosion généralisée et la corrosion galvanique dans le mortier de laitier activé dans lesquelles une corrosion homogène tout au long de l'interface du métal avec le mortier d'enrobage est observée. Cependant, les épaisseurs d'attaque mesurées au microscope optique et au MEB sont plus importantes en galvanique dans les CEM I que celles déterminées par gravimétrie. Ceci est évident puisque dans les calculs gravimétriques la corrosion est considérée homogène sur l'ensemble de la surface du métal alors que réellement celle-ci est bien localisée

au point triple de contact graphie-magnésium-mortier et d'autres zones de l'interface comme le montre les observations (**Figure IV.14** et **Figure IV.15**).

La chute d'épaisseur attaquée moyenne observée entre 1 et 2 ans n'est pas physique. Elle est reliée à la variabilité intrinsèque de la corrosion et traduit une certaine stabilité correspondant à l'état passif du métal.

b) Bilan

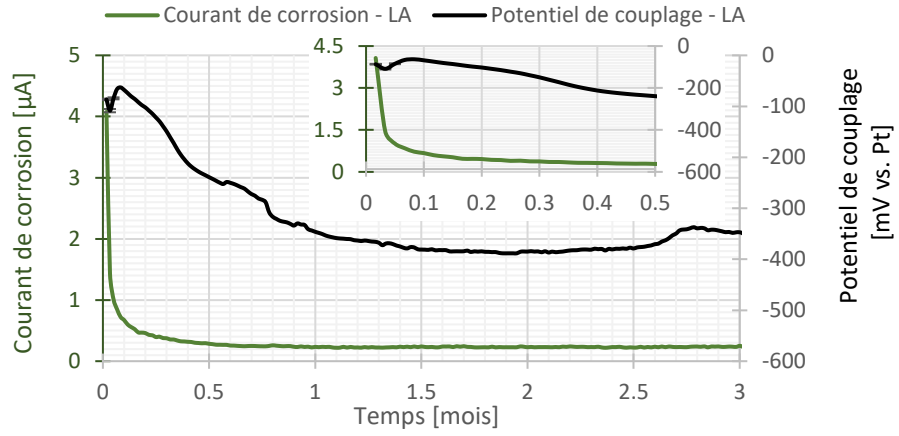
Les mesures gravimétriques effectuées viennent renforcer les conclusions tirées de la partie précédente quant à l'aspect des deux modes de corrosion de l'alliage de magnésium dans les différents liants hydrauliques étudiés. Ainsi une corrosion généralisée faible dans les trois liants est observée, puis une corrosion galvanique faible dans le mortier de laitier activé, plus prononcée dans les mortiers de type CEM I.
Toutes les vitesses de corrosion déterminées à partir du suivi de la perte de masse montrent une chute importante entre 7 jours et 1 mois. Il s'agit de la phase initiale de dissolution anodique du métal, la plus importante. Ensuite, dans le cas de la corrosion généralisée cette vitesse diminue et l'écart ne paraît pas significatif entre les trois formulations pour les échéances analysées. Une vitesse de l'ordre de 2 $\mu m.an^{-1}$ dans les trois mortiers est déterminée après un an de corrosion.

Quant à la corrosion galvanique, la perte de métal en présence de graphite (rapport de surfaces Mg-1,2%Mn/graphite de 1:10) est beaucoup plus importante dans les mortiers à base de CEM I, que dans le mortier de laitier activé (facteur de l'ordre de 10). De plus, la grande variabilité mesurée entre les échantillons testés est caractéristique de l'agressivité observée avec les méthodes microscopiques (creusement et feuillets localisés) dans ces mortiers. Une vitesse de l'ordre de 10 $\mu m.an^{-1}$ est déterminée après un an de corrosion dans le mortier de laitier activé alors que dans les CEM I cette valeur passe à 77 $\mu m.an^{-1}$ dans le ciment blanc, 90 $\mu m.an^{-1}$ dans le ciment SR0.
Finalement, la chute des épaisseurs de corrosion mesurées entre un an et deux ans dans les trois mortiers indique une certaine stabilité du système. Il s'ensuit que la corrosion atteint un plateau passif à partir d'un mois de corrosion dans les CEM I et de six mois dans le mortier de laitier activé. Cependant, l'âge exact du début de ce plateau passif ne peut pas être déterminé à partir des mesures gravimétriques ponctuelles mais nécessite des méthodes de suivi électrochimiques permettant de suivre en continu l'évolution du système.

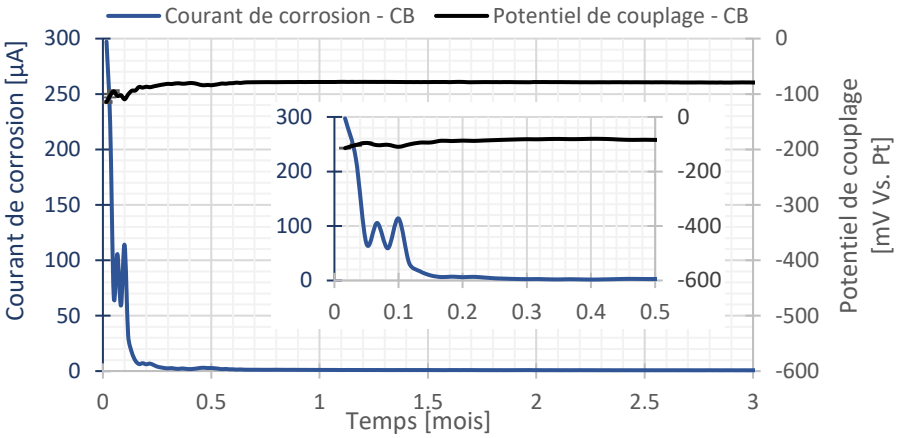
ii. Analyse des résultats ZRA

a) Evolution de la cinétique de corrosion galvanique : ZRA

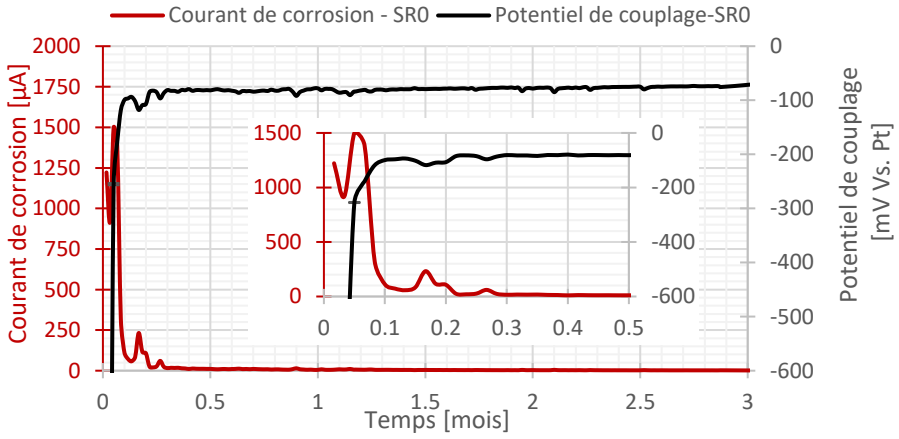
Les évolutions du potentiel de couplage entre les électrodes et du courant de corrosion galvanique sont représentées dans la **Figure IV.33** :



(a)



(b)



(c)

Figure IV.33 : Suivi du potentiel de couplage galvanique et du courant de corrosion dans (a) le mortier de laitier activé – (b) le mortier de ciment blanc – (c) le mortier SR0

La différence de tenue à la corrosion galvanique de l'alliage de magnésium dans le laitier activé par rapport à celle dans les CEM I est au début traduite par la différence de l'ordre de grandeur des courants de corrosion mesurés dans les premiers jours. Un courant de l'ordre du µA est mesuré dans le laitier activé contre une courant de l'ordre des centaines de µA dans les mortiers de CEM I.

Les valeurs des intensités de courant de corrosion et du potentiel de couplage au cours du temps d'enrobage sont récapitulées dans le **Tableau IV.6**:

Tableau IV.6 : Evolution du courant de corrosion et du potentiel de couplage entre l'alliage Mg-1,2% Mn et le graphite des échantillons de corrosion galvanique dans les trois mortiers d'enrobage

Grandeur	Mortier	1 jour	7 jours	14 jours	1 mois	3 mois
Courant de corrosion (µA)	LA	1,44	0,42	0,29	0,24	0,25
	CB	224,5	5,52	3,0	1,12	0,75
	SR0	916,5	20,32	11,63	7,23	1,41
Potentiel de couplage (mV vs. Pt)	LA	-108,49	-114,63	-231,88	-331,86	-347,14
	CB	-102,88	-86,26	-84,19	-78,45	-79,31
	SR0	-1043,58	-82,29	-81,68	-82.21	-70,83

Une diminution rapide du courant de corrosion a lieu durant les premiers jours dans le laitier activé. Sa valeur passe de 1,4 µA à 1 jour d'enrobage à 0,5 µA au bout de 5 jours et se stabilise au bout d'un mois à une valeur proche de 0,25 µA. Cependant, la diminution de ce courant est moins rapide dans les mortiers de CEM I. Dans le ciment blanc, cette valeur est de 224,5 µA à 1 jour, 3,0 µA à 14 jours et diminue ensuite avec une pente stable de 0,2 µA par mois. Dans le SR0, le courant de corrosion est encore plus important (916 µA à 1 jour, 12 µA à 14 jours et une pente qui se stabilise après 30 jours d'enrobage à 3 µA par mois). Cette divergence est traduite aussi par une différence de potentiel entre les électrodes moins importantes dans les CEM I que dans le laitier activé (-70 mV vs. Pt dans le SR0, -80 mV vs. Pt dans le CB et -350 mV vs. Pt dans le LA).

Cependant, cette différence de potentiel est mesurée par rapport à l'électrode de platine, ayant elle-même des potentiels de corrosion libre différents selon le mortier étudié. Néanmoins, la différence de l'ordre de grandeur de ce potentiel dans les trois mortiers permet d'affirmer que le couplage entre l'alliage de magnésium et le graphite est moins anodique dans le laitier activé que dans les CEM I. Ceci est responsable de la corrosion plus prononcée dans les CEM I que dans le mortier de laitier activé. Pour trancher cette question une mesure du potentiel du Platine dans les solutions porales synthétiques des trois mortiers devrait être effectuée. Ainsi, le potentiel de corrosion galvanique de l'alliage Mg-1,2%Mn pourrait être calculé par rapport à une référence fixe. La réalisation de cette mesure est néanmoins très longue et fastidieuse car elle suppose une extraction des solutions porales des trois mortiers au cours du temps (sur un an au moins), l'analyse des solutions porales, et le calcul thermodynamique d'une recette de solution porale synthétique. Ce travail, bien que très intéressant, dépasse très largement le cadre de cette étude.

Ces mesures de courants galvaniques permettent de calculer des vitesses de corrosion en termes de perte de métal rapportée au temps de corrosion. Le calcul de l'évolution de la perte de métal permet ainsi la comparaison aux résultats du suivi gravimétrique, ce qui est proposé dans la partie suivante.

b) Bilan : gravimétrie et ZRA

Le suivi (de la densité) du courant permet de calculer la valeur de la charge et par la suite une vitesse de corrosion instantanée exprimée en fonction de la perte d'épaisseur du métal e_{corr}^{ins} [µm.an^{-1}] moyennant la loi de Faraday et en supposant une corrosion uniforme du métal (F = 96485 C.mol^{-1}):

$$e_{corr}^{ins} = 3600 \times 24 \times 365{,}25 \times 10^{-2} \times j_{corr} \times \frac{M}{Z\rho F} \qquad \textit{Équation IV.3}$$

Avec j_{corr} la densité de courant de corrosion exprimée en [µA.cm^{-2}],
M la masse molaire du magnésium [g.mol^{-1}],
Z le nombre d'électrons impliqués dans le transfert de charge [-],
ρ la masse volumique du magnésium [g.cm^{-3}].

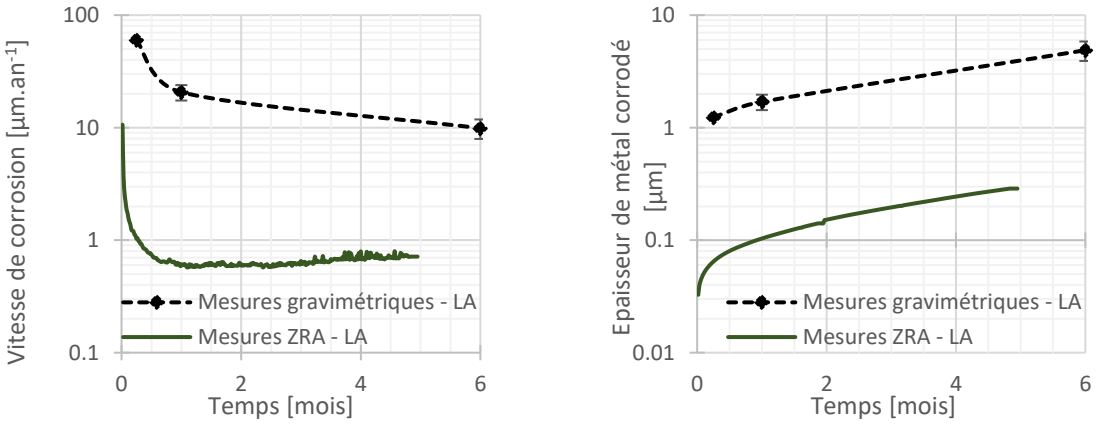
A son tour, la perte de métal cumulée e_{corr}^{cum} [µm], exprimée en termes d'épaisseur attaquée du métal, peut être calculée selon l'**Équation IV.4** et l'**Équation IV.5**.

$$Q_{corr} = \int_0^t I_{corr} \times dt \qquad \textit{Équation IV.4}$$

$$e_{corr}^{cum} = 10^4 \times \mathrm{Q}_{corr} \times \frac{M}{SZF\rho} \qquad \textit{Équation IV.5}$$

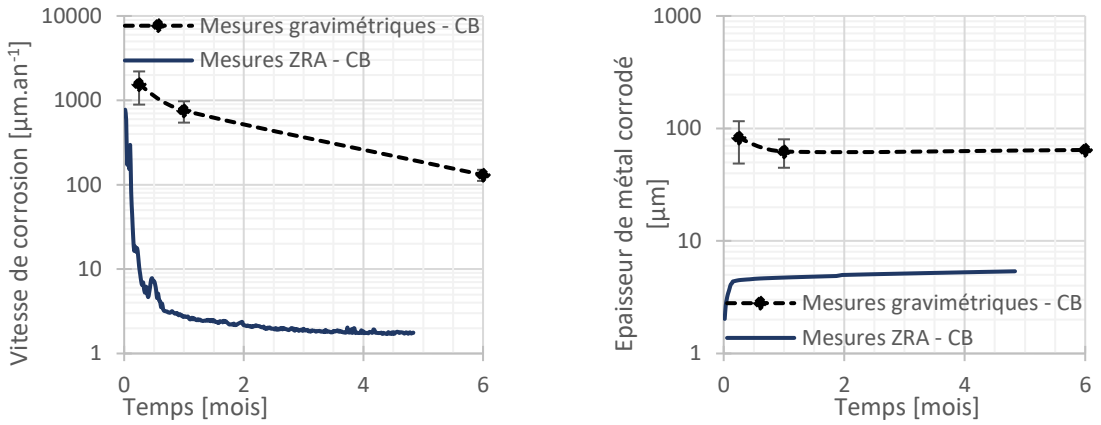
Avec Q_{corr} la charge électrique de corrosion [C],
I_{corr} le courant de corrosion [A],
Z le nombre d'électrons impliqués dans le transfert de charge [-],
dt le pas de temps de mesure [s].

Ces deux grandeurs ainsi calculées (e_{corr}^{ins} et e_{corr}^{cum}) sont comparées dans la **Figure IV.34**, la **Figure IV.35** et la **Figure IV.36** à celles déterminées à partir des mesures gravimétriques.



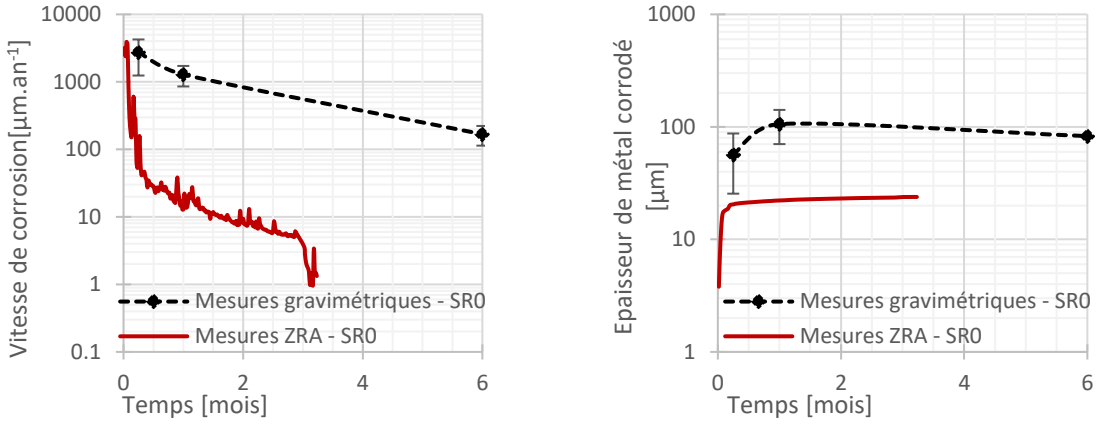
(a) *(b)*

Figure IV.34 : Evolution de la vitesse de corrosion dans le mortier de laitier activé en termes de perte d'épaisseur (a) vitesse instantanée (b) épaisseur cumulée de métal corrodé



(a) *(b)*

Figure IV.35 : Evolution de la vitesse de corrosion dans le mortier de ciment blanc en termes de perte d'épaisseur (a) vitesse instantanée (b) épaisseur cumulée de métal corrodé



(a) *(b)*

Figure IV.36 : Evolution de la vitesse de corrosion dans le mortier de ciment SR0 en termes de perte d'épaisseur (a) vitesse instantanée (b) épaisseur cumulée de métal corrodé

Tableau IV.7 : Comparaison des vitesses de corrosion galvanique de l'alliage Mg-1,2%Mn dans les mortiers étudiés calculée à partir des mesures gravimétriques et du suivi électrochimique

Vitesse de corrosion [µm.an^{-1}]	**7 jours**			**1 mois**		
	LA	CB	SR0	LA	CB	SR0
Mesures gravimétriques	60,0 ± 1,5	4010,5 ± 1636,8	7044,1 ± 3895,1	20,7 ± 3,2	759,5 ± 214,9	1288,5 ± 433,4
Suivi de courant ZRA	2,76	35,96	132,43	1,57	8,20	47,14

Tableau IV.8 : Comparaison des épaisseurs de métal corrodé en corrosion galvanique de l'alliage Mg-1,2%Mn dans les mortiers étudiés calculée à partir des mesures gravimétriques et du suivi électrochimique

Epaisseur de métal corrodé [µm]	**7 jours**			**1 mois**		
	LA	CB	SR0	LA	CB	SR0

Mesures gravimétriques	1,23	82,40	56,43	1,70	62,42	105,91
Suivi de courant ZRA	0,06	4,47	20,41	0,1	4,72	22,1

Ces comparaisons montrent que les mesures gravimétriques sont systématiquement plus importantes que les calculs basés sur les données de courants de corrosion. Concernant la vitesse de corrosion instantanée, ceci est évident puisque le suivi électrochimique fournit une valeur ponctuelle du courant alors que le suivi de perte de masse fournit une valeur moyennée sur le temps de corrosion de l'échéance correspondante.
Cependant, la divergence des deux modes de mesures de la vitesse de corrosion (en termes d'épaisseur de métal corrodé) est très délicate. Elle peut être expliquée par plusieurs facteurs :

- les limitations intrinsèques des mesures gravimétriques pour les faibles vitesses de corrosion ou les corrosions très agressives ;
- la valence du magnésium utilisée dans les calculs électrochimiques (impact effectif du NDE, non pris en compte dans les calculs précédents) ;
- La variabilité des expériences.

En effet, une desquamation de métal sain par la solution d'attaque peut mener à des mesures erronées de la perte de masse de métal. Ceci peut être observé dans deux cas extrêmes :

- Les très faibles niveaux de corrosion, pour lesquels l'attaque, bien que très faible, du métal devient significative par rapport à la perte de masse de métal effectivement oxydé ;
- Le cas de corrosion très agressive, comme la corrosion feuilletante, observée dans les CEM I (**Figure IV.15**). La dissolution des oxydes se trouvant entre les feuillets de métal sain peut être à l'origine de l'arrachement de ces derniers et donc de la surestimation de la masse de métal effectivement oxydé.

Deux autres sources d'erreur supplémentaires doivent être prise en compte :

- le choix de la surface active du métal et l'état initial. En effet, la corrosion observée à l'interface magnésium/graphite (assez faible par rapport à celle observée sur le contour de la pastille) contribue à la perte de masse totale mesurée par desquamation ;
- la pré-corrosion atmosphérique des pastilles de Mg-1,2%Mn à l'état de réception.

En prenant en compte ces incertitudes, en multipliant la surface active de l'alliage par 2,5 pour les calculs gravimétriques et en considérant une valence de 1 du magnésium pour les calculs électrochimiques (hypothèse du NDE retenue), cette différence diminue significativement. Les graphiques comparatifs dans ce cas sont illustrés en Annexe 5. Néanmoins, cette solution n'est pas prise en compte pour la suite. Les vitesses calculées à partir des mesures gravimétriques avec la surface active choisie au départ (circonférence des pastilles) sont utilisées pour la modélisation garantissant ainsi un calcul enveloppe.

Cependant, les évolutions observées sont concordantes : l'évolution de la cinétique de corrosion et les pentes des courbes une fois la stabilisation de corrosion est atteinte.

iii. Analyse des résultats SIE

Pour chaque type de mortier, deux éprouvettes, a et b, sont testées. Les diagrammes d'impédance de l'alliage de magnésium dans les liants hydrauliques sont tracés (pour une deux éprouvettes de chaque liant hydraulique) dans le plan de Nyquist dans les figures suivantes :

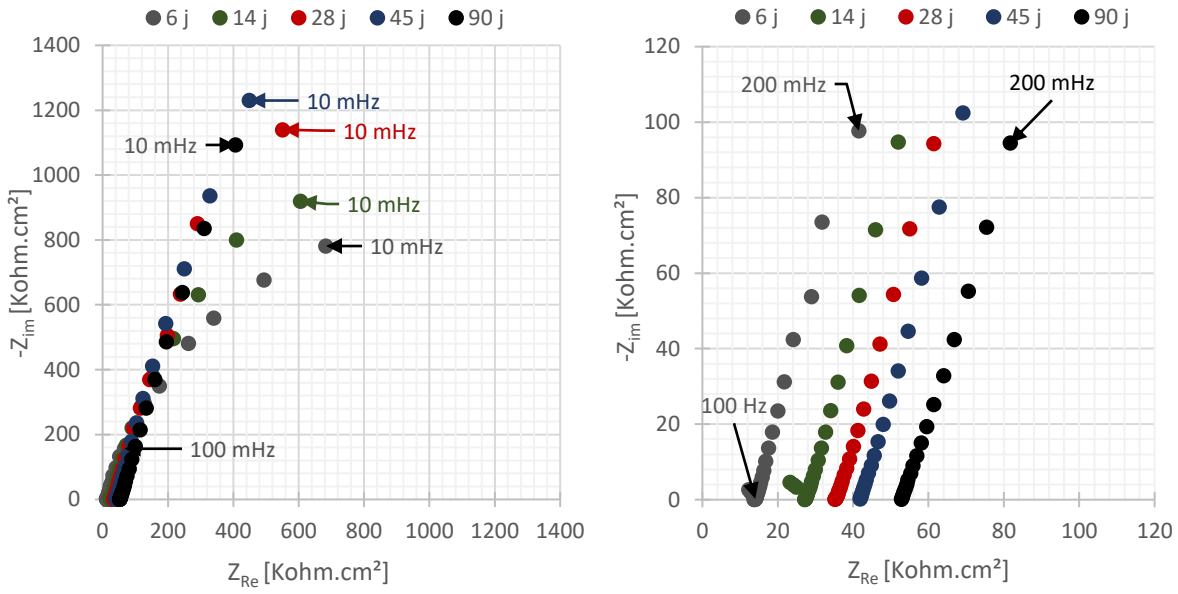


Figure IV.37 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de laitier activé – (a) ensemble des données (b) basses fréquences

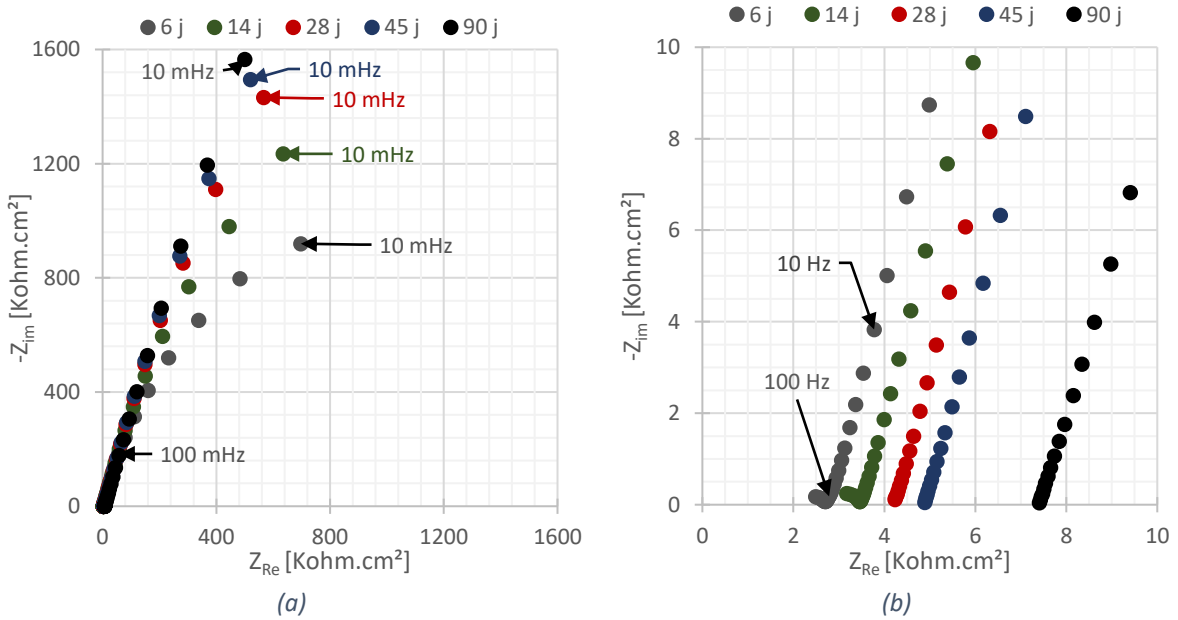


Figure IV.38 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment blanc– (a) ensemble des données (b) basses fréquences

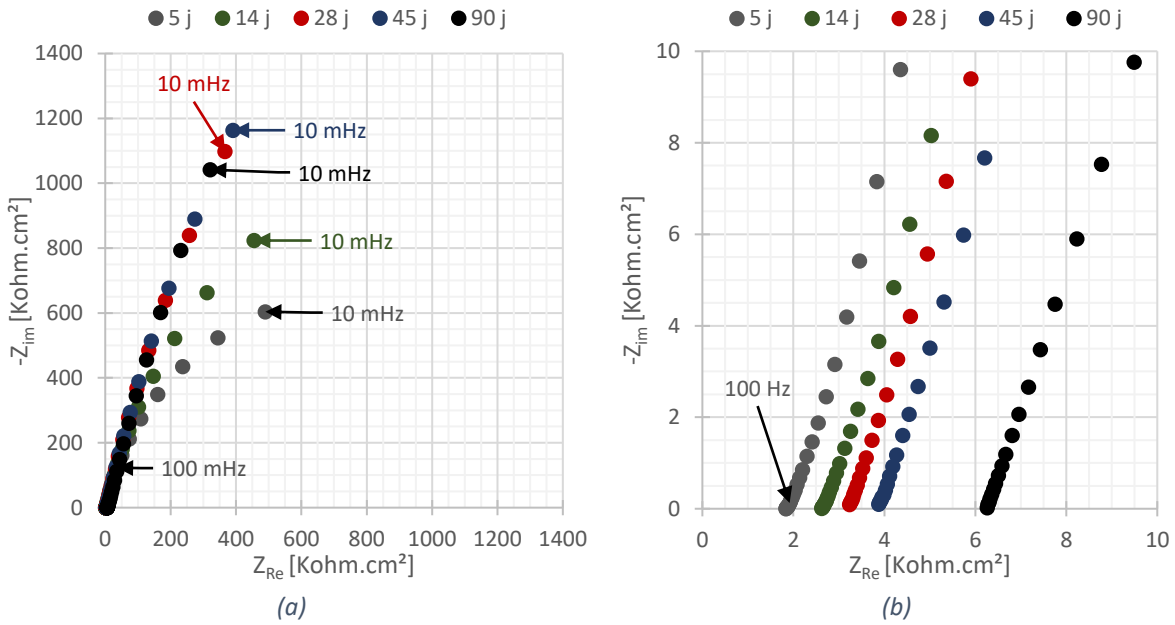


Figure IV.39 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment SR0 – (a) ensemble des données (b) basses fréquences

Les diagrammes obtenus sur les autres éprouvettes figurent en Annexe 8. Les résultats montrent une première boucle capacitive à haute fréquence dans le cas du laitier activé et du ciment blanc. Cette boucle est liée à la porosité du matériau. Elle peut être modélisée par un CPE en parallèle avec la résistance de l'électrolyte pour une interprétation plus fine des résultats. Dans le cadre de cette étude, les analyses se sont volontairement limitées au schéma simplifié représenté dans la partie **IV.4.1ii**.

a) Evolution de la corrosion généralisée

L'évolution de la résistance de transfert de charge, identifiée à partir des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de calculer la vitesse de corrosion généralisée dans les matériaux étudiés. En effet, le courant de corrosion pendant la durée d'enrobage est évalué à partir de cette grandeur selon l'approche traduite par l'équation suivante (Stern & Geary, 1957):

$$j_{corr} = \frac{1}{\alpha_a n_a + \alpha_c n_c} \times \frac{RT}{F} \times \frac{1}{R_t} \qquad \text{Équation IV.6}$$

Avec α_a et α_c les coefficients de Bulter-Volmer des processus anodique et cathodique respectivement,

n_a et n_c la valence d'oxydation du métal et le nombre d'électrons échangés par la réaction cathodique,

R la constante des gaz parfaits [8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}],

T la température [K],

R_t la résistance de transfert de charge [ohm].

La réaction cathodique est la réduction de l'eau en hydrogène. Ce processus comprend plusieurs étapes électrochimiques entraînant chacune l'échange d'un seul électron, n_c est donc pris égale à 1. La valeur des coefficients de Bulter-Volmer est généralement prise égale à 0,5. Quant à la

valence d'oxydation du magnésium, celle-ci est considérée égale à 2, le phénomène NDE étant toujours en discussion dans la littérature (Shi & Atrens, 2011) (Shi, et al., 2014).

A partir de cette densité de courant, la vitesse de corrosion du métal ainsi que la perte de métal cumulée dans le temps peuvent être calculées en utilisant l'**Équation IV.3** et l'**Équation IV.5** respectivement. La deuxième éprouvette SR0 montre un comportement différent des autres avec des boucles capacitives ayant un diamètre beaucoup moins important que les autres éprouvettes de type CEM I au jeune âge. Les résultats de cette éprouvette ne sont pas pris en compte pour la suite.

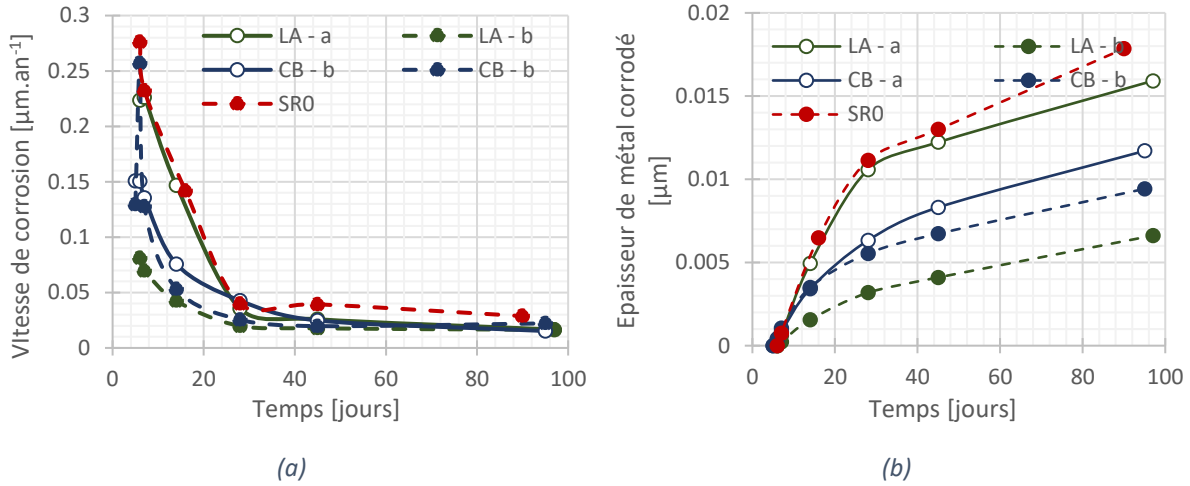


Figure IV.40 : Evolution de (a) la vitesse de corrosion instantanée et (b) la perte de masse associée de Mg-1,2% Mn dans les trois mortiers étudiés – calculs à partir des données de SIE

Les valeurs correspondantes ainsi que le potentiel de corrosion libre du métal mesuré avant chaque acquisition sont récapitulées dans le **Tableau IV.9**.

Tableau IV.9 : Comparaison de l'évolution du potentiel de corrosion libre de l'alliage Mg-1,2% Mn ainsi que de sa vitesse de corrosion libre et l'épaisseur corrodée à partir de 6 jours de corrosion généralisée dans les trois mortiers

Type de mortier	Temps de corrosion [jours]	Potentiel de corrosion libre [mV vs. Graphite]	Vitesse moyenne de corrosion [µm.an^{-1}]	Epaisseur de métal corrodé à partir de 6 jours [µm]
Laitier alcali-activé (LA) Ep a	6	-769,4	0,224	0
	14	-753,3	0,47	0,005
	28	-857,0	0,035	0,011
	45	-912,7	0,026	0,012
	97	-820,6	0,017	0,016
CEM I 52.5 N CE CP2 NF <<SB>> (CB) Ep a	6	-1155,8	0,136	0
	14	-1144,6	0,076	0,003
	28	-1122,9	0,043	0,006
	45	-1109,1	0,025	0,008
	90	-1113,6	0,015	0,012

CEM I 52.5 N-SR0 CE PM-CP2 NF (SR0) Ep a	5	-1170,0	0,028	0
	14	-1146,8	0,142	0,006
	28	-966,6	0,040	0,011
	45	-675,0	0,040	0,013
	90	-611,7	0,029	0,018

Ces résultats montrent que pour tous les liants une certaine passivation du métal semble être atteinte après 28 jours de corrosion. La période de corrosion active est néanmoins assez différente pour chaque liant avec un classement : LA<CB<SR0. Ceci se traduit par une vitesse moyenne de corrosion beaucoup plus faible que pendant la corrosion active. Cette vitesse parait équivalente pour les trois liants (même pente de perte de métal). Elle est de l'ordre de 2.10^{-2} $\mu m.an^{-1}$.

Les résultats montrent ainsi une certaine similarité du comportement à la corrosion généralisée de l'alliage de magnésium dans tous les liants hydrauliques étudiés. Cette conclusion est en concordance avec celles tirées des observations microscopiques et des mesures gravimétriques. Une perte de métal maximale de l'ordre de 0,02 µm est calculée à 100 jours d'enrobage (à partir de 6 jours – âge de la première mesure SIE). Cependant, les valeurs calculées sont difficilement comparables à celles obtenues par gravimétrie pour les mêmes raisons explicitées précédemment (partie **IV.4.2ii.b**). De plus, les acquisitions SIE n'ont démarré qu'à partir de 6 jours de corrosion au bout d'une certaine stabilisation du potentiel de corrosion du métal dans les liants hydrauliques, alors que les mesures gravimétriques englobent la corrosion à partir dès le premier contact du métal avec les liants hydrauliques.

b) Evolution de la résistance d'électrolyte des liants hydrauliques

Les valeurs de résistance d'électrolyte, *Re*, des différentes matrices cimentaires est déterminée graphiquement par la première intersection de la boucle haute fréquence avec l'axe des abscisses. Cette valeur de *Re* correspond à celle présentée sur le diagramme de Randles (**Figure IV.**25). Ces valeurs de résistances d'électrolyte sont illustrées dans la **Figure IV.41.**

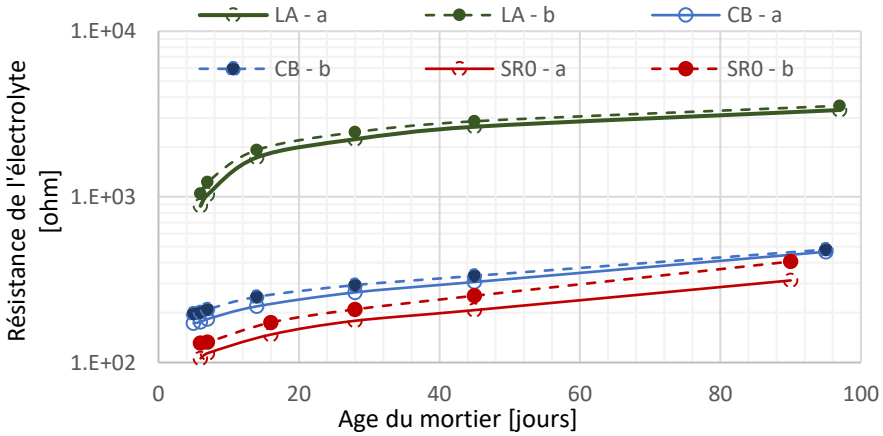


Figure IV.41 : Comparaison de l'évolution de la résistance d'électrolyte dans les trois mortiers étudiés - calculs à partie des données SIE

Ces valeurs de R_e sont néanmoins des valeurs qui englobent l'effet de la vraie résistance de l'électrolyte, intrinsèque à chaque solution porale des matrices cimentaires, et l'effet de la

porosité du milieu (volume total, inter-connectivité, tortuosité, etc.). Ceci s'explique par le choix volontairement simpliste du circuit équivalent choisi pour l'analyse des données de SIE. En effet, certains diagrammes de Nyquist montrent l'existence d'une boucle haute fréquence, qu'il faudrait normalement modéliser par un CPE en parallèle de la vrai R_e^v de la solution porale, le tout en série du CPE de la double couche et de la résistance de transfert de charges.

Ce travail de traitement en détail des données de SIE n'est pas strictement nécessaire ici, car la valeur de R_e déterminée permet d'appréhender la conductivité effective du milieu (solution microstructure), la matrice cimentaire, qui est un paramètre important affectant la corrosion galvanique de deux métaux dans un même électrolyte (Wood, et al., 1998).

Les résultats montrent une évolution continue de R_e qui n'est pas encore stabilisée à 90 jours (**Figure IV.41**). De plus, les valeurs mesurées semblent expliquer les tendances observées pour les cinétiques de corrosion galvaniques. En effet, la résistance d'électrolyte plus importante dans le cas du mortier de laitier activé explique la corrosion galvanique plus faible dans ce mortier. Pour tenter de déterminer l'origine de cette résistance d'électrolyte élevée du mortier de laitier activé par rapport aux mortiers de CEM I, une investigation de la structure poreuse des trois matériaux à 28 jours est effectuée.

c) Comparaison de la structure poreuse des matériaux

De nombreux travaux dans la littérature ont étudié la conductivité électrique des liants hydrauliques. Celle-ci a été directement reliée à la conductivité électrique de la solution porale σ_0 [S.m^{-1}] et des caractéristiques de la structure poreuse des liants hydrauliques surtout du volume de la porosité capillaire (McCarter, et al., 2000). Cette dépendance peut être traduite dans le cas où le matériau est saturé et de façon empirique par l'**Équation IV.7** (Garboczi, 1990).

$$\sigma = \sigma_0 \times \emptyset_{cap} \times \beta \qquad \textit{Équation IV.7}$$

Avec σ la conductivité électrique du liant hydraulique [S.m^{-1}],
$\emptyset_{cap}$ le pourcentage volumique de la porosité capillaire [%],
β son indice de connectivité [-].

La distribution porale des trois mortiers ainsi que la courbe de porosité cumulée obtenues pour les trois mortiers à l'âge de 28 jours sont comparées dans la **Figure IV.42** et la **Figure IV.43** respectivement.

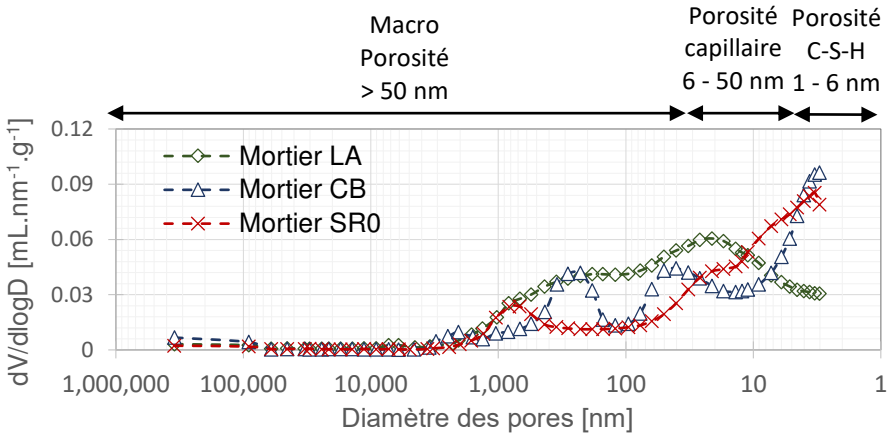


Figure IV.42 : Comparaison de la distribution porale des trois mortiers étudiés - intrusion mercure

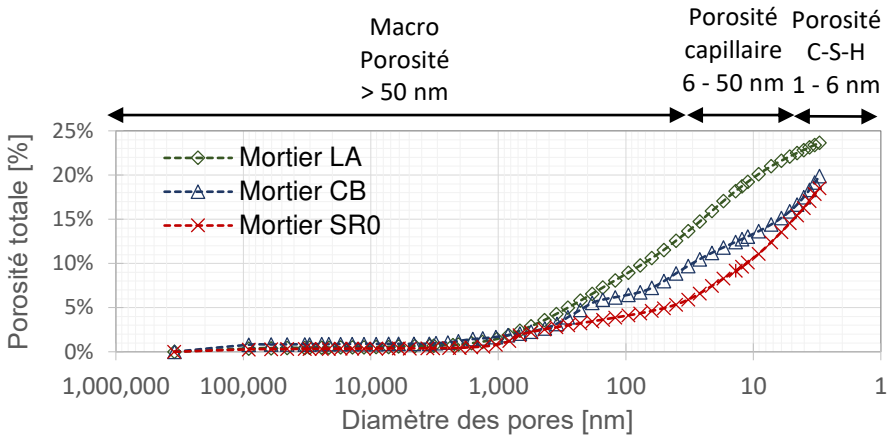


Figure IV.43 : Comparaison de la porosité totale des trois mortiers étudiés - intrusion mercure

Une approche simplifiée basée sur le calcul de la surface spécifique du volume poreux (avec l'hypothèse de pores cylindriques) est appliquée pour évaluer la connectivité des pores dans ces matrices (Thiery, 2005). Il s'agit de la qualifier à partir de l'analyse de la courbe d'extrusion du mercure après essai. Ainsi, le paramètre α est calculé de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{Volume\ de\ mercure\ extrudé}{Volume\ de\ mercure\ introduit} = \frac{V_{max}^{i} - V_{min}^{e}}{V_{max}^{i} - V^{i}} \qquad \text{Équation IV.8}$$

Avec V_{max}^{i} le volume maximal de mercure introduit au cours de l'essai,
V_{min}^{e} le volume minimal de mercure dans l'échantillon après la fin de l'extrusion,
V^{i} le volume introduit dans l'échantillon à pression atmosphérique.

La conductivité électrique des matériaux σ [S.m^{-1}] à 28 jours peut être calculée à partir de la résistance de l'électrolyte suivant l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{A} \times \frac{1}{R_e} = \frac{1}{A} \times Y_e \qquad \text{Équation IV.9}$$

Avec A un facteur géométrique [m]
Y_e la conductance électrique [S].

Le facteur géométrique étant difficile à calculer vu la configuration du système, la valeur de conductance électrique est calculée pour les trois matériaux. Cette valeur est directement proportionnelle à la conductivité électrique des matériaux. En effet, pour pouvoir déterminer ce facteur, dit aussi constante de cellule, des mesures de conductivité électrique dans une solution étalon (généralement de chlorure de potassium) doivent être réalisés. Les différentes grandeurs ainsi déterminées sont récapitulées dans le **Tableau IV.10** pour les trois compositions :

Tableau IV.10 : Comparaison de la conductance électrique et de la structure poreuse à 28 jours des trois mortiers étudiés

Mortier	R_e [Ω]	ρ_e [Ω.m]	Y_e [S]	Porosité totale [vol. %]	Porosité capillaire [vol. %]	α [-]
LA	2343 ± 5%	311,6	$4{,}3.10^{-4}$	23,7 ± 7%	10 ± 11%	0,51 ± 9%
CB	279 ± 5%	35,72	$3{,}6.10^{-3}$	17,4 ± 17%	7 ± 13%	0,52 ± 2%
SR0	194 ± 8%	24,83	$5{,}2.10^{-3}$	17 ± 3%	8 ± 5%	0,61 ± 7%

Les valeurs de conductance électrique déterminées à partir des mesures SIE sont en accord avec les données de la littérature (Christensen, et al., 1994) (Song, et al., 2000). Elles montrent que la conductivité du laitier est bien plus faible que celle des mortiers à base de CEM I. Cependant, les résultats de porosimétrie à intrusion de mercure montrent une structure poreuse comparable pour les trois formulations (volume poral total plus important dans le mortier de laitier activé, porosité capillaire du même ordre de grandeur dans les trois mortiers et connectivité comparable) et donc un chemin conducteur de pores similaire. Ces résultats semblent donc indiquer que la structure poreuse n'est pas à l'origine de la résistance d'électrolyte plus élevée du laitier activé et par conséquence que la solution porale de ce matériau présente une conductivité moins importante que celle dans les CEM I.

Cette déduction demanderait à être vérifiée par une analyse de la solution porale du mortier de laitier activé. Néanmoins, compte tenu de l'activation du laitier par une solution de soude concentrée (2,5 mol/L), une forte conductivité est attendue, probablement plus importante que celle des matrices à base de CEM I.

La porosimétrie à intrusion de mercure ne pouvant pas accéder à des pores inférieurs à 3 nm, et la méthode de calcul utilisée pour déterminer la connectivité des pores n'étant pas précise, les résultats de connectivité obtenus par porosimétrie à intrusion de mercure ne peuvent être considérés comme fiables. En effet, les travaux cités précédemment (Christensen, et al., 1994) (Song, et al., 2000) montrent une connectivité plus importante dans des matrices à base de laitier activé ce qui n'est pas le cas des résultats obtenus dans le cadre de cette étude. L'extraction de la solution porale du mortier de laitier activé suivi de son analyse, ainsi que l'analyse de la porosité fine par BET et/ou les isothermes de désorption, permettrait de confirmer/infirmer ces hypothèses.

iv. Conclusions

Cette partie de l'étude a permis de caractériser la cinétique de corrosion de l'alliage Mg-1,2%Mn dans les trois mortiers étudiés. Deux approches ont été mises en œuvre : les mesures gravimétriques et les techniques électrochimiques. Ces deux approches comportent des avantages certains, mais aussi des limitations, dont il faut savoir bien tenir compte. Par ailleurs, ces deux méthodologies, certes distinctes, permettent de mieux appréhender un même phénomène de corrosion au travers de points de vue complémentaires.

Les mesures gravimétriques donnent une surestimation de la vitesse de corrosion mais restent simples à mettre en œuvre et fiables du fait de la normalisation. Elles englobent également tout autre phénomène pouvant entrainer une dissolution du métal pendant la durée d'enrobage. Les mesures électrochimiques permettent un suivi en continu de la corrosion et par la suite une meilleure compréhension des mécanismes responsables. Cependant, pour pouvoir calculer des vitesses de corrosion à partir des mesures effectuées, un travail analytique est demandé

moyennant certaines hypothèses sur la valence du métal. La comparaison établie des deux méthodologies ne peut pas être parfaitement analysée, à cause de la grande variabilité de la corrosion du magnésium (problèmes de répétabilité) et du phénomène de NDE toujours en discussion.

Néanmoins au bilan de cette étude des processus de corrosion de l'alliage Mg-1,2%Mn dans les matrices cimentaires, les comportements en corrosion généralisée de l'alliage dans les liants hydrauliques déterminés sont identiques. La corrosion généralisée est comparable dans le mortier de laitier activé et les deux mortiers CEM I utilisés. Cette corrosion atteint rapidement un état stationnaire.

Cependant, le laitier activé présente un avantage certain vis-à-vis de la corrosion galvanique en comparaison aux matrices à base de CEM I. Les résultats de cette partie montrent une épaisseur maximale de corrosion de l'ordre de 10 µm au bout de deux ans d'enrobage dans le laitier activé contre une épaisseur de l'ordre de 100 µm (en moyenne) dans les mortiers à base de CEM I. Cette différence de comportement en corrosion dans les trois matrices est reliée, hors le pH élevé dans le laitier activé, à la résistance d'électrolyte élevée de ce dernier. Ceci est confirmé par l'interprétation des acquisitions SIE effectuées. Néanmoins, les méthodes utilisées n'ont pas permis d'identifier l'origine de cette résistance d'électrolyte important dans le cas du mortier alcali-activé. Une investigation plus précise du réseau poreux s'avère indispensable pour cette identification.

A l'issue des résultats de cette partie, une modélisation de la cinétique de croissance des produits de corrosion dans les mortiers grâce à un modèle exponentiel semble être adéquate. En effet, les cinétiques de corrosion calculées indiquent une stabilisation de la perte de métal en corrosion galvanique dans les trois mortiers. Cet état passif est atteint beaucoup plus rapidement dans les CEM I que dans le mortier de laitier activé.
L'expression utilisée pour modéliser l'évolution de la perte en épaisseur du métal au cours du temps d'enrobage est la suivante :

$$e^{ma}(t) = e_{inf}^{ma}(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}) \qquad \text{Équation IV.10}$$

Avec $e^{ma}(t)$ l'épaisseur de métal attaquée [µm],
e_{inf}^{ma} la valeur de cette épaisseur à l'infini [µm],
τ le temps caractéristique [jours].

Les résultats de cette modélisation sont récapitulés dans la **Figure IV.44**, les paramètres correspondants dans le **Tableau IV.11** :

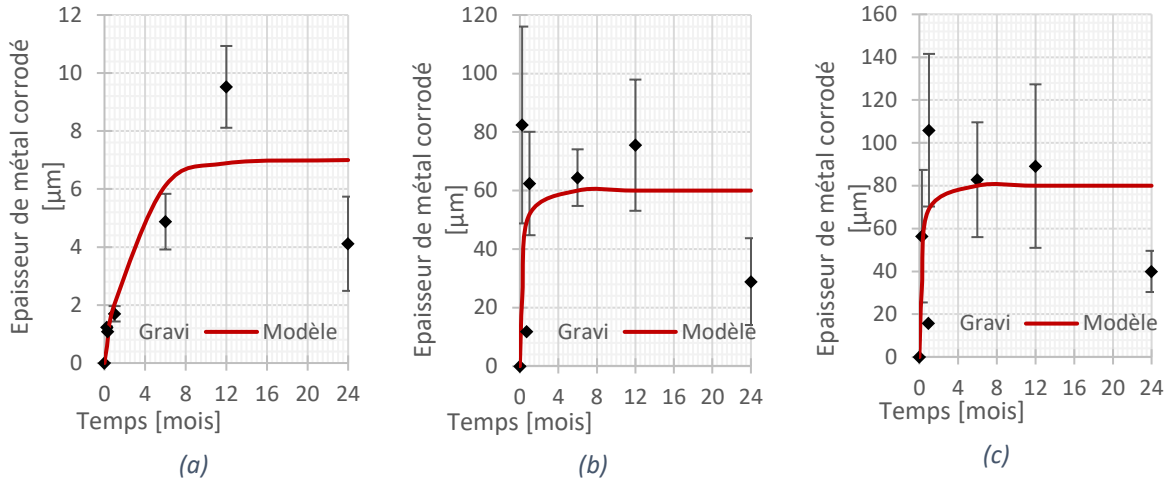


Figure IV.44 : Modélisation de l'évolution de la vitesse de corrosion galvanique de l'alliage Mg-1,2%Mn dans le mortier (a) de laitier activé (b) de ciment blanc et (c) de ciment SR0

Tableau IV.11 : Paramètres de modélisation de la cinétique d'évolution de l'épaisseur de Mg-1,2%Mn attaquée en corrosion galvanique – cas pessimiste représentant un rapport de surface de 1:10 d'anode cathode respectivement

Paramètre	LA	CB	SR0
e_{inf}^{ma} [µm]	7	60	80
τ [mois]	2,9	0,5	0,5

Quant à l'approche de modélisation de l'effet de croissance des produits de corrosion avancée dans la partie **IV.2**, celle-ci parait adéquate pour la description de la corrosion généralisée et la corrosion galvanique dans le laitier activé. Ceci revient à l'aspect homogène de la corrosion dans ces deux cas.

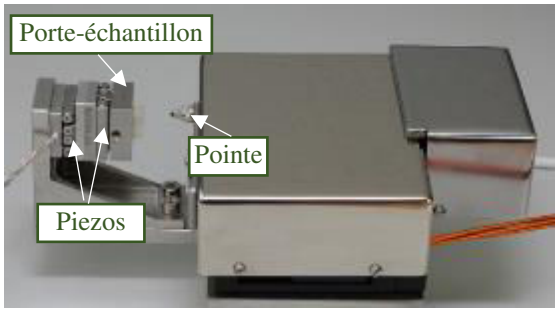
IV.5 EVALUATION DES CONSEQUENCES MECANIQUES DE LA CORROSION

IV.5.1 Méthodes expérimentales

i. Echelle mésoscopique – propriétés mécaniques des produits de corrosion

Les propriétés mécaniques des produits de corrosion de l'alliage Mg-1,2%Mn ont été évaluées à l'aide d'un nano-indenteur. Le nano-indenteur utilisé est un Aqmec UNAT-SEM2 placé sous un microscope optique pour viser la zone d'analyse. Il est muni d'une pointe en diamant de Berkovich (forme pyramidale à 3 faces) ayant donc un coefficient de poisson de 0,07 et un module de Young de 1141 GPa (Maciejak & Aubert, 2007). L'ensemble, illustré dans la **Figure IV.45**, est placé dans un caisson d'isolation et l'essai est conduit le soir en absence du personnel pour limiter l'effet des vibrations externes..

(a)



(b)

Figure IV.45 : Appareils utilisés pour les essais de nano-indentation – (a) microscope optique utilisé pour viser la zone à analyser, (b) l'échantillon de corrosion galvanique (c) nano-indenteur ASMEC UNAT-SEM2

Les efforts appliqués pour la nano-indentation sont de 20 mN. Les courbes force/pénétration issues des cycles de charge/décharge sont tracées grâce au logiciel InspectorX Testing Software. L'algorithme utilisé repose sur la méthode d'Oliver et Pharr (Oliver & Pharr, 2004). Cette méthode considère que le matériau indenté possède un comportement élasto-plastique et que la décharge est parfaitement élastique. Un coefficient de poisson de 0,25 est supposé pour le liant hydraulique et la couche des produits de corrosion pour le post-traitement des résultats. Un post-traitement grâce à un code développé sur Matlab permet de déterminer une cartographie du module d'élasticité (ou de la dureté) de la zone indentée.

ii. Echelle macroscopique – effet mécanique du développement des produits de corrosion

Un dispositif expérimental est spécialement conçu pour assurer un suivi simultané du courant de corrosion et des déformations induites, dans les liants hydrauliques, par la croissance des produits de corrosion à l'interface métal/liant. Dans la suite, sont présentés le montage développé et la procédure expérimentale adoptée pendant la thèse.

a) Dispositif expérimental

La **Figure IV.46** montre le dispositif développé pour le suivi de déformations longitudinales et latérales sur des éprouvettes 4x4x16 cm. Il s'agit d'un portique en acier inox, suffisamment rigide et stable, servant de support à l'éprouvette étudiée et aux trois capteurs LVDT utilisés pour suivre les déplacements et calculer les déformations globales de l'échantillon. Des pieds antivibratoires sont rajoutés pour isoler au mieux le dispositif du reste de la salle climatisée et éviter les perturbations.

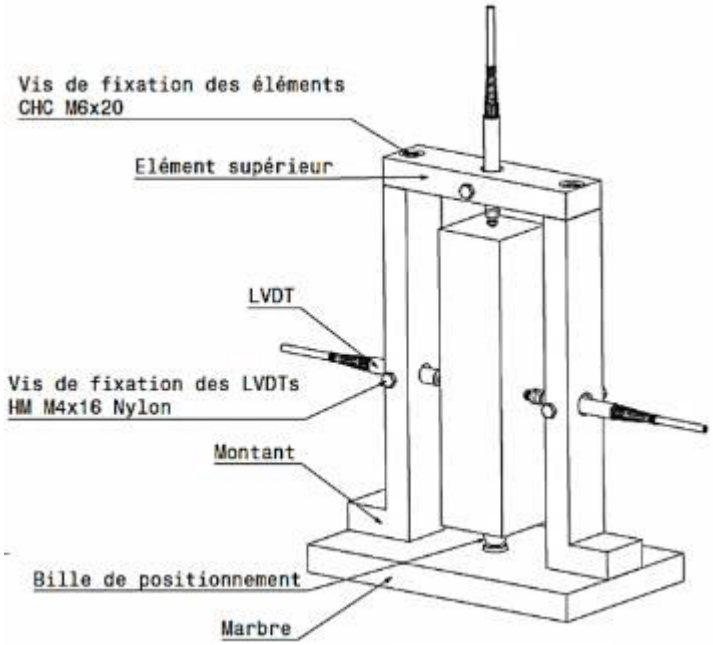


Figure IV.46 : Schématisation du portique de mesure de déformations sur des éprouvettes 4x4x16

La méthode potentiostatique est utilisée pour suivre le courant de corrosion dans les éprouvettes de liant hydraulique. Cette méthode consiste à imposer une différence de potentiel nulle entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La mesure du potentiel de couplage galvanique n'est pas assurée (pas d'électrode de référence), mais la mesure du courant de corrosion galvanique est bien effectuée.

Les électrodes intégrées dans les éprouvettes de liant hydraulique sont fabriquées selon le protocole défini dans la **partie IV.4.1ii**. Le rapport de surface entre le graphite et le Mg est augmenté pour éviter d'avoir des courants de corrosion trop faibles, non quantifiables avec les potentiostats. Pour cela, le rapport de surface retenu est de 2/10 (Mg-1,2%Mn/Graphite). Le suivi de courant de corrosion dans des pots identiques à ceux décrits dans la **Figure IV.27** est effectué avec ce rapport de surface pour pouvoir corréler ces mesures avec les résultats de suivi de corrosion effectués avec un rapport de 1/10 (**Figure IV.48**).

L'ensemble du montage expérimental est illustré dans la **Figure IV.47**. Un potentiostat à 8 chaînes de mesure est utilisé. Les déformations des éprouvettes 4x4x16 cm sont suivies par l'intermédiaire des portiques supports de LVDT.

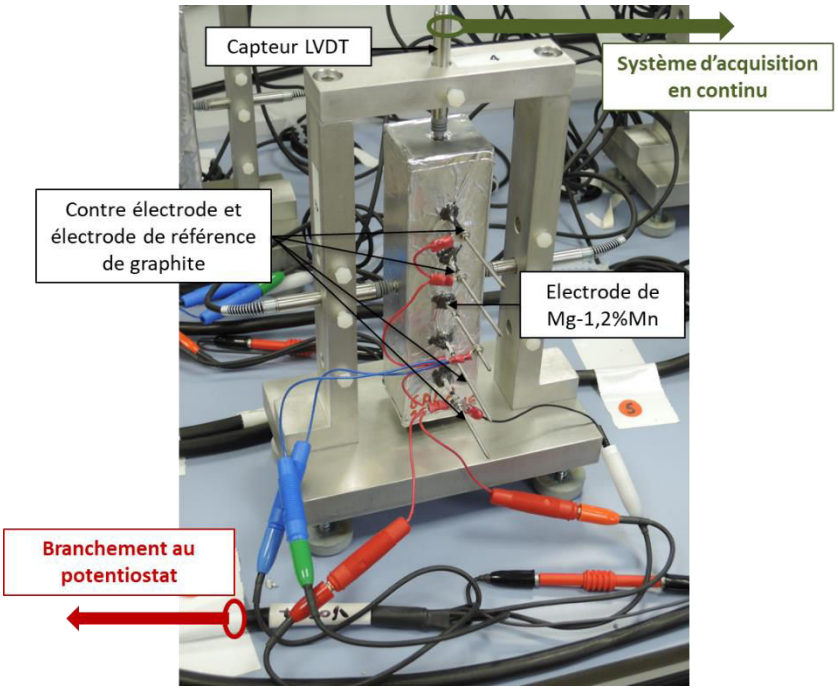
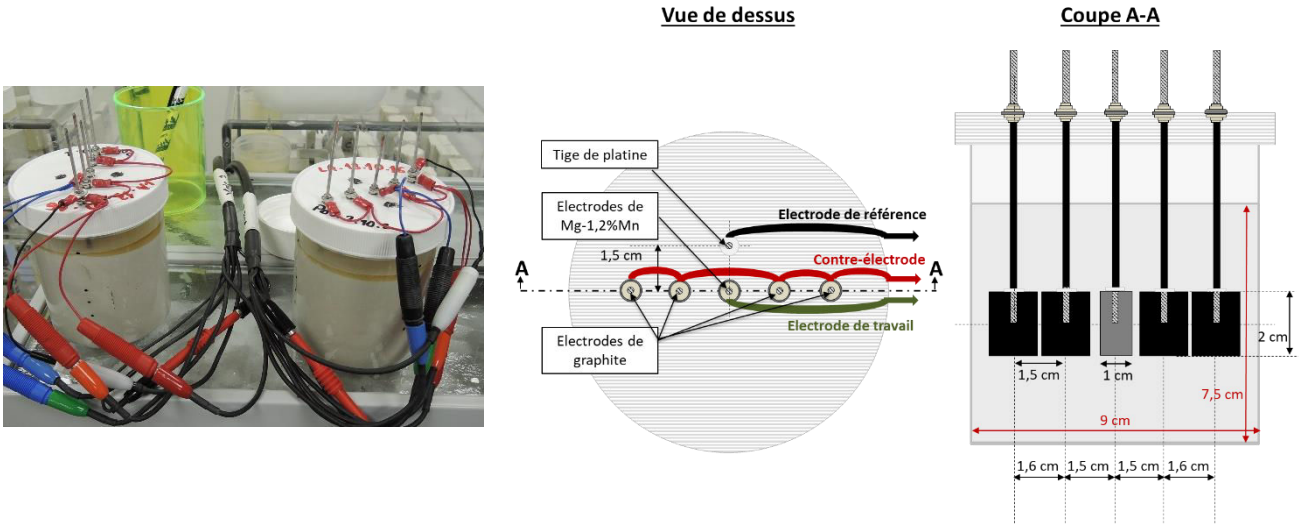


Figure IV.47 : Eprouvettes instrumentées de suivi de corrosion galvanique du Mg-1,2%Mn en présence du graphite (rapport de surfaces 2:10) et des déformations induites dans le liant hydraulique



(a) *(b)*

Figure IV.48 : Pots de suivi de courant de corrosion galvanique du Mg-1,2%Mn en présence du graphite (rapport de surfaces 2:10) – (a) photo et (b) schéma représentatif

Des éprouvettes fabriquées avec le même montage d'électrodes, non corrodables (surfaces des électrodes isolées électriquement pas dépôt d'une couche de Lacomit), sont fabriquées pour pouvoir déterminer les déformations propres du liant (induites par les inclusions) et pouvoir remonter ainsi aux déformations induites par la corrosion dans les éprouvettes de suivi couplé.

IV.5.2 Résultats et discussion

i. Propriétés mécaniques des produits de corrosion

Un maximum d'épaisseur de couche de produits de corrosion est nécessaire pour pouvoir multiplier les indents et réaliser une étude statistique sur la valeur du module de Young des

produits de corrosion. Pour cela, l'échantillon de SR0 ayant subi un an de corrosion (qui a été utilisé pour la caractérisation des produits de corrosion à l'aide de la spectroscopie Raman (partie **IV.3.2iii.a)**)) est utilisé pour la caractérisation des propriétés mécaniques des produits de corrosion à l'interface métal/liant hydraulique. Un échantillon de 2,5x2,5x0,5 cm y est découpé avec une grande précaution à la scie à fil et auquel un polissage miroir est appliqué pour limiter la rugosité de la surface d'analyse.

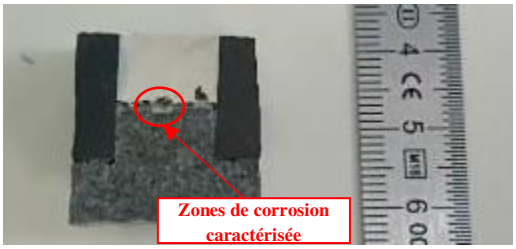


Figure IV.49 : Echantillon de corrosion galvanique et zone de corrosion analysée par nano-indentation

La cartographie du module de Young sur la zone indentée est représentée par la **Figure IV.50**. Les résultats montrent une dégradation linéaire du module de Young dans l'interface métal/mortier de 40 GPa (module de Young de l'alliage) à 15 GPa. La couche de produits de corrosion peut-être ainsi séparée en deux parties principales : une première partie à l'interface du métal incorporant des échardes encore saines de ce dernier et une deuxième partie à l'interface du mortier formée que de produits de corrosion.

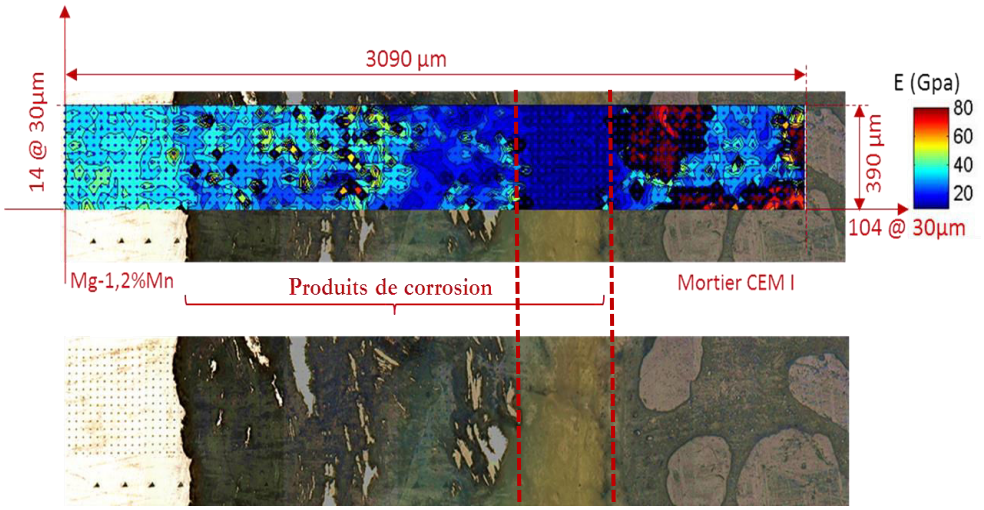


Figure IV.50 : Image au microscope optique de la zone indentée et cartographie du module de Young calculé à partir des résultats de nano-indentation

Pour pouvoir déterminer un module de Young pour les produits de corrosion, cette dernière partie est étudiée. Une moyenne de 15,6 ± 2,7 GPa est obtenue sur 144 indents (la dureté étant de 0,45 ± 0,15 GPa). Des analyses quantitatives identiques à celles décrites dans la partie **IV.3.1iii** sont effectuées sur cet échantillon pour déterminer la nature des produits caractérisés. Les résultats montrent que dans la première zone de produits de corrosion le rapport atomique O/Mg est proche de 1 ce qui indique la présence de MgO. Cependant, dans la deuxième zone, formée uniquement de produits de corrosion et sur laquelle le module de Young a été défini, présente un rapport O/Mg proche de 2 indiquant la présence de la brucite - $Mg(OH)_2$.

ii. Suivi électrochimique dans les éprouvettes normalisées et les pots de contrôle

Le suivi électrochimique du courant de corrosion en potentiostatique est comparé à celui mesuré en mode ZRA dans les pots avec le même rapport de surface Mg/graphite dans la **Figure IV.51**.

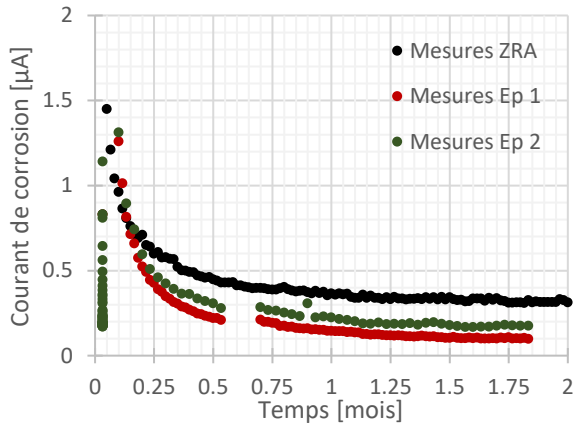


Figure IV.51 : Comparaison des courants de corrosion galvanique mesurés dans les pots de mortier et ceux mesurés dans les éprouvettes 4x4x16 cm instrumentées

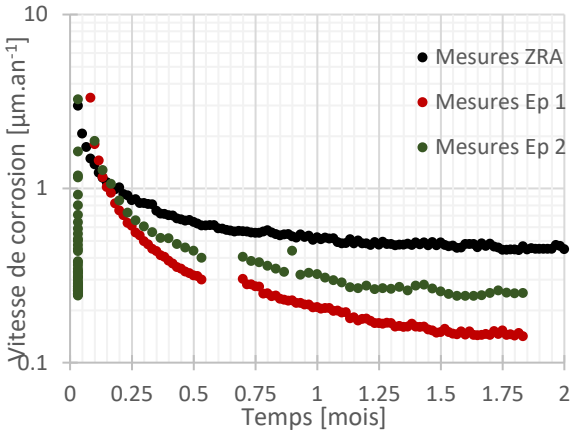


Figure IV.52 : Comparaison de la vitesse de corrosion calculée à partir des courants de corrosion galvaniques mesurés dans les pots et les éprouvettes instrumentées

Une différence majeure existe entre les deux mesures : l'âge de l'éprouvette cimentaire au moment du couplage galvanique entre l'alliage de magnésium et le graphite. En effet dans les pots ZRA ce couplage est imposé juste après la fabrication des éprouvettes alors que dans les éprouvettes 4x4x16 cm, celui-ci n'est imposé qu'à partir de 24 heures de fabrication. Une différence existe alors dans la maturité du liant hydraulique au couplage entre les électrodes et par la suite les mécanismes de corrosion sont ralentis (du fait de la diminution de la conductivité électrique). Ceci est traduit par un courant de corrosion plus faible dans les éprouvettes 4x4x16 cm. Cependant, l'ordre de grandeur du courant de corrosion mesuré est bon.

iii. Suivi de déformations dans les éprouvettes normalisées

La mise en place des éprouvettes dans la configuration actuelle n'a pas permis un bon suivi des déformations transversales. En effet, une meilleure stabilité contre la rotation des éprouvettes doit être assurée sans restreindre les déformations de ces dernières. Les résultats récapitulés dans cette partie représentent donc les déformations calculées à partir du suivi des déplacements longitudinaux des éprouvettes de mortier de laitier activé.

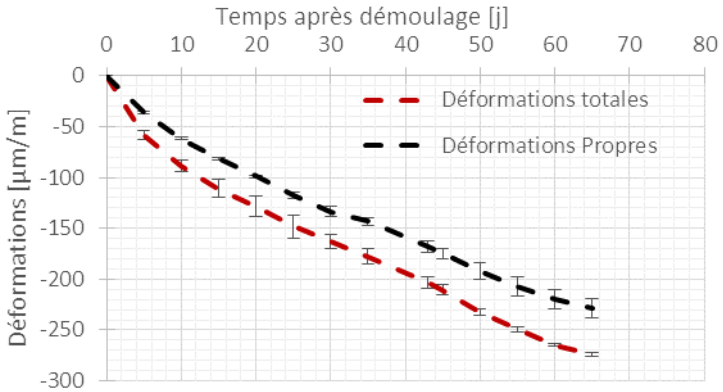


Figure IV.53 : Déformations longitudinales mesurées sur les échantillons de corrosion galvanique et les échantillons de déformations propres du mortier de laitier activé

Cependant les résultats de suivis de déformations totales de l'éprouvette traduisent bien la faible corrosion et l'effet minime de la croissance des couches de produits de corrosion autour de l'alliage Mg-1,2%Mn. En effet, les déformations de corrosion sont masquées par les déformations propres de la matrice cimentaire. La différence entre les deux courbes expérimentales peut être attribuée à la variabilité de mesures entre différentes éprouvettes d'une même formulation.

Pour mieux illustrer ceci, l'épaisseur de couches de produits de corrosion pouvant se développer en considérant le suivi de courant est illustrée dans la **Figure IV.54**. Ainsi, en se basant sur ce dernier, une épaisseur de métal attaqué est déterminée puis une épaisseur de produits de corrosion formés. Celle-ci est calculée moyennant le coefficient d'expansion de la Brucite (produit de corrosion expansif identifié à partir des observations microscopiques couplées à l'EDS quantitatif) – PBR=1,77 (Birss, et al., 2004).

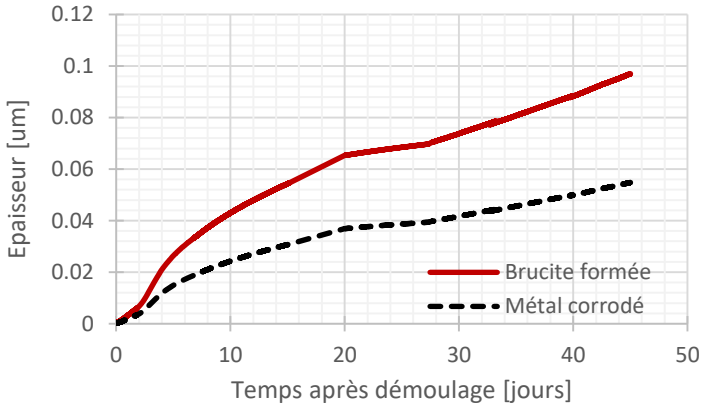


Figure IV.54 : Evolution de l'épaisseur de métal corrodé et de produits de corrosion formés calculées à partir du suivi de courant dans les éprouvettes instrumentées

Les résultats montrent une épaisseur max de l'ordre de 0,1 um au bout de 40 jours de corrosion. Les déformations induites dans le matériau sont donc encore plus faibles et ne peuvent pas être détectées par les capteurs LVDT. Les mesures effectuées par le dispositif développé sont ainsi validées. Une optimisation du dispositif peut être envisagée en forçant le couplage dès la fabrication des éprouvettes. Cependant à très jeune âge le matériau est encore déformable et ne sera pas endommagé par les déformations de corrosion.

IV.6 BILAN ET CONCLUSIONS

Ce chapitre a permis d'étudier les différentes caractéristiques du comportement de corrosion de l'alliage Mg-1,2% Mn dans les liants hydrauliques. La cinétique de corrosion généralisée et galvanique (lors du couplage avec du graphite ayant une surface 10 fois plus importante) dans le mortier de laitier activé ainsi que la nature des produits de corrosion formés sont caractérisées. Une comparaison par rapport au comportement de l'alliage dans les mortiers à base de CEM I est également effectuée. De plus, l'effet mécanique de la croissance des produits de corrosion est évalué.

L'enrobage de l'alliage seul dans les liants hydrauliques étudiés ne constitue pas d'inconvénients vis-à-vis de son comportement de corrosion. En effet, le suivi de la corrosion généralisée (alliage isolé dans le mortier) par les différentes méthodes expérimentales (observations microscopiques – mesures gravimétriques – spectroscopie d'impédance

électrochimique) montre une passivation du métal à partir de 7 jours de corrosion dans les liants hydrauliques (pH suffisamment alcalin). La corrosion se présente sous forme d'une couche homogène se développant à l'interface entre le métal et le mortier d'enrobage. La nature exacte de ce film de surface n'a pas pu être clairement identifiée du fait de sa faible épaisseur. Cependant, une incorporation possible de l'élément Si dans la couche de Brucite peut être détectée à partir de l'analyse élémentaire MEB/EDS. La cinétique de corrosion déterminée est de l'ordre de 0,5 $\mu m.an^{-1}$(d'après la gravimétrie pour un temps de corrosion de 2 ans).

Le couplage galvanique avec le graphite, accélère la cinétique de corrosion de l'alliage dans les liants hydrauliques d'une façon significative. Une grande différence de comportement en corrosion est observée entre le mortier de laitier activé et les mortiers CEM I. Une faible corrosion est observée dans le mortier de laitier activé alors que la corrosion dans les mortiers CEM I montre un caractère plus agressif. Ceci est confirmé également par les différentes méthodes expérimentales. Les observations microscopiques le traduisent par une couche micrométrique homogène de produits de corrosion se développant à l'interface entre le métal et le mortier de laitier activé, contre une corrosion avec des attaques localisées à l'interface entre le métal et les mortiers CEM I. Ces zones d'attaques se manifestent par une profondeur de l'ordre des 100 µm avec des creusements du métal (dans le cas du ciment blanc) ou bien une structure en feuillets (dans le cas du ciment SR0). Des cavités sont également observées dans les mortiers traduisant la production d'hydrogène dans le matériau frais au niveau des points triple de contact Mg-1,2%M-graphite-mortier. Ces cavités, également présentes à l'aplomb de l'alliage Mg-1,2%Mn loin du contact avec la graphite, pourraient témoigner du phénomène de NDE. Les mesures de cinétique de corrosion, par gravimétrie et suivi électrochimiques, montrent des cinétiques de l'ordre de 10 fois plus importantes dans les CEM I. Ces données de cinétiques de corrosion indiquent une certaine stabilisation du système au bout d'un mois d'enrobage dans les CEM I, six mois dans le mortier de laitier activé à la soude.

Cette différence de comportement de corrosion galvanique entre les deux types de liants hydrauliques est attribuée à la résistance d'électrolyte beaucoup plus élevées dans le mortier de laitier activé à la soude. Cependant, les essais de caractérisation employés n'ont pas permis de déterminer l'origine de cette différence.

La nature des produits de corrosion formés a pu être déterminée. Les caractérisations quantitatives de l'EDS indiquent le développement d'une couche interne de Magnésie dans le mortier de laitier activé surmontée d'une couche externe de Bucite avec des traces de silicates. Dans les CEM I, les produits de corrosion sont essentiellement composés de Brucite. Le module de Young de ce produit de corrosion (dans le mortier SR0) est déterminé à l'aide des essais de nano-indentation.

Sur le plan de la modélisation, les résultats ont permis de déterminer un modèle d'évolution de la cinétique de corrosion. Celle-ci montre des valeurs très importantes à court terme (lorsque la quantité d'eau dans les matériaux est encore importante) puis une diminution au fur et à mesure jusqu'à atteindre un certain pallier passif à long terme (développement d'une couche de produits de corrosion protectrice).

IV.7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Agullo, J., Bataillon, C. & Michau, N., 2017. Preliminary electrochemical corrosion monitoring of iron mixture cement paste-bentonite. *Corrosion Engineering, Science and Technology.*

Birss, V., Xia, S., Yue, R. & Rateick, R. G., 2004. Characterization of oxide films formed on Mg-based WE43 alloy using AC/DC anodization in silicate solutions. *Journal of The Electrochemical Society,* 151(1), pp. B1-B10.

Blanchet, J., 1965. *Contibution à l'étude de la corrosion par piqures du magnésium,* Saclay: s.n.

Christensen, B. et al., 1994. Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials : measurement, interpretation and application. *Journal of the American Ceramic Society,* 77(11), pp. 2789-2804.

Dekoster, M., Buyle-Bodin, F., Maurel, O. & Delmas, Y., 2003. Modelling of the flexural behaviour of RC beams subjected to localised and uniform corrosion. *Engineering Structures,* 25(10), pp. 1333-1341.

Garboczi, E. J., 1990. permeability, diffusivity and microstructural parameters: A critical review. *Cement and Concrete Research,* Volume 20, pp. 591-601.

Ghali, E., Dietzel, W. & Kainer, K., 2004. General and localized corrosion of Magnesium alloys : A critical review. *Journal of materials engineering and performance,* Volume 13, pp. 7-23.

ISO8407, N., 2002. *Elimination des produits de corrosion sur les éprouvettes d'essai de corrosion.* s.l.:s.n.

Jia, J. X., Song, G. & Atrens, A., 2006. Influence of geometry on glavanic corrosion of AZ91D couples to steel. *Corrosion Science,* Volume 48, pp. 2133-2453.

Maciejak, O. & Aubert, P., 2007. *Mesure de dureté par nano-indentation,* s.l.: s.n.

McCarter, W.-J., Starrs, G. & Chrisp, T.-M., 2000. Electrical conductivity, diffusion, and permeability of Portland cement-based mortars. *Cement and Concrete Research,* Volume 30, pp. 1395-1400.

Millard, A. & L'Hostis, V., 2012. Modelling the effects of steel corrosion in concrete induced by carbon dioxide penetration. *European Journal of Environmental and Civil Engineering,* 16(3-4), pp. 375-391.

Oliver, W. & Pharr, G., 2004. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation. *Journal of Materials Research,* 19(1), pp. 3-20.

Orazem, M. E. & Tribollet, B., 2008. *Electrochemical impedance spectroscopy.* s.l.:Willey & Sons.

Rooses, A. L. D. C. D. F. F., 2013. Galvanic corrosion of Mg–Zr fuel cladding and steel immobilized in Portland cement and geopolymer at early ages. *Journal of Nuclear Materials,* 435(1-3), pp. 137-140.

Shi, Z. & Atrens, A., 2011. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion. *Corrosion Science,* Volume 53, pp. 226-246.

Shi, Z., Cao, F., Song, G. & A, A., 2014. Low apparent valence of Mg during corrosion. *Corrosion Science,* Volume 88, pp. 434-433.

Smart, N. & Blackwood, D., 1998. *An investigation of the effect of galvanic coupling on the corrosion of container and waste metals in cementitious environments.* Pays-Bas, s.n.

Song, G. & Atrens, A., 2003. Understanding magnesium corrosion - A framework for improved alloy performance. *Advanced Engineering Materials,* 5(12), pp. 837-858.

Song, S., Sohn, D., Jennings, H. M. & Mason, T. O., 2000. Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Journal of Materials Science,* Volume 35, pp. 249-257.

Stern, M. & Geary, A. L., 1957. Electrochemical polarization - I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the Electrochemical Society,* 104(1), pp. 56-63.

Thiery, M., 2005. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires - prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques,* France: s.n.

Wood, P., Smart, N. & Blackwood, D., 1998. *An investigation of the effect of galvanic coupling on the corrosion of metals in cementitious materials.* Netherlands, s.n.

CHAPITRE V

MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMO-CHEMO-MECANIQUE DE L'ENSEMBLE

Chapitre V. Modélisation du comportement thermo-chemo-mécanique de l'ensemble 189

V.1 Introduction 189

V.2 Présentation du modèle thermo-chemo-mécanique 190

V.2.1 Expression du tenseur de déformations 190

V.2.2 Choix du critère de fissuration et de la loi de comportement 191

V.3 Récapitulatif des résultats expérimentaux au service de la modélisation 192

V.3.1 Comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé 192

V.3.2 Evolution de la corrosion 193

V.4 Calculs à l'échelle Méso 194

V.4.1 Homogénéisation des propriétés thermiques et mécaniques 194

i. Homogénéisation des propriétés thermiques 195

ii. Homogénéisation des déformations différées 197

iii. Homogénéisation des propriétés mécaniques 199

iv. Essai expérimental de validation 201

V.4.2 Déformations moyennes de corrosion 202

V.5 Calculs à l'échelle Macro 203

V.5.1 Présentation du maillage et des conditions aux limites 204

V.5.2 Comportement thermochimique 205

i. Calculs sur mortier seul 205

ii. Effet d'incorporation du graphite 207

V.5.3 Effet mécanique de la restriction des déformations endogènes 208

i. Calculs sur mortier seul 209

ii. Effet d'incorporation du graphite 211

V.6 Bilan et conclusions 213

V.7 Références bibliographiques 215

CHAPITRE V. MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMO-CHEMO-MECANIQUE DE L'ENSEMBLE

V.1 INTRODUCTION

Une prédiction du comportement thermo-chemo-mécanique des colis de déchets en question est indispensable pour garantir leur durabilité et valider le choix de différents paramètres industriels (matrice d'enrobage à utiliser, volume de déchets à incorporer par colis...). L'objectif principal de cette étude est de développer les outils numériques nécessaires pour cette prédiction. Il s'agit donc de décrire l'évolution des différents mécanismes mis en jeu dans un colis de déchets et d'évaluer les risques de fissuration qui peuvent en découler.

L'approche numérique proposée s'intéresse à deux moteurs principaux de génération de contraintes dans la matrice d'enrobage :

- la restriction des déformations endogènes et thermiques : celle-ci provient du gradient thermique dans la matrice ainsi que de la rigidité des déchets à enrober (morceaux de graphite et d'alliage de magnésium) et des parois du conteneur (fabriqué en acier inox),
- le développement des produits de corrosion autour des inclusions métalliques (alliage de magnésium).

L'étude est conduite en considérant le mortier de laitier activé comme matrice d'enrobage. Les résultats expérimentaux des parties précédentes constituent une base de données importante. Ils ont permis d'identifier les modèles numériques pouvant décrire, d'une part, l'évolution des propriétés mécaniques et des déformations différées du liant, et d'autre part, celle de la couche de produits de corrosion. Ces résultats doivent être utilisés d'une façon appropriée pour pouvoir aboutir à une modélisation du comportement des colis de déchets. L'étude présentée dans ce chapitre s'intéresse au jeune âge jusqu'au moment où une certaine stabilité des déformations propres du liant hydraulique et de la corrosion sont atteintes. Il serait possible ensuite d'extrapoler pour étudier le comportement des colis à long terme.

La démarche numérique décrite dans ce chapitre permet de :

- calculer les **propriétés mécaniques et thermiques homogénéisées** de l'ensemble mortier-déchets,
- déterminer les **contraintes générées** dans le mortier de laitier activé suite à la **corrosion de l'alliage** Mg-1,2%Mn,
- étudier la **durabilité** des colis du jeune âge jusqu'à un an vis-à-vis de la restriction des déformations thermiques et différées de la matrice d'enrobage,
- évaluer la **sensibilité** des résultats au choix des **paramètres d'entrée**.

Ainsi, dans un premier temps, la structure du modèle thermo-chemo-mécanique choisi pour simuler le comportement des colis est présentée. Ensuite, l'alimentation de ce modèle, vis-à-vis du comportement du mortier seul, à partir des résultats expérimentaux des parties précédentes, est récapitulée. Finalement, les calculs effectués pour prendre en compte la présence des déchets, d'une part, et évaluer la sensibilité à la fissuration des colis, d'autre part, sont détaillés.

V.2 PRESENTATION DU MODELE THERMO-CHEMO-MECANIQUE

Deux échelles de calcul sont envisagées pour pouvoir mener des simulations numériques de la sensibilité à la fissuration de la structure étudiée :

- Echelle **Mésoscopique** : le comportement d'une inclusion isolée dans un volume de liant est considéré. A cette échelle, l'effet de la croissance des couches de produit de corrosion sur la matrice d'enrobage est évalué et les propriétés homogénéisées de l'ensemble matrice-déchets sont déterminées ;
- Echelle **Macroscopique** : le comportement du colis entier est étudié. Les propriétés homogénéisées calculées à l'échelle mésoscopique sont utilisées pour tenir compte de l'effet de la présence des déchets.

Dans ce qui suit, l'expression générale du tenseur de déformations considéré est rappelée puis détaillée ainsi que le critère de fissuration choisi pour le liant hydraulique.

V.2.1 Expression du tenseur de déformations

L'étude se limite aux conditions endogènes où les échanges hydriques entre le colis et son environnement ne sont pas possibles puisque les parois des conteneurs sont considérées étanches. Ainsi, les déformations totales $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$, en conditions endogènes, sont décomposées selon l'**Équation V.1** :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(t) = \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{e}}(t) + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{th}}(t) + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{re}}(t) + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{f}}(t) + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{corr}}(t) \qquad \textit{Équation V.1}$$

Avec
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{e}}(t)$ le tenseur des déformations élastiques
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{th}}(t)$ le tenseur des déformations thermiques
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{re}}(t)$ le tenseur des déformations de retrait endogène
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{f}}(t)$ le tenseur des déformations de fluage propre
- $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{corr}}(t)$ le tenseur des déformations induites par la corrosion.

Les déformations élastiques sont calculées par l'intermédiaire de la loi de Hooke comme suit :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\mathbf{e}}(t) = \frac{\dot{\boldsymbol{\sigma}}(t)}{E_s(t)}(1+\nu) - \frac{\nu}{E_s(t)}\, tr(\dot{\boldsymbol{\sigma}}(t))\mathbf{1} \qquad \textit{Équation V.2}$$

Avec
- $\sigma(t)$ la valeur des contraintes à l'instant *t* [MPa],
- $E_s(t)$ la valeur du module de Young statique [GPa] (déterminée à partir des modèles établis dans la partie III.3.3),
- ν le coefficient de Poisson [-],
- $\mathbf{1}$ le tenseur unité [-].

Pour calculer les déformations thermiques, l'équation de la chaleur est résolue au préalable dans la structure. Cette équation tient compte du caractère exothermique des réactions d'hydratation (terme source). Elle est rappelée par l'**Équation V.3** (en 1D) :

$$C\dot{T} = \nabla(\lambda \nabla T) + L\dot{\xi} \qquad \textit{Équation V.3}$$

Avec
- C la capacité calorifique volumique du liant [J.m^{-3}.K^{-1}]
- λ la conductivité thermique [W.m^{-1}.K^{-1}]
- L la chaleur latente d'hydratation [J.m^{-3}]
- ξ le degré d'avancement des réactions d'hydratation.

Les deux premiers paramètres ont été mesurés expérimentalement (partie III.2.3.i), les deux derniers calculés à partir des résultats de calorimétrie semi-adiabatique (Voir partie III.2.3.ii).

Une fois l'évolution de la température T calculée avec les bonnes conditions aux limites, la dérivée par rapport au temps des déformations thermiques $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\mathbf{th}}$ peut être déterminée suivant l'**Équation V.4** :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\mathbf{th}} = \alpha_T \dot{\mathbf{T}}\,\mathbf{1} \qquad \text{Équation V.4}$$

Avec α_T le coefficient de dilatation thermique du liant hydraulique [10.10^{-6} K^{-1}], supposé constant, indépendamment de la température et de l'âge du matériau.

Ensuite, les déformations différées du matériau, $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{re}}(t)$ et $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{f}}(t)$, sont déterminées à partir des résultats expérimentaux de la partie III.4.

A la fin, les déformations induites par la corrosion du métal au sein de la matrice, $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{corr}}(t)$, sont simulées par équivalence thermique comme indiqué dans la partie V.4.2, à partir des résultats expérimentaux du chapitre IV.

V.2.2 Choix du critère de fissuration et de la loi de comportement

Le modèle d'endommagement choisi pour cette étude est celui de Mazars (Mazars, 1986) (Briffaut, et al., 2011) modifié pour faire face au problème de sensibilité au maillage. Ce modèle propose d'introduire une variable d'endommagement D qui relie le tenseur de contraintes apparentes $\boldsymbol{\sigma}$ à celui des contraintes effectives réellement appliqué au matériau sain $\overline{\boldsymbol{\sigma}}$ par l'intermédiaire de l'**Équation V.5** :

$$\boldsymbol{\sigma} = (1 - D)\overline{\boldsymbol{\sigma}} \qquad \text{Équation V.5}$$

$$\dot{\overline{\boldsymbol{\sigma}}} = E_s\, \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\mathbf{e}}(t) \qquad \text{Équation V.6}$$

Cette variable d'endommagement est liée à la déformation élastique équivalente de tension $\hat{\varepsilon}$, donnée par l'**Équation V.7** par l'intermédiaire de l'**Équation V.8**, si la déformation équivalente excède un certain seuil de fissuration κ_0:

$$\hat{\varepsilon} = \sqrt{\langle \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{e}} \rangle_+ : \langle \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{e}} \rangle_+} \qquad \text{Équation V.7}$$

$$D = 1 - \frac{\kappa_0}{\hat{\varepsilon}}\left[(1 + A_t)e^{-B_t(\hat{\varepsilon} - \kappa_0)} - A_t e^{-2B_t(\hat{\varepsilon} - \kappa_0)}\right] \text{ si } \hat{\varepsilon} \geq \kappa_0 \qquad \text{Équation V.8}$$

$$\kappa_0 = \frac{f_t(t)}{E_s(t)} \qquad \text{Équation V.9}$$

Avec $f_t(t)$ [MPa] la résistance en traction du matériau évoluant suivant dans le temps (déterminée à partir des modèles établis dans la partie III.3.3).

A_t et B_t sont des paramètres du liant hydraulique contrôlant le comportement post-pic de la courbe contraintes-déplacements en traction. Une régularisation en énergie de fissuration est appliquée pour faire face au problème de localisation des contraintes qui induit une dépendance du maillage du comportement post-pic en traction (Pijaudier-Cabot & Bazant, 1987). Une longueur caractéristique l_c dépendant du type, de la dimension et de la forme de l'élément fini utilisé est ainsi introduite. En définissant une densité d'énergie de fissuration en traction g_{ft} dépendant de cette longueur, une quantité d'énergie dissipée indépendante du raffinement du

maillage et de la localisation de l'endommagement est assurée (Cervera & Chiumenti, 2006) (Rots, 1988). Ainsi, la densité de fissuration et le paramètre B_t peuvent être calculés ($A_t = 0$ pour un endommagement en traction – exponentielle décroissante) :

$$l_c = \alpha_l A^{1/2} \qquad \text{Équation V.10}$$

$$g_{ft} = \frac{G_{ft}}{l_c} \qquad \text{Équation V.11}$$

$$B_t = \frac{l_c f_t(t)}{G_{ft} - \frac{l_c \kappa_0 f_t(t)}{2}} \qquad \text{Équation V.12}$$

Avec α_l le coefficient dépendant des fonctions de forme des éléments finis (égale à 1 pour les éléments quadratiques),

A l'aire de l'élément fini [m²],

G_{ft} la densité d'énergie de fissuration du matériau [100 J.m^{-2} pour les matériaux standards].

V.3 RECAPITULATIF DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AU SERVICE DE LA MODELISATION

L'ensemble des paramètres thermiques et mécaniques utilisés dans les modèles de la partie V.2 est fourni par : les résultats expérimentaux pour décrire le comportement du mortier seul et l'évolution de la corrosion, et par homogénéisation éléments finis pour tenir compte de la présence des déchets dans le colis.

V.3.1 Comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé

La campagne expérimentale, détaillée dans le Chapitre III, a principalement permis d'identifier les modèles numériques adéquats à la description du développement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé à la soude.

Dans un premier lieu, il a été montré expérimentalement (simulation des essais de calorimétrie isotherme) que le modèle basé sur la fonction d'affinité chimique (Equation **III.2.5**) est convenable pour la prédiction du degré d'avancement des réactions d'hydratation à jeune âge (30 jours d'hydratation) et du dégagement de chaleur correspondant (voir partie **III.2.3.ii**).

Ensuite, la modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques a été étudiée (voir partie III.3.3.iv). Celle-ci montrant un avancement même à long terme (surtout pour le module de Young et la résistance en compression), leur modélisation moyennant l'approche basée sur le temps équivalent (voir Equations **III.3.3**, **III.3.4** et **III.3.5**) fût adéquate.

Les différents paramètres correspondant à ces modèles, déterminés expérimentalement, sont récapitulés dans le **Tableau V.1** :

Tableau V.1 : Tableau récapitulatif des paramètres thermo-chemo-mécaniques du mortier de laitier activé déterminés expérimentalement

Paramètre numérique	Méthode expérimentale	Valeur
Capacité calorifique C	Essai fil/plan chaud	457 J.kg^{-1}.K^{-1}
Conductivité thermique k		2,7 W.m^{-1}.K^{-1}
Fonction d'affinité chimique $A(\xi)$	Essais de calorimétrie semi-adiabatique et de calorimétrie isotherme	$(a + b\,\xi + c\,\xi^2 + d\,\xi^3 + e\,\xi^4 + f\xi^5 + g\,\xi^6)^{2,}$ Avec a = 15 ; b = 715 ; c = -5344,5 ; d = 16206 ; e = -24205 ; f =17613 et d = -4991
Chaleur latente d'hydratation L		120,75.10^6 J.m^{-3}
Temps de prise t_0	Essai Vicat	165 minutes
Coefficient de Poisson	-	0,2
$E_{s_{28}}$	Essai de compression uni-axiale	22,8 GPa
n_{E_s}		0,546
$f_{t_{28}}$	Essai de flexion trois points	3,01 MPa
n_{f_t}		0,808
$\varepsilon^{re}{}_{28}$	Suivi du retrait endogène	2,04.10^2 µm.m^{-1}
$n_{\varepsilon^{re}}$		4,4

V.3.2 Evolution de la corrosion

La campagne expérimentale du chapitre IV a permis d'identifier dans un premier temps la morphologie de la corrosion de l'alliage de magnésium dans le mortier de laitier activé. Cette corrosion se manifeste par la croissance d'une couche de produits de corrosion homogène à l'interface entre le métal et le mortier d'enrobage. Ceci est vrai aussi bien pour le comportement de corrosion généralisée (métal seul) que celui de corrosion galvanique au cas où un couplage électrique avec le graphite est présent (avec un rapport de surface important de 1 :10 respectivement) (voir partie IV.3.2.2). Cette observation est importante vis-à-vis du choix du modèle numérique.

De plus, le même chapitre a permis d'évaluer à l'aide de deux approches différentes les cinétiques de corrosion généralisée et galvanique de l'alliage (voir partie IV.4). D'une part les méthodes gravimétriques fournissent la borne supérieure correspondante à l'intégrale de toute perte de métal durant le temps de corrosion. D'autre part, les méthodes électrochimiques fournissent la borne inférieure correspondante aux calculs de la cinétique de corrosion à partir du suivi de courant de corrosion. Les résultats de cette partie montrent également une passivation rapide du métal dans le mortier de laitier activé dans le cas de la corrosion généralisée. Celle-ci n'est pas considérée dans les simulations numériques.

Finalement deux autres paramètres importants ont pu être identifiés : le coefficient d'expansion des produits de corrosion et leur module de Young. Le premier est déterminé à partir des données bibliographiques sur la nature des produits de corrosion expansifs identifiés suite aux

observations MEB couplées à l'EDS (voir partie IV.3.2.iii) Le deuxième mesuré par la technique de nano-indentation (voir IV.5.1.i).

Les différents paramètres ainsi identifiés sont récapitulés dans le **Tableau V.2** :

Tableau V.2 : Tableau récapitulatif des paramètres numériques correspondants à la modélisation de la corrosion de l'alliage de Magnésium dans le mortier de laitier activé

Paramètre numérique	Méthode expérimentale	Valeur
Cinétique de corrosion galvanique	Modèle Mesures gravimétriques	$e^{ma}(t) = e_{inf}^{ma}(1 - e^{\frac{-t}{\tau}})$ t étant le temps de corrosion
		e_{inf}^{ma}= 7 µm ; τ = 2,9 mois
Coefficient d'expansion	MEB/EDS	PBR ($Mg(OH)_2$) = 1,77
Module de Young des produits de corrosion	Nano-indentation	15,6 ± 2,7 GPa

V.4 CALCULS A L'ECHELLE MESO

Le travail numérique est effectué en utilisant le logiciel de calculs par éléments finis Cast3m développé au CEA. Le choix des pourcentages volumiques des déchets à immobiliser dans les colis simulés est effectué à titre indicatif et ne correspond pas nécessairement à celui qui sera choisi pour les colis réels. L'homogénéisation numérique est préférée à celle analytique étant donné qu'elle permet facilement de calculer des propriétés non linéaires et ne nécessite pas des développements mathématiques longs. De plus, des formes réalistes irrégulières peuvent être étudiées.

V.4.1 Homogénéisation des propriétés thermiques et mécaniques

La détermination des propriétés homogénéisées mortier-déchets est discutée dans un premier temps. Il s'agit de calculs thermiques et mécaniques effectués sur des maillages comportant un volume élémentaire qui représente une inclusion isolée dans une matrice. Trois formes d'inclusion sont testées pour regarder l'effet de ce paramètre sur les résultats obtenus : inclusion carrée, cylindrique (calculs effectués en contraintes planes) et sphérique (calculs effectués en axi-symétrie). Les dimensions de celles-ci sont calculées par rapport à la fraction volumique des déchets dans les colis comme le montre la **Figure V.1**. Du fait de la symétrie du problème, le comportement du quart de ces cellules est simulé.

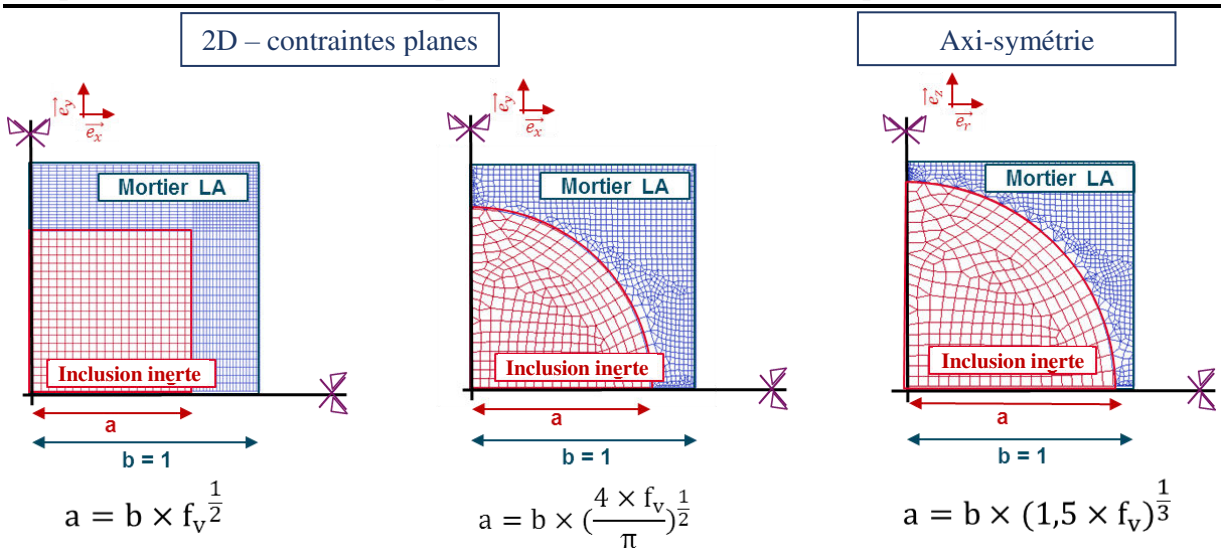


Figure V.1 : Différentes formes d'inclusions utilisées pour les calculs mésoscopique

Seuls les déchets de graphite sont considérés dans cette partie. Leurs propriétés mécaniques sont les suivantes : un module de Young dynamique de 8 GPa (mesuré par ondes ultrasons) et un coefficient de Poisson de 0,35 fourni par la fiche technique du matériau.

i. Homogénéisation des propriétés thermiques

Pour déterminer la conductivité thermique équivalente de l'ensemble, un gradient thermique unitaire est imposé à la cellule comme le montre la **Figure V.2**. Les calculs thermiques correspondants permettent de remonter au flux thermique moyen selon la direction du gradient de température. Ceci permet de déterminer la conductivité thermique moyenne de la cellule d'homogénéisation (mortier + déchet) à l'aide de l'équation de Fourrier:

$$\varphi_{moy} = -\lambda_{hom} \times \nabla T \qquad \text{Équation V.13}$$

Avec φ_{moy} le flux thermique moyen suivant la direction verticale [W.m^{-2}],

∇T le gradient de température imposé suivant la direction verticale [K.m^{-1}],

λ_{hom} la conductivité thermique équivalente calculée [W.m^{-1}.K^{-1}].

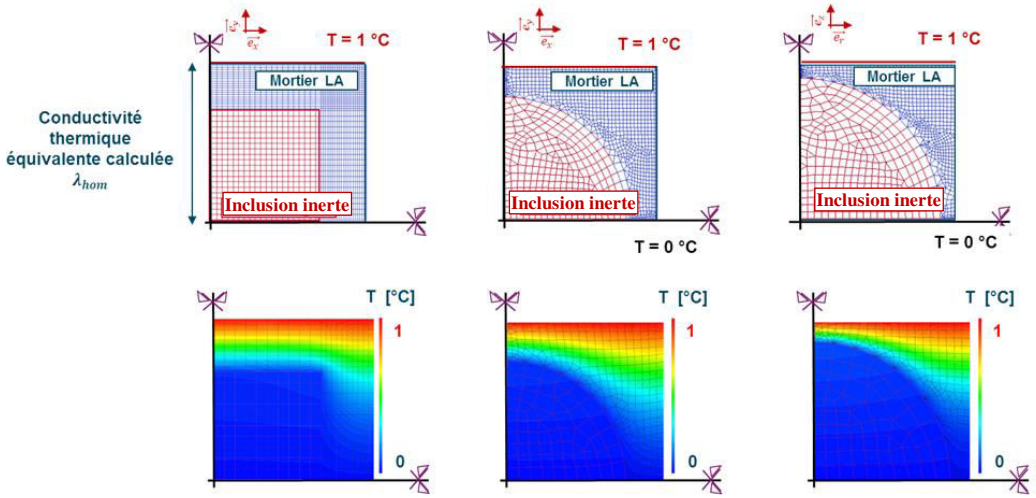


Figure V.2 : Schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul de la conductivité thermique homogénéisée mortier-graphite (inclusion carrée) et champs de température résultant calculé

Les résultats de la **Figure V.2** montrent une dépendance de la forme d'inclusion choisie. En effet, la valeur de conductivité thermique la moins élevée est calculée dans le cas d'une inclusion de forme cylindrique (6,90 $W.m^{-1}.K^{-1}$), la plus élevée dans le cas d'une inclusion sphérique (7,98 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et une valeur moyenne pour l'inclusion carrée (7,13 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Cette différence est notable du fait de la différence marquée entre les propriétés du mortier et du graphite. Pour valider les calculs, une comparaison par rapport au modèle analytique de Mori-Tanaka est effectuée moyennant l'équation suivante (Benveniste, 1986) :

$$\lambda_{hom}^{MT} = \lambda_m \times \frac{1 + 2 \times f_{vi} \times (\frac{\lambda_i}{\lambda_m} - 1)/(2 + \frac{\lambda_i}{\lambda_m})}{1 - f_{vi} \times (\frac{\lambda_i}{\lambda_m} - 1)/(2 + \frac{\lambda_i}{\lambda_m})} \qquad \textit{Équation V.14}$$

Avec λ_m la conductivité thermique du mortier [2,7 $W.m^{-1}.K^{-1}$],

λ_i la conductivité thermique du graphite [150 $W.m^{-1}.K^{-1}$],

λ_{hom}^{MT} la conductivité thermique homogénéisée calculée selon le modèle de Mori-Tanaka [$W.m^{-1}.K^{-1}$],

f_{vi} la fraction volumique de l'inclusion (graphite) [-].

Ce modèle analytique est déterminé dans le cas d'inclusions sphériques. Il indique une valeur de 8,964 $W.m^{-1}.K^{-1}$ qui est très proche de celle calculée par éléments finis pour la même forme géométrique de l'inclusion de graphite. L'approche d'homogénéisation est ainsi validée.

Pour déterminer le coefficient de dilatation thermique équivalent de l'ensemble, un gradient de température est imposé. Les déformations thermiques générées sont ainsi calculées par éléments finis pour pouvoir remonter à cette propriété moyenne en utilisant l'**Équation V.4**. Les résultats illustrés dans la **Figure V.3** dépendent des propriétés mécaniques (et donc de l'avancement des réactions d'hydratation) de la matrice d'enrobage dont les évolutions ont été déterminées expérimentalement. Une évolution en fonction de l'âge du mortier est donc observée. L'influence de la forme géométrique de l'inclusion est faible. Une valeur de l'ordre de $7{,}86.10^{-6}$/°C est calculée pour les inclusions de forme carrée et cylindrique à long terme contre une valeur de $7{,}03.10^{-6}$/°C pour la forme sphérique. Cette valeur est comprise entre celle du graphite ($3{,}5.10^{-6}$/°C) et celle du mortier (10.10^{-6}/°C).

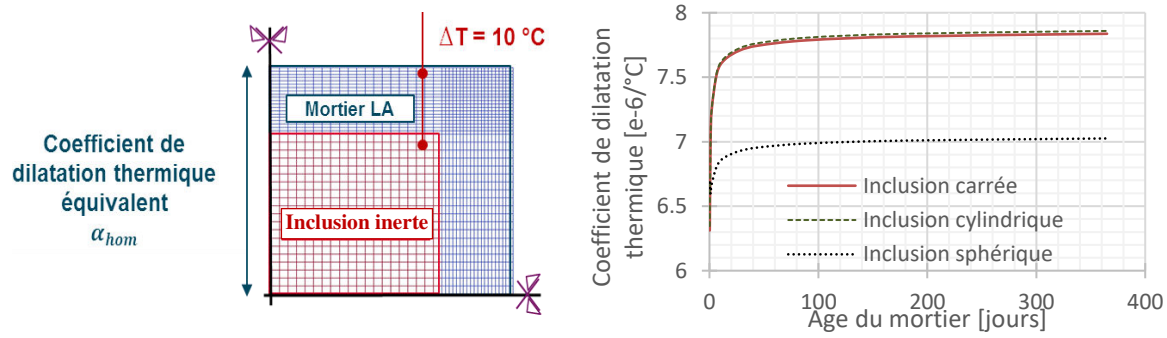


Figure V.3 : schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul du coefficient de dilatation thermique homogénéisé mortier-graphite (inclusion carrée) et les évolutions obtenues de ce paramètre en fonction de la forme d'inclusion choisie

ii. Homogénéisation des déformations différées

Pour pouvoir évaluer l'effet de la restriction des déformations différées du liant du fait de la présence des inclusions inertes enrobées, le schéma d'homogénéisation de la **Figure V.4** est utilisé. Les déformations différées de retrait endogène sont simulées par équivalence thermique selon le modèle déterminé expérimentalement. Le degré de restriction dépend des propriétés mécaniques du mortier. Celles-ci suivent également le modèle établi expérimentalement. L'effet de la forme d'inclusion est minime comme le montre les résultats de la même figure. Les résultats obtenus avec des inclusions carrés et cylindriques se coïncident, une divergence de l'ordre de 20% à long terme est observée en considérant une inclusion sphérique.

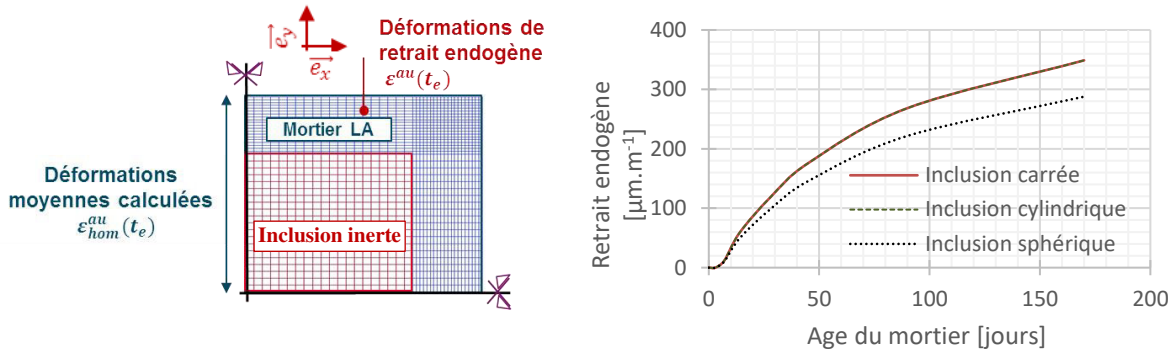


Figure V.4 : schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul des déformations de retrait endogène homogénéisées mortier-graphite (inclusion carrée) et les évolutions obtenues en fonction de la forme d'inclusion choisie

La moyenne des déformations obtenues avec les trois formes géométriques est simulée à l'aide du modèle temps équivalent, utilisé pour reproduire le développement des déformations différées du mortier de laitier activé. Le modèle obtenu est comparé dans la **Figure V.5** à celui des déformations de retrait non restreintes et aux modèles série/parallèle de Hill (Hill, 1963). Ces modèles simplistes concernent les matériaux bi-phasiques et présentent les bornes inférieures et supérieures d'homogénéisation. Ils sont dérivés en vitesse en considérant une déformation homogène en tout point (parallèle) puis une contrainte homogène (série). On obtient ainsi les expressions suivantes :

Modèle parallèle
$$\frac{\dot{\varepsilon}^{re}_{hom}(t_e)}{\dot{\varepsilon}^{re}(t_e)} = \frac{E_s(t_e) f_{vm}}{E_i f_{vi}} \qquad \text{Équation V.15}$$

Modèle série
$$\frac{\dot{\varepsilon}^{re}_{hom}(t_e)}{\dot{\varepsilon}^{re}(t_e)} = f_{vm} \qquad \text{Équation V.16}$$

Avec $\dot{\varepsilon}^{re}_{hom}(t_e)$ les déformations de retrait de l'ensemble [µm.m^{-1}],
f_{vm} la fraction volumique du mortier [-],
E_i le module de Young de l'inclusion [GPa].

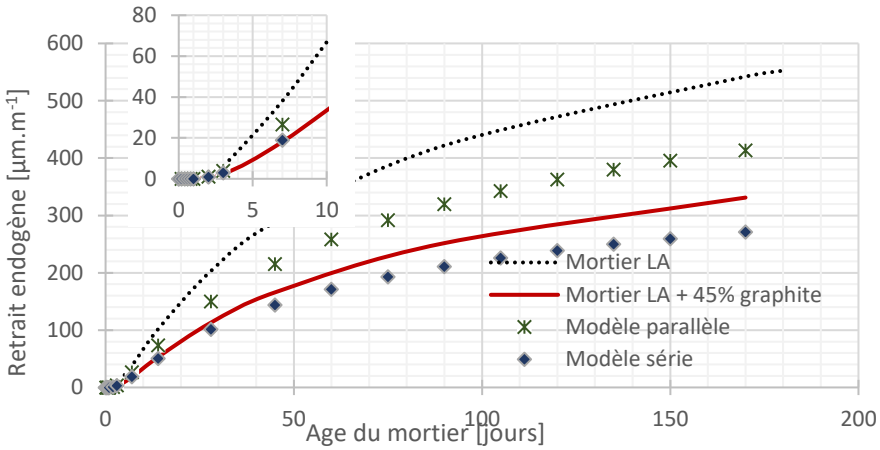


Figure V.5 : Comparaison des résultats du calcul éléments finis d'homogénéisation aux déformations de retrait endogène du mortier seul et celles restreintes par le graphite déterminées par les modèles série et parallèle

Les résultats de la **Figure V.5** traduisent une restriction de l'ordre de 60% à l'âge de 3 jours. Cette restriction diminue au fur et à mesure de la maturation du mortier et donc de l'augmentation de son module de Young jusqu'à atteindre une valeur de 40% à long terme. Cette méthode d'homogénéisation présente un avantage important (par rapport à un modèle d'homogénéisation analytique) : le calcul simultané des contraintes générées dans le mortier suite à la restriction des déformations de retrait endogène. **La Figure V.6** montre que les valeurs moyennes des contraintes générées dans le mortier de laitier activé restent faibles au cours du temps (inférieures à la résistance mécanique en traction) et par la suite le risque de fissuration est faible. Les valeurs des contraintes principales sont plus élevées mais ceci est relié à la concentration de contraintes dépendante du maillage et de la forme d'inclusions utilisés. A noter aussi que ces calculs ne prennent pas en compte le fluage du liant hydraulique et la relaxation de contraintes résultante et sont donc sécuritaires.

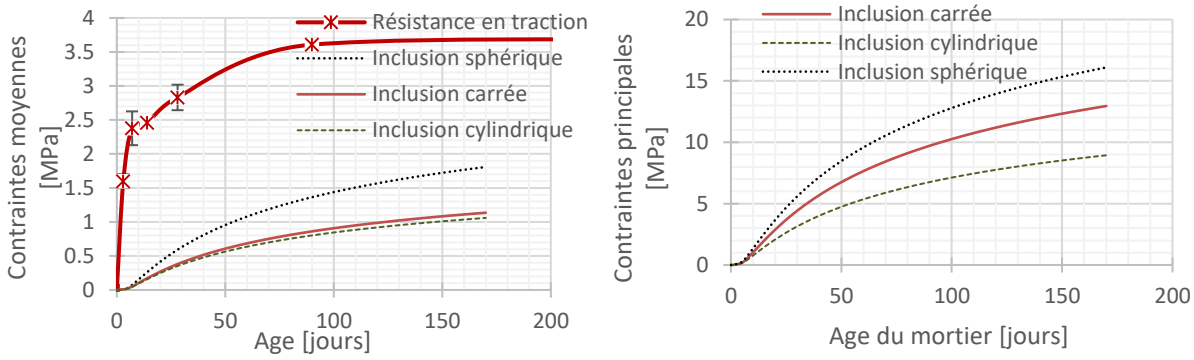


Figure V.6 : Evolution des contraintes moyennes et de la valeur maximale des contraintes principales dans le mortier de laitier activé suite à la restriction du retrait endogène par le graphite – effet de la forme des inclusions

L'effet de la forme des inclusions sur la concentration des contraintes dans le mortier est montré dans les figures en Annexe 9 (champs de contraintes verticales et équivalentes de Von-Mises à l'âge de 170 jours).

iii. Homogénéisation des propriétés mécaniques

Le module de Young de l'ensemble ainsi que sa résistance en traction sont calculés dans cette partie. La réponse du maillage à un chargement en déplacement imposé uni-axial est étudiée.

Les évolutions du module de Young calculées en élastique en utilisant les trois formes géométriques différentes sont récapitulées dans la **Figure V.7**.

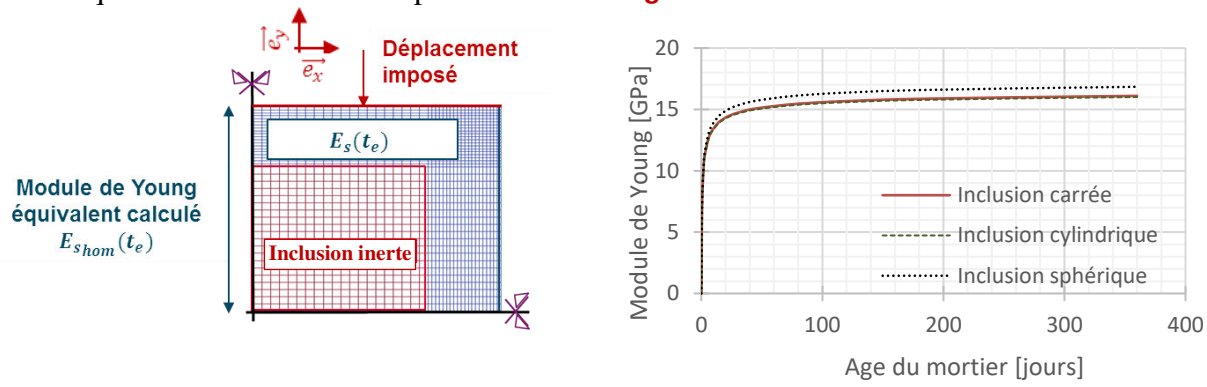


Figure V.7 : Schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul du module de Young homogénéisé mortier-graphite (inclusion carrée) et les évolutions obtenues en fonction de la forme d'inclusion choisie

Les résultats montrent une faible dépendance des résultats de ce paramètre. La moyenne des déformations obtenues est simulée à l'aide du modèle temps équivalent, utilisé pour reproduire le développement des propriétés mécaniques du mortier de laitier activé. Le modèle obtenu est comparé aux calculs d'homogénéisation analytiques avec le schéma de Mori-Tanaka (Smilauer & Bittnar, 2006) représenté par l'équation suivante :

$$k_{hom} = k_m + \frac{f_{vi} \times (k_i - k_m) \times (3k_m + 4\mu_m)}{3k_m + 4\mu_m + 3(1 - f_{vi}) \times (k_i - k_m)} \qquad \text{Équation V.17}$$

$$\mu_{hom} = \mu_m + \frac{5f_{vi} \times \mu_i \times (\mu_i - \mu_m) \times (3k_m + 4\mu_m)}{5\mu_m \times (3k_m + 4\mu_m) + 6 \times (1 - f_{vi}) \times (\mu_i - \mu_m) \times (k_m + 2\mu_m)} \qquad \text{Équation V.18}$$

Avec k et μ les coefficients de Lamé des phases correspondantes.

En rappelant que les relations entre les paramètres de compressibilité d'un part et le module de Young k_{hom} et le coefficient de poisson ν_{hom} d'autre part sont données par :

$$k_{hom} = \frac{\mu_{hom}(2\mu_{hom} + 3k_{hom})}{\mu_{hom} + k_{hom}} \qquad \text{Équation V.19}$$

$$\nu_{hom} = \frac{k_{hom}}{2(\mu_{hom} + k_{hom})} \qquad \text{Équation V.20}$$

La Figure V.8 illustre les évolutions en fonction du temps équivalent du module de Young statique du mortier de laitier activé ainsi que celui de l'ensemble mortier-graphite déterminé par le schéma d'homogénéisation éléments finis et celui de Mori-Tanaka. Le graphite étant moins rigide que le mortier (même à très jeune âge), son incorporation induit une diminution de la rigidité de l'ensemble. Celle-ci est de l'ordre de 5% à 2jours, 30% à 7 jours et 38% à long terme.

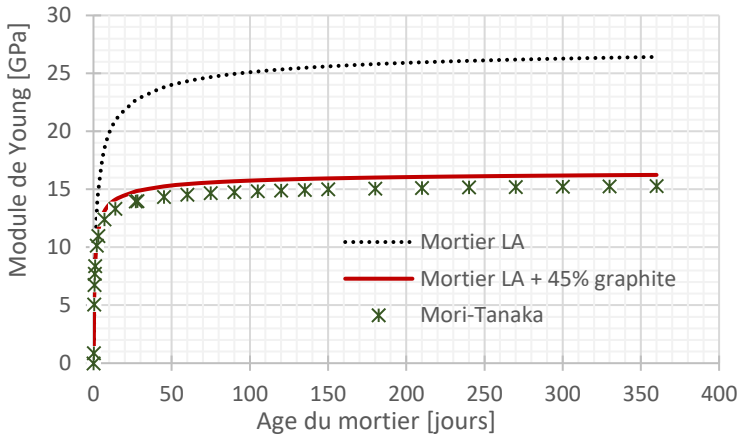


Figure V.8 : Comparaison des résultats du calcul éléments finis d'homogénéisation à l'évolution du module de Young du mortier seul et celle prenant compte de la présence du graphite selon le modèle de Mori-Tanaka

Un chargement de traction vertical est imposé sur la cellule d'homogénéisation. La durée du chargement est d'une seconde (les effets visqueux n'étant pas pris en compte, il n'y a pas d'effet du temps sur les résultats), la valeur maximale atteinte en terme de déformation est de 0,4 $mm.m^{-1}$. Les inclusions sont supposées élastiques alors que le modèle de Mazars détaillé dans la partie V.2.2 est utilisé pour décrire le comportement du mortier de laitier activé. Les courbes contraintes/déformations moyennes résultantes sont utilisées pour déterminer la résistance en traction de l'ensemble. Les résultats récapitulés dans la **Figure V.9** montrent que la forme géométrique de l'inclusion n'a pas d'effet sur la résistance mécanique de l'ensemble.

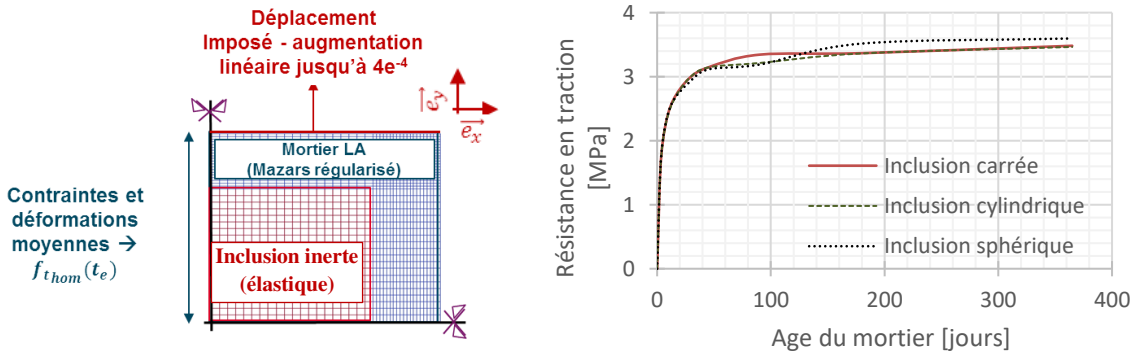
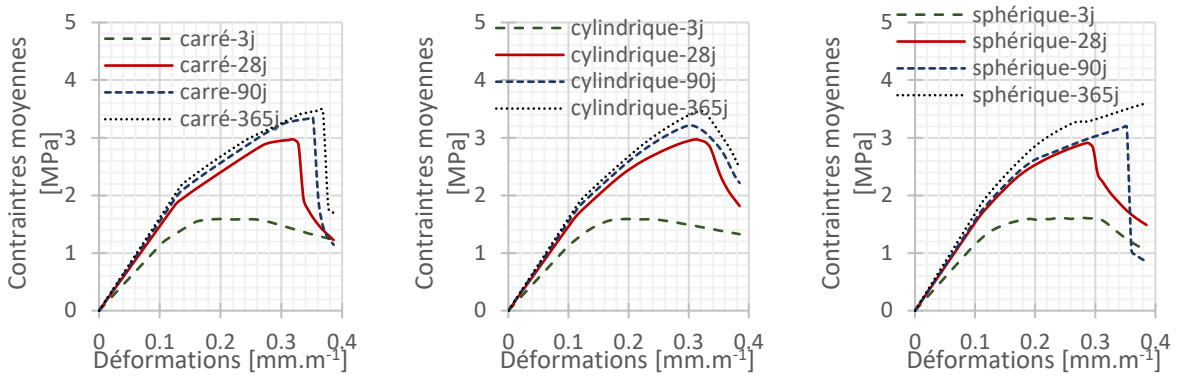


Figure V.9 : Schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul de la résistance en traction homogénéisée mortier-graphite (inclusion carrée) et les évolutions obtenues en fonction de la forme d'inclusion choisie

Cependant, l'effet de celle-ci réside dans le comportement post-pic calculé et la concentration des contraintes. Ceci est illustré dans les courbes contraintes-déformations moyennes verticales de la **Figure V.10** et dans les cartes d'endommagement correspondantes qui figurent en Annexe 9.



(a) (b) (c)

Figure V.10 : Courbes contraintes-déformations dans la direction verticale calculées pour les trois formes géométriques d'inclusion étudiées

A son tour, cette évolution est décrite en fonction du temps équivalent. Le modèle déterminé est comparé à celui du mortier de laitier activé seul dans la **Figure V.11** : l'effet de la présence de graphite (de faible module de Young) est donc minime sur la résistance en traction de l'ensemble. Une amélioration de celle-ci de 30% est calculée à 3 jours lorsque les résistances du liant hydraulique sont encore faibles puis une faible réduction qui atteint un maximum de 5 % au bout d'un an.

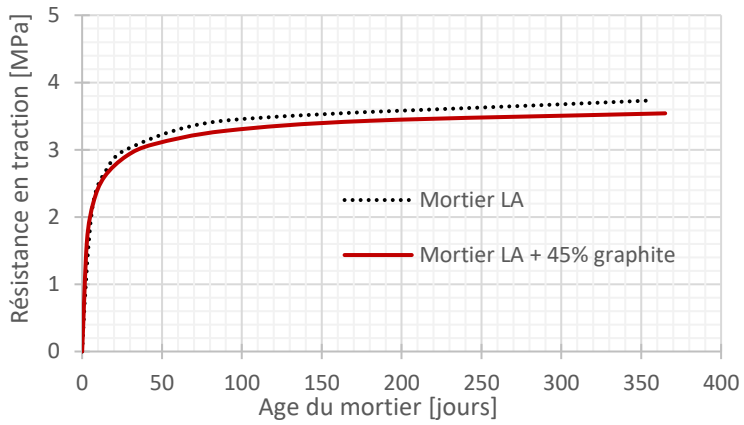


Figure V.11 : Comparaison des modèles temps équivalent d'évolution de la résistance en traction du mortier de laitier activé et de l'ensemble mortier-graphite déterminée par homogénéisation éléments finis

iv. Essai expérimental de validation

Dans le but de valider les calculs d'homogénéisation effectués en mécanique, des essais expérimentaux sur des éprouvettes de laitier activé contenant 45% volumique de graphite ont été fabriquées. Trois éprouvettes cylindriques 11x22 cm sont utilisées pour déterminer le module de Young statique de l'ensemble à l'âge de 28 jours (voir protocole expérimentale dans la partie III.3.2.iii). Les inclusions de graphite sont saturées en eau avant la fabrication des éprouvettes pour éviter toute absorption de l'eau de gâchage et modification significative de la cinétique d'hydratation du liant hydraulique. Des mesures ultrasons sur la hauteur des éprouvettes ont permis de valider leur homogénéité et l'absence d'une ségrégation importante.

Les photos des éprouvettes après gâchage, avant surfaçage et après essai de compression sont illustrées dans la figure suivante :

Figure V.12 : photos des éprouvettes de mortier de laitier activé avec 45% volumique de graphite utilisées pour mesurer le module de Young statique à 28 jours (compression uni-axiale avec extensomètre) – essai jusqu'à rupture

Une résistance en compression de 11,31 ± 0,13 MPa est déterminée pour l'ensemble et un module de Young de 10,89 ± 0,56 MPa. Ces valeurs présentent une réduction de 30% pour la résistance en compression et de 50% pour le module de Young statique par rapport au mortier de laitier activé au même âge. La valeur de module de Young mesurée est proche de celle déterminée par la méthode d'homogénéisation par éléments finis (13,9 GPa – 20% d'écart).

V.4.2 Déformations moyennes de corrosion

Le cas le plus critique de la corrosion de l'alliage de magnésium dans le laitier activé est considéré dans cette partie. La vitesse de corrosion adoptée est celle qui est déterminée à partir des essais de mesures gravimétriques (partie IV.4.2.1). Pour simuler la corrosion de l'alliage de magnésium, une dilatation par équivalence thermique d'un élément joint à l'interface métal mortier est utilisée. Cet élément a une épaisseur de 7 µm (correspondant à la perte de métal à l'infini renseignée dans le **Tableau V.2**) et se dilatant par équivalence thermique selon le coefficient de dilatation (Pilling-Bedworth ratio) de la brucite de 1,77 (produit de corrosion identifié par MEB/EDS). Cette dilatation vient simuler la croissance des produits de corrosion ayant un coefficient de Poisson de 0,25 et un module de Young de 15,6 GPa (déterminé à partir des essais de nano-indentation **Tableau V.2**).

Une concentration de contraintes importante est calculée à l'interface entre les produits de corrosion et le mortier d'enrobage mais ceci à proximité de cette zone comme le montre la **Figure V.13.**

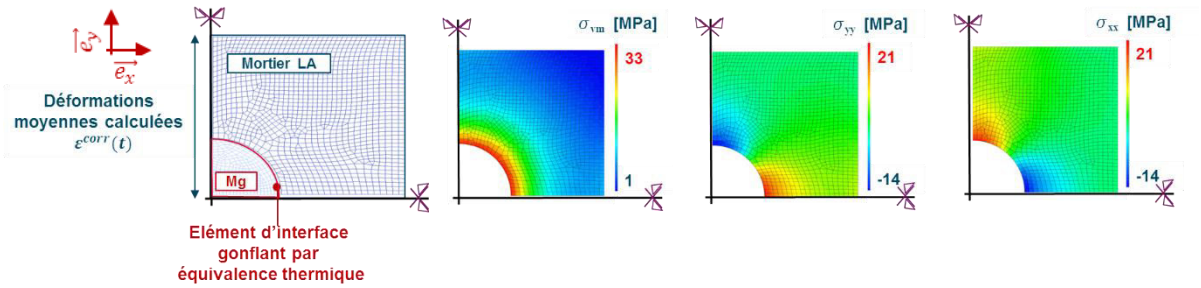


Figure V.13 : Schéma représentatif du maillage utilisé et des conditions aux limites appliquées pour le calcul de l'effet de la croissance des produits de corrosion de l'alliage Mg-1,2% Mn sur le mortier de laitier activé et cartes de contraintes résultantes du développement des produits de corrosion à 1 an

Une contrainte de traction moyenne de 1,72 MPa est calculée dans le mortier de laitier activé. Cette valeur est de l'ordre de la moitié de la résistance en traction du mortier d'enrobage à l'âge correspondant (3,7 MPa). Le risque de fissuration résultant est donc minime. Une déformation moyenne de 225 µm.m^{-1} est déterminée pour l'ensemble. Les contraintes calculées dans le mortier restent faibles même si le fluage n'est pas pris en compte.

L'influence des paramètres d'entrée utilisés pour les simulations de corrosion est étudiée en prenant les bornes inférieures et supérieures expérimentales de la perte de métal obtenue par gravimétrie et du module de Young déterminé par nano-indentation. Aussi, l'effet de la valeur du coefficient d'expansion des produits de corrosion est étudié. Le **Tableau V.3** récapitule les plages de variation des différents paramètres testés, la **Figure V.14** montre l'effet de ces paramètres sur la contrainte moyenne induite par la corrosion de l'alliage de magnésium dans le mortier de laitier activé pendant un an. (le point entouré de chaque graphique correspond au cas d'étude avec les valeurs moyennes de ces paramètres).

Tableau V.3 : tableau récapitulatif des paramètres testés pour simuler l'effet mécanique de la corrosion de l'alliage de magnésium à un an

Paramètre étudié	Valeur moyenne	Borne inférieure	Borne supérieure
Perte de métal à 1 an	7 µm	2 µm	12 µm
Module de Young	15,6 GPa	12,9 GPa	18,3 GPa / 20 GPa
Coefficient d'expansion	1,77	1,1	2

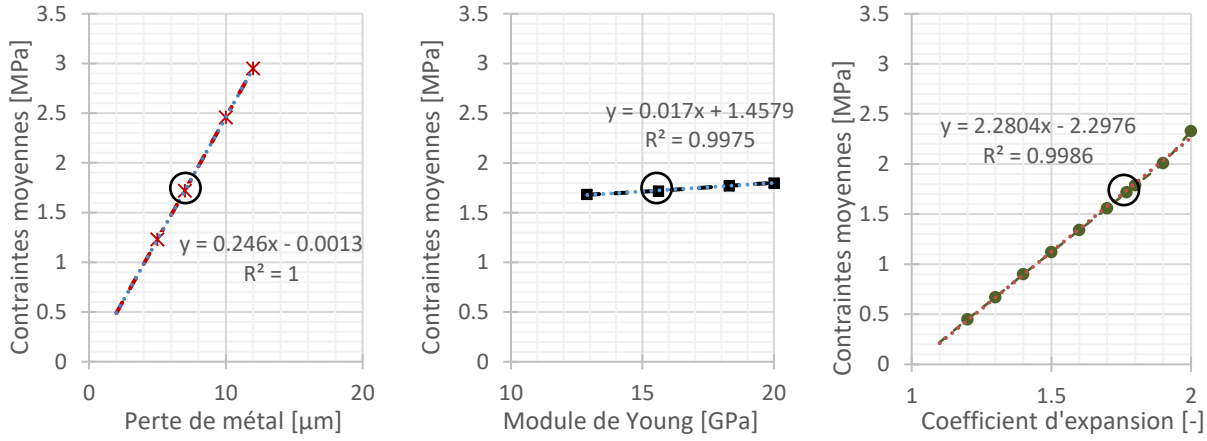


Figure V.14 : Variation de la contrainte moyenne induite par la corrosion de l'alliage de magnésium dans le mortier de laitier activé suivant les paramètres d'entrée du modèle

Les résultats traduisent une dépendance linéaire de la contrainte moyenne dans le mortier d'enrobage aux paramètres étudiés. L'effet le plus important correspond à la valeur du coefficient d'expansion des produits de corrosion (facteur de 2), vient ensuite la perte de métal (facteur de 0,25) puis tout à la fin le module de Young des produits (0,02).

Cette méthode peut être adaptée en simulant le développement progressif de la couche de produits de corrosion simultanément avec la perte de métal sain.

V.5 CALCULS A L'ECHELLE MACRO

Le travail numérique est effectué en utilisant le logiciel de calculs par éléments finis Cast3m développé au CEA. Les dimensions et le matériau du conteneur sont représentatifs des colis

généralement fabriqués mais ne correspondent pas parfaitement au colis définitif. Le choix des pourcentages volumiques des déchets à immobiliser dans les colis simulés est effectué à titre indicatif et ne correspond pas nécessairement à celui qui sera choisi pour les colis réels.

A cette échelle de calcul, deux cas différents sont considérés : le cas ultime correspondant à un colis formé du mortier de laitier activé seul et celui fabriqué avec 45% volumique de graphite. Le premier cas présente un échauffement plus important accompagnant les réactions d'hydratation à court terme (tout le volume est formé de liant) et de plus grandes déformations différées (tout le volume est formé du liant + absence des restrictions par les inclusions inertes). Par la suite, cette configuration constitue un cas critique vis-à-vis de la restriction des déformations propre du colis (suite au gradient thermique interne et à la rigidité des parois du fût). Le deuxième cas, se rapproche des conditions industrielles puisque la majorité des déchets considérés est constituée du graphite. Une petite partie est constituée d'alliages de magnésium mais l'effet de son incorporation peut être considéré dans un deuxième temps, surtout que les calculs à l'échelle mésoscopique ont montré que la corrosion n'a pas un effet important sur le développement des contraintes internes.

V.5.1 Présentation du maillage et des conditions aux limites

Le maillage et les conditions aux limites de type mécanique et thermique sont illustrés dans la **Figure V.15.**

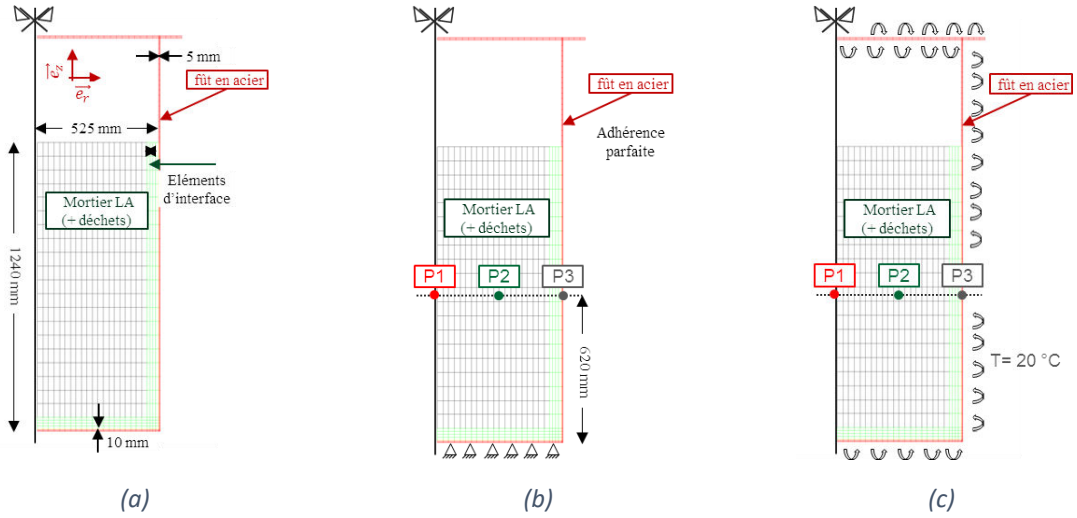


Figure V.15 : Dimensions (a), conditions aux limites mécaniques (b) et thermiques (c) et points d'analyse utilisés pour les simulations numériques effectuées à l'échelle macroscopique

La structure massive étudiée, est composée d'un colis de mortier (incorporant ou non des morceaux de graphite) gâché dans un fût en acier inox de 5 mm d'épaisseur (10 mm au fond). L'ensemble est simplement appuyé sur le sol d'assise. La symétrie du problème (chargement et conditions aux limites) permet d'effectuer les calculs en axi-symétrie (par rapport à l'axe central du colis. Des éléments quadratiques sont utilisés pour le calcul aux éléments finis. Trois points d'analyse sont choisis pour présenter les résultats du calcul : un point au centre du colis (P1) présentant l'échauffement maximal au sein de la structure, un point à l'interface mortier-fût en acier (P3) présentant l'état de contraintes le plus critique et un point intermédiaire (P2) entre ces deux derniers. Cependant les grandeurs mécaniques calculées au point P3 sont à

analyser avec précaution. En effet, ce point appartient à la fois au mortier et au fût en acier. Les champs de contraintes étant déterminés au niveau des points de Gauss, les valeurs au point du maillage sont calculées par interpolation.

Les échanges thermiques entre le colis et l'extérieur se font par l'intermédiaire des parois du fût. A côté de l'échange par conduction, un flux de chaleur tenant compte de la convection thermique et du rayonnement après linéarisation est imposé à la surface extérieure du conteneur de la façon suivante:

$$\varphi = \varphi_{conv} + \varphi_{ray} = (h_{conv} + h_{ray}) \times (T_s - T_{ext}) = h_{eq} \times (T_s - T_{ext}) \qquad \text{Équation V.21}$$

Avec φ le flux total imposé [W.m^{-2}],

φ_{conv} et φ_{ray} les flux imposés par la convection naturelle et le rayonnement respectivement [W.m^{-2}],

h_{conv} le coefficient d'échange thermique par convection [5 W.m^{-2}.K^{-1}]

h_{ray} le coefficient d'échange thermique par rayonnement (Hilaire, 2014) [5 W.m^{-2}.K^{-1}]

Ts et *Text* la température de la surface d'échange et la température extérieure respectivement [K]

V.5.2 Comportement thermochimique

Le **Tableau V.4** récapitule les propriétés thermiques utilisées dans le calcul thermochimique.

Tableau V.4 : Tableau récapitulatif des propriétés thermiques et physiques du mortier de laitier activé, du graphite et de l'ensemble mortier LA – 45% graphite

Matériau	Conductivité thermique [W.m^{-1}.K^{-1}]	Capacité calorifique [J.kg^{-1}.K^{-1}]	Chaleur latente [J.m^{-3}]	Masse volumique [kg.m^{-3}]
Mortier LA	2,7	457	105.10^{6}	2182
Graphite Gr	150	720	0	1700
LA + 45% Gr	7,13	559,4	64,1.10^{6}	1965

La sensibilité du calcul à quelques-uns de ces paramètres est par la suite étudiée : la conductivité thermique homogénéisée (légèrement dépendante de la forme géométrique de l'inclusion) – la chaleur latente du mortier de laitier activé (augmentation de 15% pour bien reproduire les essais de calorimétrie isotherme) et sa capacité calorifique (valeur calculée par la loi des mélanges).

i. Calculs sur mortier seul

Les évolutions de température et du degré d'hydratation calculées avec le modèle décrit dans la partie V.2.1 et les paramètres thermochimiques principaux, récapitulés dans la partie V.3.1, sont représentées dans les figures suivantes :

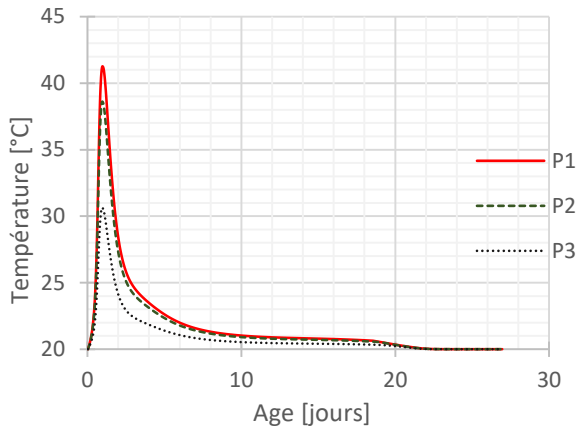


Figure V.16 : Evolution de la température dans le colis du mortier LA

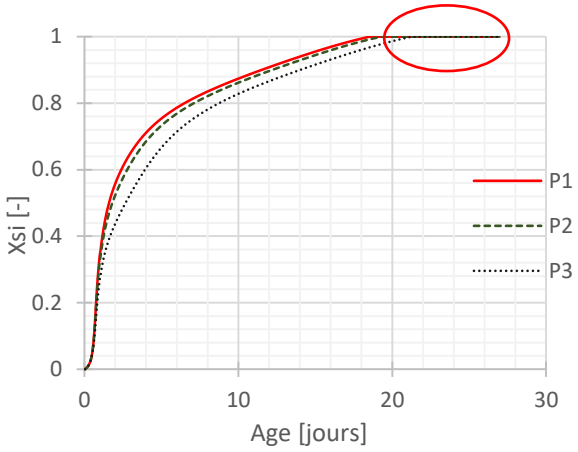


Figure V.17 : Evolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation dans le colis

Ces résultats montrent une augmentation maximale de température de l'ordre de 21,3 °C au centre du colis suite au caractère exothermique des réactions d'hydratation. Cette valeur diminue tout en s'éloignant du centre de la structure. Le gradient thermique reste également faible entre les points au centre et à l'interface (10,7 °C). Cette différence d'évolution thermique entraîne une différence du degré d'avancement des réactions d'hydratation aux différents points, ces réactions étant thermo-activées. Une cinétique d'hydratation plus importante au centre qu'en surface est ainsi observée. Cependant les limites du modèle d'avancement utilisé (avancement de degré d'hydratation décrit par le modèle d'affinité chimique) sont traduites par le plafonnement du degré d'avancement à sa valeur maximale au bout de 20 jours d'hydratation.

Les résultats de l'étude de la sensibilité aux paramètres d'entrée thermochimiques sont comparés dans le **Tableau V.5**, la **Figure V.18** et la **Figure V.19**. Les températures maximales sont obtenues en utilisant la capacité calorifique la plus faible (celle qui déterminée expérimentalement) et la chaleur latente la plus élevée (déterminée par calorimétrie semi-adiabatique et corrigée par rapport aux résultats de µcalorimétrie isotherme). De plus, l'effet d'accumulation de chaleur plus importante dans le cas d'un matériau ayant une capacité calorifique plus élevée est bien reflété par le refroidissement plus rapide obtenu dans les cas d'étude 1 et 2.

Tableau V.5 : Températures maximales calculées aux points d'analyse dans la structure en fonction des valeurs de chaleur latente et de capacité calorifique utilisées

Cas d'étude	Chaleur latente [J.m^{-3}]	Capacité calorifique [J.kg^{-1}.K^{-1}]	Tmax P1 [°C]	Tmax P2 [°C]	Tmax P3 [°C]
1	105.10^{6}	457	41,3	38,6	30,6
2	1,15 x 105.10^{6}	457	47,1	43,6	33,4
3	105.10^{6}	1236	30,5	29,2	25,4
4	1,15 x 105.10^{6}	1236	32,5	31 ,0	26,4

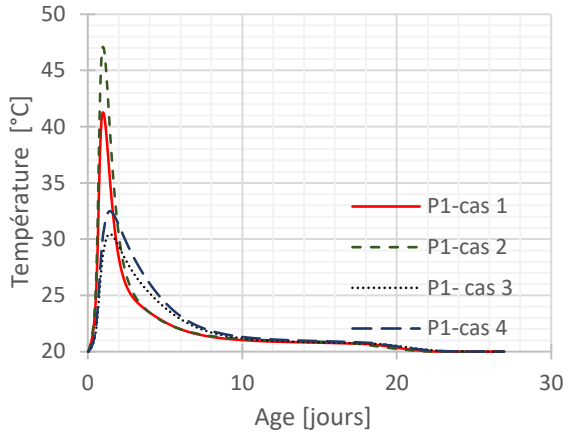


Figure V.18 : Evolution de la température au centre du colis en fonction du cas d'étude

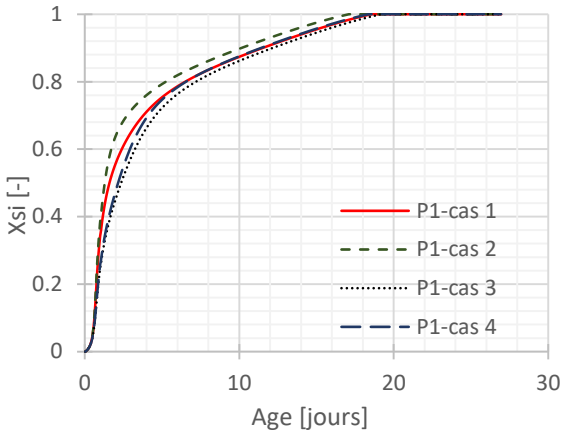


Figure V.19 : Evolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation au centre du colis en fonction du cas d'étude

ii. Effet d'incorporation du graphite

Les évolutions correspondantes de la température et du degré d'hydratation (homogénéisé) aux points d'analyse sont récapitulées dans la **Figure V.20** et la **Figure V.21** respectivement.

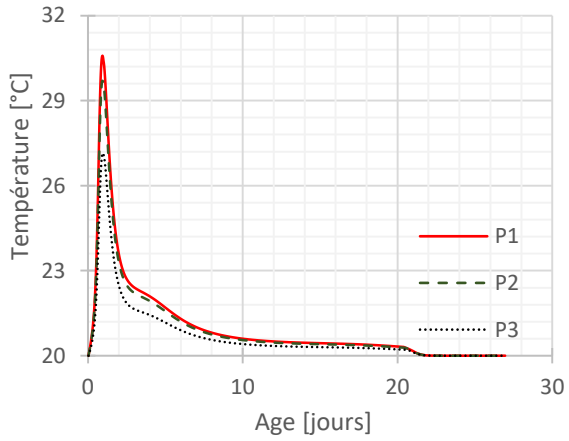


Figure V.20 : Evolution de la température dans le colis (mortier LA + 45% graphite)

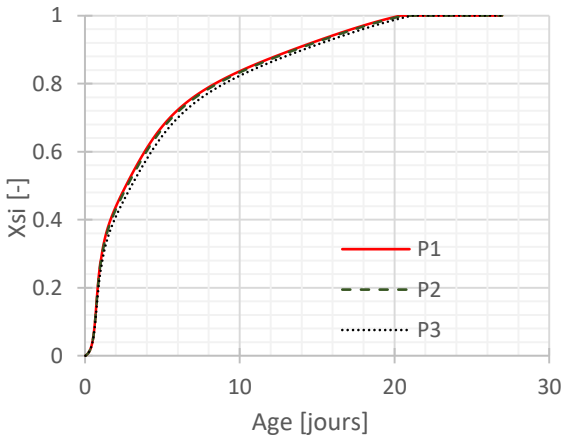


Figure V.21 : Evolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation dans le colis (mortier LA + 45% graphite)

L'échauffement maximal calculé dans ce cas est de 10,6 °C. Ceci est relié à l'effet de dilution, seuls 55% du volume de l'ensemble est formé de mortier. De plus le gradient thermique entre le centre du colis et l'interface avec le fut en acier est de 3,4 °C. Ces valeurs sont relativement faibles.

La comparaison des résultats obtenus en fonction de la conductivité thermique homogénéisée utilisée est illustrée dans le **Tableau V.6**, la **Figure V.22** et la **Figure V.23**. Trois valeurs de cette dernière ont été calculées en fonction de la forme géométrique de l'inclusion mais ceci ne semble pas avoir d'effet sur les résultats de calculs thermochimiques. Les calculs montrent que cette légère variation de ce paramètre n'affecte pas les résultats obtenus à l'échelle du colis.

Tableau V.6 : Températures maximales calculées aux points d'analyse dans la structure en fonction des valeurs de chaleur latente et de capacité calorifique utilisées

Cas d'étude	Conductivité thermique [W.m^{-1}.K^{-1}]	Tmax P1 [°C]	Tmax P2 [°C]	Tmax P3 [°C]
5	7,13	30,6	29,7	27,1
6	6,9	30,7	29,8	27,2
7	8,8	29,8	29,0	27,0

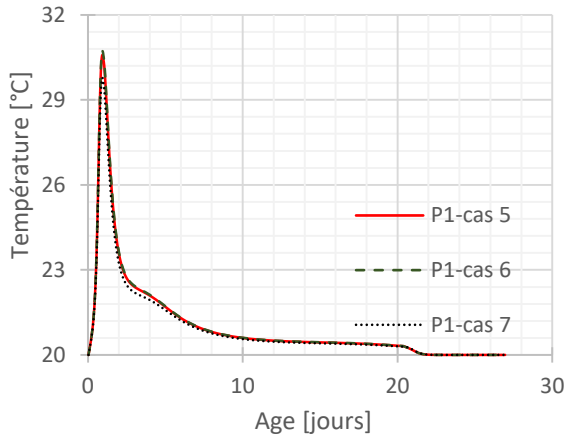


Figure V.22 : Evolution de la température au centre du colis (mortier LA + 45% graphite) en fonction du cas d'étude

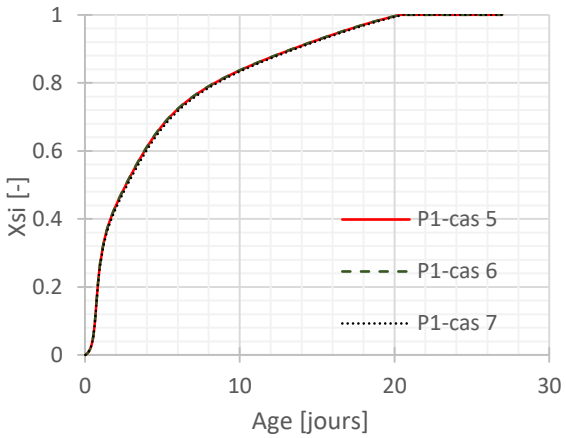


Figure V.23 : Evolution du degré d'avancement des réactions d'hydratation au centre du colis (mortier LA + 45% graphite) en fonction du cas d'étude

V.5.3 Effet mécanique de la restriction des déformations endogènes

Le **Tableau V.7** récapitule les propriétés mécaniques utilisées dans le calcul. Il s'agit des propriétés mécaniques déterminées expérimentalement pour le mortier de laitier activé et celle déterminées à partir des calculs d'homogénéisation décrits dans la partie V.4.1 pour l'ensemble mortier et déchets.

Tableau V.7 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques du mortier de laitier activé, du graphite et de l'ensemble mortier LA – 45% graphite

Matériau	Dilatation thermique [°K^{-1}]	Coefficient de Poisson [-]	Déformations de retrait endogène [µm.m^{-1}]		Module de Young [GPa]		Résistance en traction [MPa]	
			$\varepsilon^{re}{}_{28}$	$n_{\varepsilon^{re}}$	$E_{s_{28}}$	n_{E_s}	$f_{t\ 28}$	n_{f_t}
Mortier LA	10.10^{-6}	0,2	2,04.10^{2}	4,4	22,8	0,546	3,01	0,808
Graphite Gr	3,5.10^{-6}	0,35	0	0	8	0	-	-
LA + 45% Gr	7,8. 10^{-6}	0,26	1,14.10^{2}	4,82	14,9	0,329	2,91	0,722

Pour illustrer les résultats de calcul, l'évolution des contraintes verticales est représentée ainsi que celle de l'indice de fissuration dans le mortier de laitier activé. Ce dernier est calculé en divisant la contrainte principale maximale dans le mortier par la valeur de la résistance en traction correspondante.

Le fluage n'est pas pris en compte par un calcul viscoélastique mais par l'intermédiaire d'une approche simplifiée traduisant l'effet de relaxation de contraintes par un coefficient de fluage multipliant les résistances mécaniques :

$$f_{t_{eff}}(t_e) = (1 + \phi) \times f_t(t_e)$$ *Équation V.22*

Avec ϕ un coefficient de fluage généralement pris égal à 1,2 pour les liants hydrauliques ordinaires. Les résultats expérimentaux ont montré que le mortier de laitier activé présente des déformations de fluage importantes, supérieures à celles des liants hydrauliques standards. En utilisant donc la même valeur, les calculs restent sécuritaires.

i. Calculs sur mortier seul

Les calculs effectués sur le colis fabriqué entièrement en mortier de laitier activé sont divisés en deux parties. La première concerne le jeune âge, où l'effet des propriétés thermiques est étudié, la deuxième le long terme.

a) Calculs à jeune âge

L'évolution des contraintes verticales et radiales dans le colis à jeune âge est illustrée dans les figures suivantes.

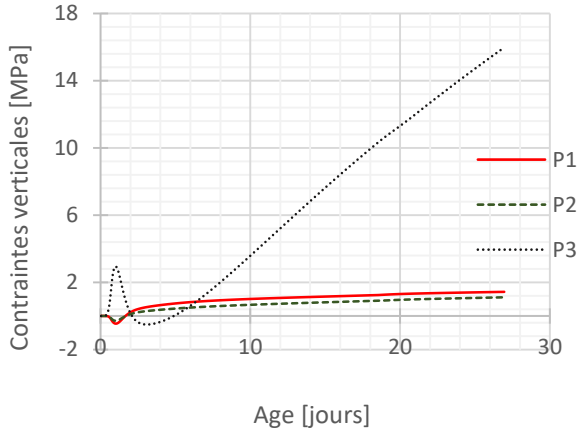


Figure V.24 : Evolution des contraintes verticales dans le colis – mortier LA

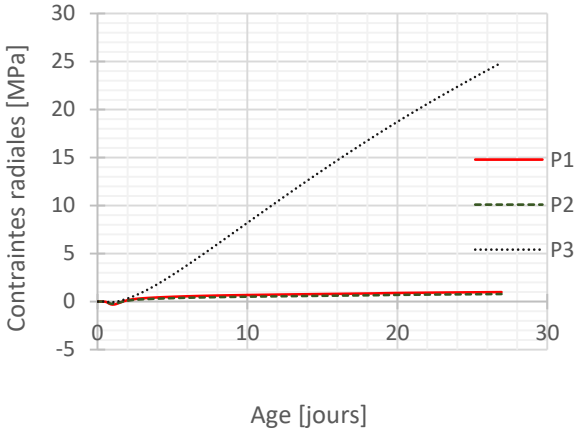


Figure V.25 : Evolution des contraintes radiales dans le colis – mortier LA

A très jeune âge, l'effet de l'auto-restriction des déformations thermique à très jeune âge est traduit par les contraintes de compression générées au centre du colis (P1) équilibrées par des contraintes de traction à la surface extérieure (P3). En effet l'échauffement thermique plus important au centre du colis qu'à son extrémité est à l'origine de l'apparition de ces contraintes. Le cœur tend à se dilater. Ces déformations sont gênées par les extrémités, moins chauffées, qui s'opposent à la dilatation d'où des contraintes de compression à cœur. Ensuite, ce phénomène est inversé dans la phase de refroidissement. Les contraintes de traction résultant de la restriction des déformations de retrait endogène du mortier dominent. Ces contraintes sont beaucoup plus importantes à l'interface avec le fût en acier (source de restriction principale) qu'au centre du colis.

La **Figure V.26** et la **Figure V.27** comparent respectivement les évolutions des contraintes verticales au centre du colis et celle de l'indice de fissuration (rapport de la contrainte maximale principale sur la résistance en traction) dans le mortier de laitier activé pour les cas d'étude 1 à 4 décrits précédemment (**Tableau V.5**) ainsi que dans le cas où le coefficient de dilatation du mortier de laitier activé est augmenté de 50%. En effet, la valeur de ce paramètre n'est pas mesurée expérimentalement, la sensibilité des calculs par rapport à ceci doit être donc évaluée.

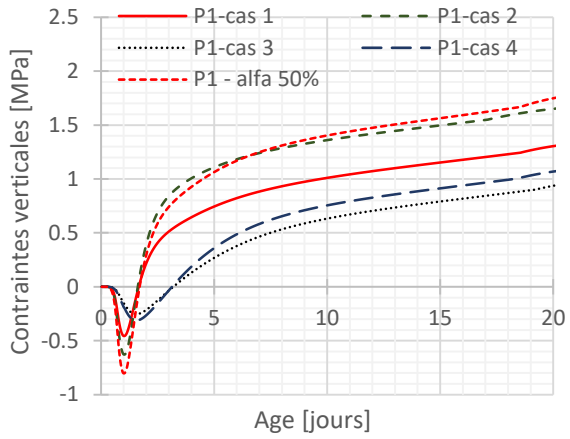


Figure V.26 : Evolution des contraintes verticales au centre du colis en fonction du cas d'étude

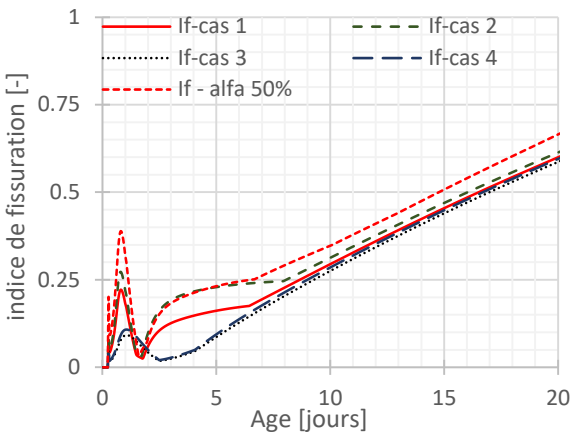


Figure V.27 : Evolution de l'indice de fissuration dans le mortier en fonction du cas d'étude

Les résultats montrent que les paramètres thermiques contrôlent les contraintes générées suite à l'auto-restriction des déformations thermiques et par la suite l'indice de fissuration à très jeune âge. L'augmentation de la chaleur latente du mortier de laitier activé (cas d'étude 2) entraîne le une augmentation des contraintes générées au centre du colis (34% à 20 jours). Au contraire, l'augmentation de la capacité calorifique (cas 3 et 4) diminue la valeur des contraintes générées (23% à 20 jours). Ceci est expliqué en examinant les gradients de température entre le centre et l'interface calculé dans les 4 cas (voir **Tableau V.5**). L'augmentation de ce dernier implique une génération de contraintes de restriction liées au gradient de température dans le mortier plus importantes. Quant au coefficient de dilatation thermique, celui-ci a également une influence sur les résultats. Son augmentation de 50 % entraîne une augmentation des contraintes de traction au centre du colis de 34% à 20 jours.

b) Calculs à long terme

Les premiers résultats obtenus à long terme (jusqu'à 365 jours) sont récapitulés dans la **Figure V.28** et la **Figure V.29**.

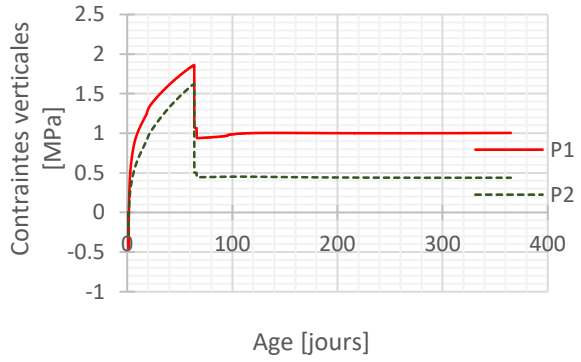


Figure V.28 : Evolution des contraintes verticales dans le colis – mortier de Laitier activé

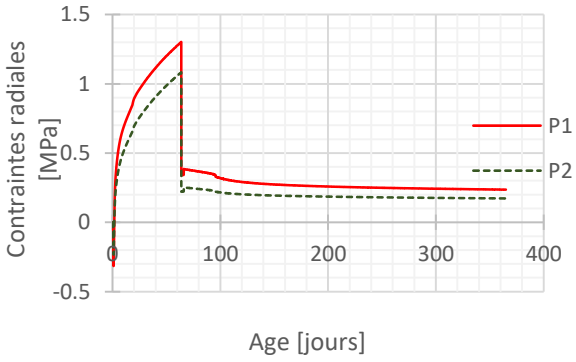


Figure V.29 : Evolution des contraintes radiales dans le colis – mortier de Laitier activé

A jeune âge, les calculs n'ont pas montré d'endommagement dans le colis. Un endommagement à l'interface mortier-fût (P3) à l'âge de 60 jours est observé.

Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cet endommagement numérique. En premier lieu, l'adhérence entre le mortier de laitier activé est considérée parfaite alors que ceci n'est pas réaliste. La restriction des déformations importantes de retrait endogène génère des contraintes radiales élevées au niveau de l'interface. Ceci peut résulter en un décollement qui ne peut pas être reproduit avec le modèle utilisé. Pour cela, une couche d'éléments d'interface avec des propriétés mécaniques plus faibles est utilisée (localisation d'endommagement – résistance en traction trois fois plus faible que celle du mortier de laitier activé).
L'évolution de l'indice de fissuration dans le mortier de laitier activé (en dehors de cette couche d'interface ayant une épaisseur de 5 cm forfaitairement choisie) est illustrée dans la **Figure V.30**. La carte montrant la valeur de cet indice dans le mortier de laitier activé (en dehors de l'interface) est représentée dans la **Figure V.31**.

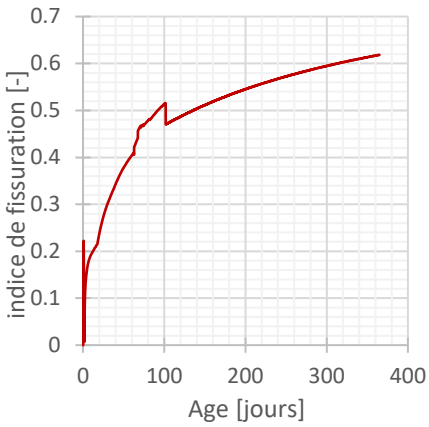


Figure V.30 : Evolution de l'indice de fissuration dans le mortier LA

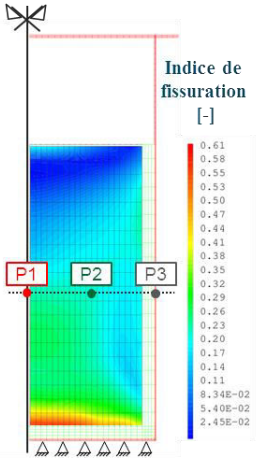


Figure V.31 : Carte de l'indice de fissuration dans le mortier LA au bout d'un an

La carte de l'indice de fissuration à 365 jours montre que les sollicitations les plus importantes sont au niveau de l'interface mortier-fût en acier où les déplacements verticaux sont gênés. Cependant, cet indice au bout d'un an reste inférieur à 1, par la suite la durabilité des colis (dans le cas le plus critique où ils sont formés uniquement de mortier de laitier activé) est garantie.

ii. Effet d'incorporation du graphite

Les calculs effectués sur le colis incorporant 45% volumique de graphite sont représentés dans cette partie. La même épaisseur d'éléments d'interface que dans le calcul sur mortier seul, trois fois moins résistants en traction, est utilisée. Les évolutions des contraintes verticales et radiales aux points P1 et P2 du maillage sont illustrées dans la **Figure V.32** et la **Figure V.33** respectivement.

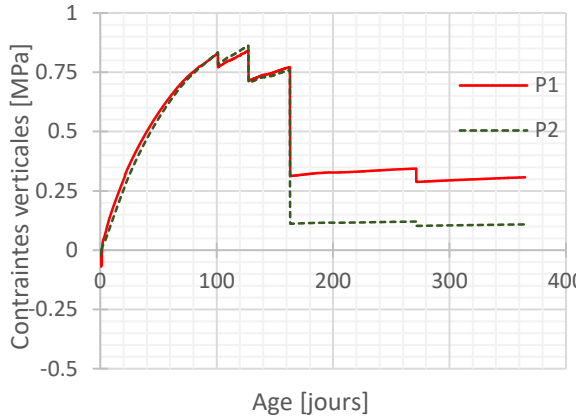


Figure V.32 : Evolution des contraintes verticales dans le colis – mortier LA + 45% graphite

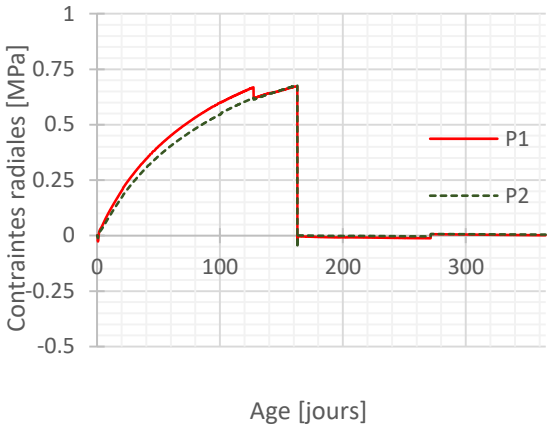


Figure V.33 : Evolution des contraintes radiales dans le colis – mortier de LA + 45% graphite

Les discontinuités dans les courbes de contraintes correspondent à l'apparition de l'endommagement à l'interface avec le fût en acier. Suite au modèle d'endommagent utilisé, les éléments endommagés ne transmettent plus les contraintes aux éléments adjacents. Ceci se traduit par une chute de contraintes dans ces derniers. Le premier endommagement apparait à l'âge de 100 jours, plus tard que l'âge du premier endommagement dans le cas du mortier seul (61 jours – voir **Figure V.28**). Ce décalage dans le temps est dû à la diminution des déformations de retrait endogène du fait de la présence du graphite et par la suite à la diminution des contraintes générées par la restriction de ces déformations à l'interface avec le fut en acier.
Les faibles gradients thermiques calculés dans une partie précédente pour la même formulation (3,5 °C maximum entre le centre et la surface du colis) sont bien reflétés dans ces résultats. Les contraintes de compression au centre du colis sont très faibles. Les contraintes dominantes sont celles de traction résultantes de la restriction des déformations propres par les parois du fût.

L'évolution de l'indice de fissuration dans l'ensemble mortier LA – 45% graphite (en dehors de cette couche d'interface de 5 cm) est illustrée dans la **Figure V.34**. La carte montrant la valeur de cet indice dans le mortier de laitier activé (en dehors de l'interface) est représentée dans la **Figure V.35**, celle de la variable d'endommagement dans la **Figure V.36**.

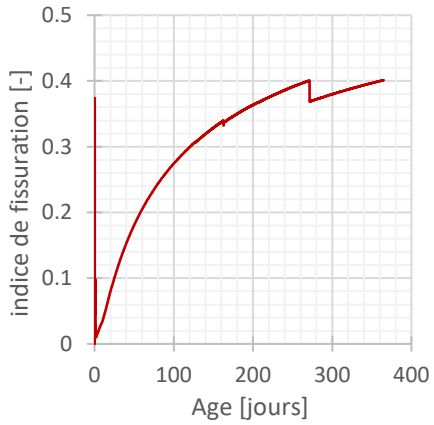


Figure V.34 : Evolution de l'indice de fissuration dans le mortier de laitier activé – 45% de graphite

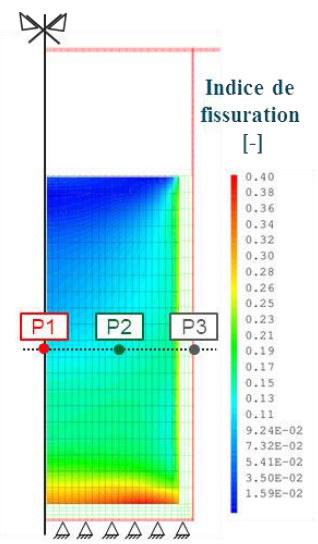


Figure V.35 : Carte de l'indice de fissuration dans le mortier de laitier activé – 45 % graphite au bout d'un an

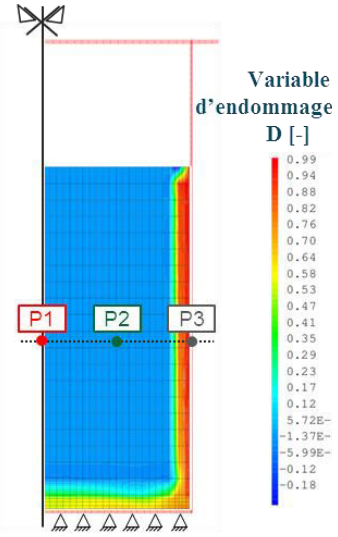


Figure V.36 : Carte d'endommagement dans le mortier de laitier activé – 45 % graphite au bout d'un an

La carte de l'indice de fissuration à 365j la montre que les sollicitations les plus importantes sont toujours au niveau de l'interface mortier-fût en acier où les déplacements verticaux sont gênés. Cependant, cet indice au bout d'un an reste inférieur à 0,4, par la suite la durabilité des colis est garantie.

La carte d'endommagement au bout d'un an dans l'ensemble du colis montre la localisation de celui-ci à l'interface avec les parois du fût en acier. L'effet de ceci est limité à une hauteur de l'ordre de 10 cm du bas du colis. L'intégrité du colis est donc assurée même dans ces conditions pessimistes de calcul (adhérence mortier/acier non prise en compte, pas de calcul de viscoélastique).

V.6 BILAN ET CONCLUSIONS

Ce chapitre a permis de simuler le comportement thermo-chemo-mécanique de colis de déchets fabriqués à base de mortier de laitier activé et d'évaluation des risques de fissuration de la structure du jeune âge jusqu'à long terme. Il a aussi permis d'évaluer l'effet mécanique du développement des produits de corrosion. Les calculs par éléments finis sont effectués sur deux échelles différentes : mesoscopique et macroscopique.

A l'échelle mésoscopique, l'ensemble des paramètres et modèles d'évolution du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé, déterminés expérimentalement, est utilisé pour simuler l'effet de la présence des déchets sur les propriétés de l'ensemble. Ainsi, des calculs d'homogénéisation sont effectués pour déterminer les propriétés macroscopiques de l'ensemble mortier et déchets. De plus, l'effet de croissance des produits de corrosion de l'alliage Mg-1,2%Mn dans le mortier de laitier activé est évalué à cette échelle. Un modèle de croissance par équivalence thermique traduisant la perte d'épaisseur de métal par corrosion et le développement de produits de corrosion expansifs est développé. Les calculs effectués correspondent au cas le plus critique de croissance immédiate de cette couche de produits de

corrosion à un âge avancé, sans prendre en compte le fluage de la matrice. Cependant, le faible module de Young des produits de corrosion fait que les contraintes moyennes générées sont inférieures à la résistance du liant hydraulique et que les risques de fissuration correspondants sont faibles. L'effet de la restriction des déformations propre du mortier de laitier activé par la présence du graphite est également regardé à cette échelle, les contraintes moyennes associées dans le mortier restent inférieures à la résistance en traction à tous les âges.

A l'échelle macroscopique, les deux moteurs principaux de génération de contraintes de traction dans le colis sont étudiés. Il s'agit du gradient de déformations thermiques et de la restriction du retrait endogène par les parois du conteneur en acier. Les calculs thermochimiques ont montré que le gradient thermique est faible dans le colis grâce à la faible chaleur d'hydratation accompagnant les réactions d'hydratation du mortier de laitier activé. Le risque principal vient de la restriction importante des déformations de retrait endogène par les parois du conteneur. Cependant les calculs restent très sécuritaires puisque l'adhérence entre le mortier d'enrobage et le fût est considérée parfaite et que le fluage du matériau n'est pas pris en compte. Néanmoins, même dans cette configuration les risques de fissuration à l'intérieur du colis sont faibles, ceci du jeune âge jusqu'à la stabilisation du retrait endogène du mortier (un an).

V.7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Benveniste, Y., 1986. On the effective thermal conductivity of multiphase composites. *Journal of Applied Mathematics and Physics,* Volume 37, pp. 696-713.

Briffaut, M., Benboudjema, F., Torrenti, J. & Nahas, G., 2011. Numerical analysis of the thermal active restrained shrinkage ring test to study the early age behavior of massive concrete structures. *Engineering structures,* Volume 33, pp. 1390-1401.

Cervera, M. & Chiumenti, M., 2006. Mesh objective tensile cracking via a local continuum damage model and a crack tracking technique. *Computer methods in Applied Mechanics and Engineering,* Volume 196, pp. 304-320.

Hilaire, A., 2014. *Etude des déformations différées des bétons en compression et en traction , du jeune au long terme : application aux enceintes de confinement,* France: s.n.

Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids,* 11(5), pp. 357-372.

Mazars, J., 1986. A description of micro- and macroscale damage of concrete structures. *Engineering Fracture Mechanics,* 25(5-6), pp. 729-737.

Pijaudier-Cabot, G. & Bazant, Z., 1987. Nonlocal damage theory. *Journal of Engineering Mechanics,* Volume 113, pp. 1512-1533.

Rots, J., 1988. *Computational modeling of conrete fracture,* Netherlands: s.n.

Smilauer, V. & Bittnar, Z., 2006. Microstructure-based micromechanical prediction of elastic properties in hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research,* 36(9), pp. 1708-1718.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CHAPITRE VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

VI.1 CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif principal du travail présenté est d'étudier numériquement le comportement de colis de déchets magnésiens et de graphite immobilisés dans un mortier de laitier activé à la soude, tout au long de sa durée de vie. Ceci passe par l'élaboration d'un modèle numérique pouvant prédire l'évolution du comportement des matériaux mis en jeu. Le mortier de laitier activé fait partie des liants hydrauliques peu étudiés dans la littérature.

Les différents chapitres du manuscrit viennent répondre à ces objectifs. Les points les plus importants sont récapitulés dans ce qui suit :

- Dans le Chapitre II, une synthèse bibliographique a permis d'appréhender le processus d'hydratation responsable de l'évolution du mortier de laitier activé à la soude, d'une part, et les réactions d'oxydo-réduction ainsi que les différents paramètres pouvant affecter la corrosion du Magnésium et de ses alliages dans cet environnement, d'autre part. Sur le premier volet, le manque de données expérimentales sur le développement des propriétés mécaniques et encore plus les déformations différées de ce type de liant hydraulique est souligné. Sur le deuxième volet, la cinétique de corrosion du Magnésium est significativement augmentée dans le cas du couplage galvanique avec d'autres métaux, en particulier avec le graphite. Dans les deux cas, les données de la littérature sont insuffisantes pour pouvoir prédire le comportement des matériaux dans les colis. Une investigation expérimentale fut donc nécessaire pour la compréhension des différents mécanismes mis en jeu et le choix des modèles adéquats pour les décrire.
- Dans le Chapitre III, l'investigation expérimentale du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier activé a marqué une évolution significative de ce liant à long terme (qui se manifeste par un développement des propriétés mécaniques et des déformations de retrait). Les déformations de retrait endogène montrent une évolution particulière, avec une augmentation qui continue même à long terme. Néanmoins, les déformations de fluage propre soulignent une capacité de relaxation importante du matériau. Sur base des données expérimentales, il a été montré que le modèle d'affinité chimique classiquement utilisé pour modéliser l'avancement des réactions d'hydratation des ciments ordinaires permet de reproduire le comportement thermo-chimique du mortier de laitier activé à la soude à jeune âge. Cependant, à long terme cette modélisation n'est pas fiable. La modélisation du développement des propriétés mécaniques à l'aide de l'approche du temps équivalent semble être adéquate.
- Dans le Chapitre IV, la corrosion généralisée et galvanique de l'alliage de magnésium dans le mortier de laitier activé est comparée à celle dans les mortiers de type CEM I. Les résultats expérimentaux marquent l'avantage de l'utilisation du premier type de liant hydraulique pour la corrosion galvanique. En effet, alors que celle-ci se présente sous forme d'une couche de produits de corrosion homogène dans le mortier de laitier alcali-activé, elle entraîne une corrosion agressive du métal avec des zones de corrosion localisée se manifestant sous forme de creusements et/ou en structure feuilletante dans les matrices de type CEM I. Ceci peut être attribué principalement à la résistivité électrique élevée du mortier de laitier. Dans tous les cas, une certaine passivation du

métal est atteinte (plus rapidement dans les CEM I que dans le laitier activé). A la base de ces données, un modèle d'évolution de la cinétique de corrosion de l'alliage dans le mortier de laitier activé est proposé. Celui-ci est caractérisé par des cinétiques de corrosion importantes au jeune âge puis une diminution de cette cinétique jusqu'à atteindre une certaine stabilité à une cinétique de corrosion très faible. D'autre part, les essais de nano-indentation montrent un faible module de Young de la Brucite (le principal produit de corrosion identifié). Ceci est bénéfique quant aux risques de fissuration induits par la croissance de ces produits de corrosion sur la matrice d'enrobage.

- Dans le Chapitre V, les différents modèles et paramètres obtenus expérimentalement sont utilisés pour effectuer des calculs permettant d'évaluer la sensibilité à la fissuration des colis de déchets magnésiens. Ainsi, des calculs à l'échelle mésoscopique de l'effet de la croissance de la Brucite sur le mortier de laitier activé (en utilisant la cinétique de corrosion expérimentalement déterminée) montrent une génération de contraintes moyennes inférieures à la résistance mécanique des matériaux et indiquent ainsi l'absence des risques de fissuration associés. A cette même échelle, l'effet de la restriction des déformations de retrait endogène par la présence des déchets est également étudié. Celle-ci ne semble pas non plus causer de la fissuration. Les propriétés homogénéisées mortier + déchets sont calculées par éléments finis. Les résultats sont utilisés pour effectuer des calculs macroscopiques thermo-chemo-mécaniques de sensibilité à la fissuration des colis du jeune âge jusqu'à l'âge d'un an où les déformations propres du liant commencent à se stabiliser. Les résultats associés montrent que le gradient thermique généré par l'échauffement des réactions d'hydratation est faible, les contraintes de traction générées par ce gradient sont faibles. Cependant, la restriction des déformations de retrait endogène du matériau par les parois des conteneurs rigides engendre des contraintes de traction importantes dans le colis, surtout à l'interface entre les deux matériaux.

VI.2 PERSPECTIVES

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont fourni une base importante pour la compréhension de l'évolution des déformations différées du mortier de laitier activé à la soude et de la corrosion du magnésium dans les liants hydrauliques. Ils ont aussi permis de développer un modèle de prédiction du comportement des colis de déchets magnésiens. Cependant, plusieurs pistes de recherche sont possibles pour renforcer les conclusions tirées, approfondir les connaissances quant aux différents mécanismes mis en jeu et aboutir à une modélisation plus réaliste :

VI.2.1 Comportement thermo-chemo-mécanique des matériaux alcali-activés

- Evaluation du degré d'hydratation du liant : l'évolution des réactions d'hydratation du mortier de laitier dans ce travail est décrite par l'intermédiaire d'un degré d'avancement des réactions d'hydratation plutôt qu'un degré d'hydratation du liant. Deux méthodes de quantification ont été mises en œuvre pour déterminer ce paramètre : le premier basé sur les mesures calorimétriques, le deuxième sur les mesures de la teneur en eau liée. Dans les deux cas, les évolutions déterminées ont montré des limites. Le degré basé sur les essais calorimétriques plafonne rapidement et ne donne d'informations fiables qu'à

court terme, lorsque l'avancement des réactions d'hydratation est important et que la chaleur d'hydratation dégagée est suffisamment élevée. Celui basé sur la mesure de teneur en eau ne plafonne pas rapidement mais montre une stabilisation entre 90 et 180 jours alors que les propriétés mécaniques continuent à évoluer ainsi que les déformations de retrait endogène. D'autres méthodes plus précises pour la détermination du degré d'hydratation absolu doivent être donc utilisées (méthodes RMN à titre d'exemple) pour mieux comprendre les mécanismes derrière le durcissement de ce type de matériau ;

- Caractérisation plus fine de la porosité du liant : une caractérisation précise de la porosité du mortier de laitier activé s'avère nécessaire. Le suivi de l'évolution de celle-ci permettra de suivre d'une façon indirecte l'avancement de l'hydratation du liant mais aussi de répondre aux questions concernant les mécanismes responsables de l'évolution à long terme des déformations de retrait endogène. En effet, la porosimétrie à intrusion de mercure est remise en cause dans la littérature surtout à cause des fissurations que peuvent induire les grandes pressions appliquées et les limites quant au diamètre de pore le plus fin accessible (méthodes BET – sorption/désorption d'eau) ;
- Compréhension des mécanismes responsables de l'évolution du retrait endogène du mortier de laitier activé à la soude : pour le faire, une caractérisation de l'évolution de la solution interstitielle du matériau ainsi que des propriétés des C-S-H formés est indispensable ;
- Suivi des déformations différées de fluage propre traction/compression : le fluage propre de ce type de liant hydraulique en compression est caractérisé dans cette étude. Il est généralement admis que le comportement de fluage sous une sollicitation de traction est similaire à celui sous une sollicitation de compression. Cependant, ceci est contredis dans plusieurs études. La caractérisation du fluage en traction est ainsi intéressante pour regarder l'effet de relaxation des contraintes sous ce type de sollicitations ;

VI.2.2 Comportement de corrosion des magnésiens dans les liants hydrauliques

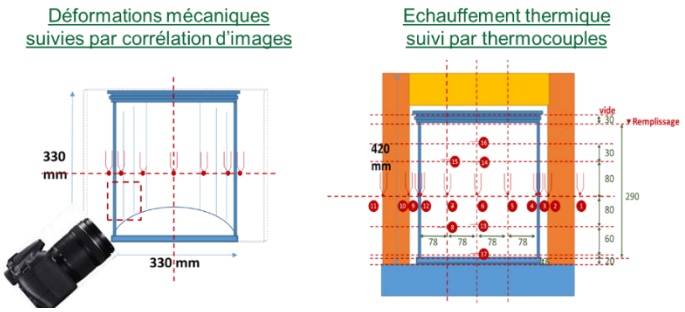
- Méthode de préparation des échantillons : des difficultés liées au décollement à l'interface entre l'alliage de magnésium et le mortier d'enrobage ont été rencontrées dans ce travail. La méthode de préparation en est responsable. Des méthodes de préparation plus adaptées doivent être recherchées. Le suivi d'échantillons avec des méthodes de balayage non destructives (tomographie aux rayons X) peut être aussi avantageux pour éviter tout endommagement de l'échantillon suite à l'étape de préparation. Ceci permet de mieux caractériser l'interface et suivre, au cas où, les fissurations (orientation et ouverture) pouvant résulter de l'expansion des produits de corrosion. Cependant, ces méthodes présentent d'autres limitations, notamment les faibles dimensions d'échantillons nécessaires pour avoir une bonne résolution et donc les faibles courant de corrosion pouvant être obtenus ;
- Identification des produits de corrosion : la nature des produits de corrosion des magnésiens ont été difficiles à identifier à l'aide de la spectroscopie Raman vu leur faible cristallisation et épaisseur. La technique MEB/EDS employée dans cette étude est avantageuse, cependant la caractérisation des couches de corrosion fine n'est pas

possible. Des méthodes plus précises doivent être employées (comme la microsonde de Castaing) ;

- Caractérisation de l'effet du rapport de surface sur la cinétique de corrosion galvanique : dans cette étude, un rapport de surface important entre l'anode de magnésium et la cathode de graphite (1 :10 respectivement) est utilisé. Cependant, dans les colis ce rapport ne peut pas être contrôlé (différentes dimensions de fragments de graphite). Une étude de l'effet du rapport de surface sur la cinétique de corrosion s'avère donc nécessaire ;
- Caractérisation des propriétés mécaniques des produits de corrosion : ceci est fait dans cette étude par rapport à la Brucite développée dans le mortier SR0 et à un âge bien défini. Une caractérisation des propriétés mécaniques de cette phase dans les autres liants serait intéressante ainsi que le suivi de leurs évolutions ;

VI.2.3 Simulations numériques

- Prise en compte du fluage : la prise en compte du fluage via un calcul viscoélastique vieillissant est importante pour effectuer des calculs mécaniques plus réalistes. De plus la modélisation de l'évolution des déformations de fluage avec un modèle plus avancé que le modèle d'amortisseur utilisé (Kelvin-Voigt à titre d'exemple) est avantageux et permettrait de reproduire le comportement de fluage à long terme du matériau ;
- Prise en compte des propriétés d'adhérence mortier de laitier activé/parois du conteneur métallique : la caractérisation de cette adhérence et sa prise en compte est indispensable pour pouvoir simuler tout détachement du mortier pouvant être induit par ses déformations de retrait. Ceci permet de remédier à la surestimation des contraintes à l'interface entre ces deux matériaux ;
- Simulation du développement progressif des produits de corrosion : l'approche utilisée dans le calcul des contraintes moyennes générées par la croissance des produits de corrosion dans le mortier est pessimiste. Elle consiste en un développement immédiat de la couche de produits de corrosion à un âge avancé du mortier (rigidité très importante et par la suite contraintes générées importantes). Pour être plus réaliste, un développement progressif des couches de produits de corrosion doit être simulé surtout que la croissance principale se produit à jeune âge (phase correspondant aux cinétiques de corrosion les plus importantes) ;
- Finalement, la validation des modèles développés par l'intermédiaire de démonstrateurs dédiés bien équipés est intéressante pour avoir confiance à la donnée de sortie de ceux-ci. Des démonstrateurs ont été développés et réalisés (suivi par thermocouple dans des démonstrateurs thermiques et par corrélation d'images dans des démonstrateurs mécaniques) mais à cause des contraintes de temps le travail n'a pu être achevé.



ANNEXES

ANNEXE 1. FICHES TECHNIQUES DES MATERIAUX DE LA CAMPAGNE EXPERIMENTALE

1.1. Laitier ECOCEM

Fiche Technique Produit d'Ecocem,
LAITIER GRANULE DE HAUT-FOURNEAU MOULU CE

Révision : 02/11/2012
ECOCEM
ECOCEM FRANCE S/S

1. DEFINITION

Ecocem, le laitier granulé de haut fourneau moulu CE produit par ECOCEM France à Fos sur Mer (13), répond à la norme européenne NF EN 15167-1, 2006 : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité.
Le certificat CE de conformité 1164-CPD-LGM001, a été délivré le 07 Mars 2011, par le CERIB, organisme notifié n°1164.

2. FABRICATION

Ecocem est obtenu par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau.
Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie du haut-fourneau de Fos sur Mer, au moyen d'un granulateur de nouvelle génération (INBA®).
Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90% (mesure par diffraction de rayons X).
Ecocem est livré en vrac.

3. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique centésimale moyenne d'Ecocem est donnée dans le tableau ci-dessous :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	SO_3	Cl^-	S^{2-}	Na_2O éq.
37,1	10,8	0,6	43,4	6,7	0,3	0,5	0,1	0,01	0,9	0,5

4. CIMENT DE RÉFÉRENCE

CEM I 42.5 R	Résistances en Compression (MPa)		Finesse Blaine (m^2/kg)	C3A (%)	Na_2O éq. (%)	Temps de prise initial (minutes)
Limites	7 jours	28 jours	> 300	> 6 et < 12	> 0,5 et < 1,2	
Caractéristiques	47	59	425	9	0,7	150

5. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES PRINCIPALES NORMALISEES

FORMULATION		Résistances (MPa)		Indice d'activité		Temps de prise initial (minutes)	
Ecocem	CEM I 42,5 R	7 jours	28 jours	7 jours	28 jours	Valeur	Limite supérieure
0%	100%	47	59	-	-	150	
50%	50%	33	58	70%	99%	195	300

6. AUTRES CARACTERISTIQUES

Surface spécifique Blaine :	4400 cm^2/g	Indice de couleur (L*):	91
Refus à 32 µ :	2,8%	Perte au feu (950°C):	0,7%
Masse volumique :	2,90 g/cm^3	Teneur en eau (100°C):	0,1%
Densité apparente :	0,86		

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par la norme de référence.

1.2. Ciment Blanc - CEM I 52.5 N CE CP2 NF « SB » :

DOCUMENTATION TECHNIQUE / fiches techniques / CIMENTS

i.design ULTRACEM 52,5 N SB – CEM I 52,5 N

Mur bibliothèque de Cholet (49).

> La couleur blanche de ce ciment donne un aspect esthétique prononcé aux bétons apparents

Domaines d'application

- Le ciment i.design ULTRACEM 52,5 N SB – CEM I 52,5 N CE CP2 NF « SB » est destiné aux bétons apparents blancs ou colorés, visant à valoriser l'architecture.
- Il est également recommandé pour les parements architectoniques ainsi que pour la maçonnerie d'art.
- Les performances mécaniques de ce ciment permettent plusieurs traitements possibles des parements des bétons : lavés, brossés, décapés, sablés, polis, éclatés, grésés.
- Par ailleurs, son utilisation vise une très large catégorie de bétons : armés, non armés, précontraints, soumis à traitement thermique, coulés en place, préfabriqués…
- **Béton prêt à l'emploi :** environnements – X0, XC, XS1, XD, XF1, XF2, XF3 – de la norme NF EN 206-1.

CE CP2 NF « SB »

Composition chimique du ciment
(valeurs moyennes en %)

Usine de production	Clinker ≥ 85 %			SO_3	S^{--}	Na_2O Équivalent Actif
	C_3A	C_3S	C_2S			
Cruas	11	74	12	2,7	<0.02	0,06
Valeurs garanties : NF EN 197-1 Marquage CE et marque NF				≤ 4		
NF P 15-318 marque NF					<0,2	

Caractéristiques physiques
(valeurs moyennes)

Usine de production	Résistances mécaniques mortier CEN en MPa			Finesse	Eau pâte pure (%)	Début de prise
	1J	2J	28J	Blaine (cm^2/g)		
Cruas	23	36	70	4200	30,0	2H40
Valeurs garanties : NF EN 197-1 Marquage CE et marque NF		≥ 18	≥ 50			≥ 1H00

Caractéristiques complémentaires de la norme
(valeurs moyennes)

Usine de production	Teinte L	Chaleur d'hydratation à 41 h en J/g	Début de prise sur mortier		
			T° 5°C	T° 20°C	T° 30°C
Cruas	94,2	367	6H30	3H00	1H40

Règles de l'art

- Éviter le sous-dosage en ciment qui altère la durabilité des bétons.
- Limiter le rapport E/C qui contribue à la diminution des résistances et à l'augmentation de la porosité.
- Vérifier la compatibilité entre le ciment et les adjuvants utilisés (rhéologie, résistances).
- Ajuster la vibration du béton à sa consistance pour obtenir une compacité maximale sans ségrégation.
- Prendre toutes les dispositions pour éviter une dessiccation précoce par temps chaud ou par vent desséchant en procédant à une cure adaptée (paillasson, eau pulvérisée, produit de cure, etc.).

1.3. Ciment SR0 - CEM I 52.5 N-SR0 CE PM-CP2 NF :

ULTIMAT

CIMENT
TRÈS HAUTE RÉSISTANCE AUX SULFATES

TUNNELS, OUVRAGES D'ART
ET FONDATIONS PROFONDES

PRÉSENTATION

ULTIMAT® est un ciment à très haute résistance aux sulfates, certifié selon les exigences de la norme NF EN 197-1 et du référentiel de certification de la marque NF-Liants Hydrauliques (NF 002).

ULTIMAT® est un ciment développant une faible chaleur d'hydratation à la fois à court terme (41 heures) mais aussi à plus long terme (120 heures = 5 jours) comme stipulé dans sa fiche technique.
ULTIMAT® est également classé SR0, ciment SR (Résistant aux sulfates) tel que défini par la norme NF EN 197-1 : 2012.
ULTIMAT® répond aux caractéristiques complémentaires PM et CP conformes respectivement aux normes NF P 15-317 Ciments pour travaux à la mer, et NF P 15-318 Ciments à teneur en sulfures limitée.

Désignation normalisée : CEM I 52,5 N-SR0 CE PM-CP2 NF

ULTIMAT® est fabriqué exclusivement en France dans les usines Vicat.

52,5

PRISE MER

RÉSISTANT
AUX SULFATES

ULTIMAT® se caractérise par une absence de C_3A, une faible teneur en alcalins et en sulfates le rendant particulièrement résistant aux sulfates (RSI réaction sulfatique interne, RSE réaction sulfatique externe).

De part sa faible chaleur d'hydratation*, ULTIMAT® est particulièrement adapté aux coulages de masse.

** chaleur d'hydratation à 41 heures (Q41 selon EN 196-9) < 270 J/g*

DOMAINES D'EMPLOI / USAGES

ULTIMAT® est adapté à la réalisation de bétons à hautes performances (BHP) nécessitant des résistances mécaniques initiales et finales élevées en milieux agressifs pour :

- Ouvrages d'art massifs (ponts, barrages...).
- Tunnels.
- Fondations profondes.
- Coulages de masse.

Retrouvez l'ensemble de nos fiches sur www.ciments-vicat.fr

CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

C_3A	0 % Selon Bogue	0 % mesuré par diffraction *(déterminé par Rietveld)*
ALCALINS ACTIFS Na_2O_{eq}	maximum 0,60 %	

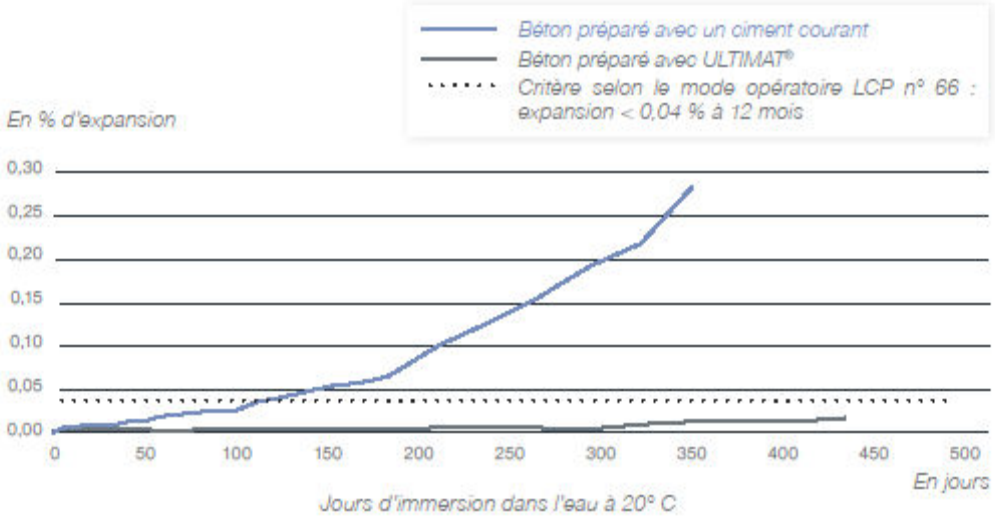
SO_3
Valeurs en %

CE
CE+NF
ULTIMAT

RÉACTION SULFATIQUE INTERNE (RSI)

ULTIMAT® a passé avec succès le test d'expansion de l'IFSTTAR*.
Evolution de l'expansion (%) après une cure thermique de 8 jours *(dont plus de 5 jours à une température supérieure à 65° C)* suivie de 2 cycles d'humidification/séchage *(durée de chaque cycle 14 jours)*.
La conservation des éprouvettes s'effectue dans l'eau à 20° C.

Les deux bétons ont été préparés à partir de granulats identiques.

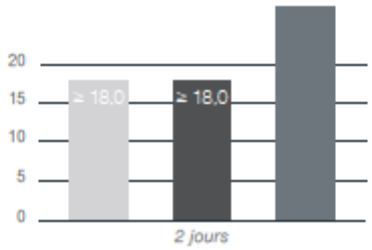


** Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux.*

Retrouvez l'ensemble de nos fiches sur www.ciments-vicat.fr

CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES

Résistances mécaniques mesurées sur mortier normalisé *(en MPa)*



Temps de début de prise sur pâte pure *(en minutes)*

Chaleur d'hydratation à 41 heures *(Q41 selon EN 196-9)*

< 270 J/g

NB : L'ensemble des caractéristiques techniques figure sur la fiche technique du ciment ULTIMAT® disponible sur simple demande.

CONSEILS D'UTILISATION

Avant toute utilisation du produit, veuillez vous référer à la fiche de données de sécurité concernée. Celle-ci est disponible sur demande.

CONDITIONNEMENT

Cimbag®

Nous consulter

Vrac

Usine(s) de production :
Saint-Egrève (38) site de Voreppe.

Vicat - novembre 2013

Le succès des travaux entrepris avec les produits de la gamme Vicat reste naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en oeuvre et de conservation des mortiers et bétons.
Document non contractuel.

VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT
Tél. 04 74 18 40 10 - marketing@vicat.fr

1.4. Granulométrie et caractéristiques du sable MIOS

MI 0,1/1,2 (N°1-2)

Fiche Technique Type

Composition chimique type

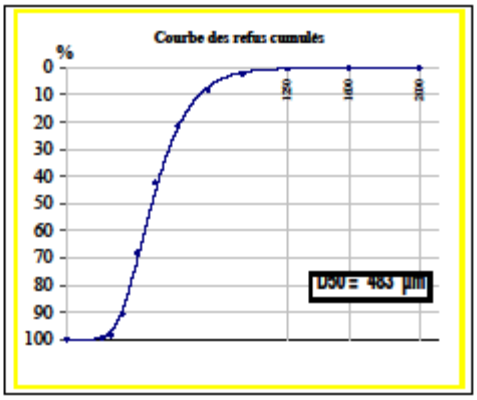
SiO_2	99.30	%
Fe_2O_3	0.016	%
Al_2O_3	0.150	%
TiO_2	0.017	%
CaO	0.006	%
K_2O	0.130	%

Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	2.65
dureté (Mohs)	7
pH	# 7
densité apparente sable sec ("Prolabo")	1.6
perte au feu (à 1000°C)	Maxi 0.20%
résistance pyroscopique (SFC ISO R528)	1750 °C
T.E.N.	0,32 mm
C.U.	1,65

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE

(% en masse - Valeurs indicatives)

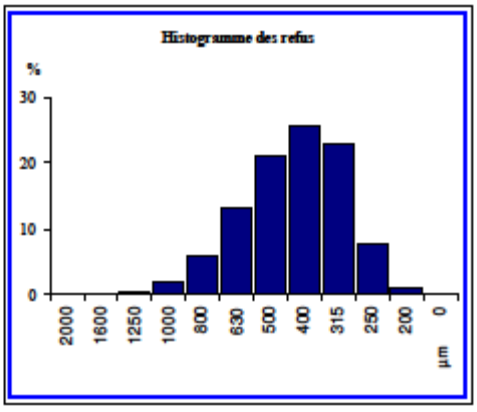


TAMISAGE AFNOR X.11-507

ouverture des mailles µm	refus cumulés %
> 2000 µm	0.0
> 1600 µm	0.1
> 1250 µm	0.5
> 1000 µm	2.4
> 800 µm	8.2
> 630 µm	21.2
> 500 µm	42.4
> 400 µm	68.0
> 315 µm	91.0
> 250 µm	98.8
> 200 µm	99.8
> 0 µm	100

TAMISAGE AFNOR X.11-507

Classe µm	refus par tamis %
> 2000 µm	0.0
2000-1600 µm	0.1
1600-1250 µm	0.5
1250-1000 µm	1.9
1000-800 µm	5.8
800-630 µm	13.0
630-500 µm	21.2
500-400 µm	25.6
400-315 µm	23.0
315-250 µm	7.8
250-200 µm	1.0
Passant	0.2



SIBELCO FRANCE

Ref : 2013-1

CENTRE DE PRODUCTION DE MIOS
112 route du Barp
33380 MIOS
Tel : +33 (0)5 57 71 10 07 Fax : +33 (0)5 57 71 81 56

SIEGE SOCIAL ET DIRECTION COMMERCIALE
141 Avenue de CLICHY 75848 PARIS Cedex 17
Tel : +33 (0)1 53 76 82 00 Fax : +33 (0)1 42 25 32 23
site web : www.Sibelco.fr

1.5. Certificat d'analyse des pastilles d'alliage Mg-1,2% Mn

MODAL TECHNOLOGIES Ltd
MODAL TECHNOLOGIES Limited
Park House - 26 North End Road -London NW11 7PT – UK
Registration nr : 6726577 - EORI Nr GB923 0098 47 000

SGN-Etablissement de Cherbourg
Service Comptabilité Fournisseurs
25 avenue de Tourville
BP 38
50120 EQUEURDREVILLE

SGN-HRB
33 rue d'Aurigny
50440 BEAUMONT HAGUE
M Julien BOURTHOUMIEUX- Tel 02 33 02 38 46
Mme Catherine VASSARD -Tel 02 33 02 38 20

CERTIFICAT D'ANALYSE

Facture n° Invoice nr	2012INV011
Date	20/02/12
Bon de livraison n° Delivery note	2012DN-011
Date d'expédition Shipping date	20/02/2012

V/commande/ Your PO nr	FI44/1011083352
Date commande Order date	16/12/2011
N° d'affaire	F.100353-C-AU-2
Suivi par	Bruno COURBET

Pastilles de Magnésium Mg-Mn (1.2 %) - PA 053

lot nr 5202767

Chemical composition - %

	Min	Max
Al	0.0051	0.0056
Zn	-	-
Mn	1.2334	1.2411
Cu	0.0015	0.0017
Ni	0.0005	
Fe	0.0028	0.0034
Si	0.0056	0.0081
Mg	Balance	

(CM-12-MA-0011IN 13/01/2012)

MODAL TECHNOLOGIES LTD
Park House - 26 North End Road
London NW11 7PT- UK
Business Office Switzerland :
T. +41 22 772 07 71 – F:+41 22 772 07 02
Business Office France :
T. +33 9 60 08 11 09 – F:+33 4 75 06 23 16

1.6. Propriétés physiques, mécaniques et thermiques du graphite utilisé

Broad Base. Best Solutions.

SGL GROUP
THE CARBON COMPANY

SIGRAFINE® HLM

Material: Graphite
Forming: Extruded
Application: Industrial and electronic applications

SIGRAFINE® is the new brand name for our fine-grain graphites, previously known under the names RINGSDORFF®, SIGRAFORM®, SIGRAMENT® and CRYSTA-SIL®.

Material data of SIGRAFINE® HLM

Typical properties	Units	Test standards		Ø 75 ... Ø 250 ... mm	Ø 300 ... Ø 780 mm □ 500² ... 610 x 760 ... mm	Ø 915 mm
Bulk density	g/cm³	ASTM C559		1.75	1.72	1.72
Max. grain size	mm	DIN 66165		0.8	0.8	1.6
Open porosity	Vol. %	ASTM C604		15	16	21
Resistivity	µΩm	ASTM C611	II	7.2	7.8	7.6
			⊥	10.0	9.5	9.5
Dynamic modulus of elasticity	GPa	ASTM C747	II	11.0	8.5	9.0
			⊥	7.0	7.0	7.0
Flexural strength (4 points)	MPa	ASTM C651	II	23.0	19.0	13.5
			⊥	16.0	19.0	–
Compressive strength	MPa	ASTM C695	II	46	40	–
			⊥	42	39	–
Tensile strength	MPa	DIN 51914	II	17.0	12.5	–
			⊥	11.0	12.5	–
Thermal expansion (20–200 °C)	$10^{-6}K^{-1}$	DIN 51909	II	2.6	3.0	2.1
			⊥	4.0	3.5	3.0
Thermal conductivity (20 °C)	$Wm^{-1}K^{-1}$	DIN 51908	II	190	160	–
			⊥	130	140	–
Ash content	%	DIN 51903		0.08	0.08	0.08

II parallel to the grain direction; ⊥ perpendicular to the grain direction

* registered trademarks of SGL CARBON SE
09 2014/0 E Printed in Germany
This information is based on our present state of knowledge and is intended to provide general notes on our products and their uses. It should therefore not be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application. Any existing industrial property rights must be observed. The quality of our products is guaranteed under our "General Conditions of Sale".

Graphite Specialties | SGL CARBON GmbH
Sales Europe/Middle East/Africa | extruded-europe@sglgroup.com
Sales Americas | extruded-americas@sglgroup.com
Sales Asia/Pacific | extruded-asia@sglgroup.com
www.fine-grain-graphites.com | www.graphitespecialties.com

ANNEXE 2. CARACTERISATION DU MORTIER DE LAITIER ACTIVE A L'ETAT FRAIS

1.7. Fluidité au cône de Marsh

La fluidité du matériau est mesurée par la méthode d'écoulement au cône du Marsh (hauteur de 25 cm et rayon de 7,5 cm). Le bécher destiné à recevoir du coulis a une capacité de 750 mL. Cette fluidité est caractérisée aux deux laboratoires d'étude pour pouvoir comparer les formulations fabriquées avec les moyens de chaque laboratoire (malaxeur différent – conditions ambiantes différentes). Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

Cône de Marsh (LMT)							
Date	heure	Matériau	Volume rempli	Volume recueilli	Temps	Température °C	Moyenne
10/06	16h27	Mortier LA	1,85 L	1 L	01:37	23,3	01:34
	16h31	Mortier LA	1,85 L	1 L	01:32	23,3	
	16h35	Mortier LA	1,85 L	1 L	01:34	23,3	

Cône de Marsh (LECBA)							
Date	heure	Matériau	Volume rempli	Volume recueilli	Temps	Température °C	Moyenne
07/07	14h57	Mortier LA	1,85 L	1 L	01:21	24	01:17
	15h01	Mortier LA	1,85 L	1 L	01:13	24	
	15h07	Mortier LA	1,85 L	1 L	01:16	24	

Tableau 1 : Résultats de l'essai d'écoulement au cône de Marsh du mortier de laitier activé dans les deux laboratoires

1.8. Etalement au mini-cône

Le mini-cône utilisé pour les mesures au LMT est représenté dans la Figure 1:

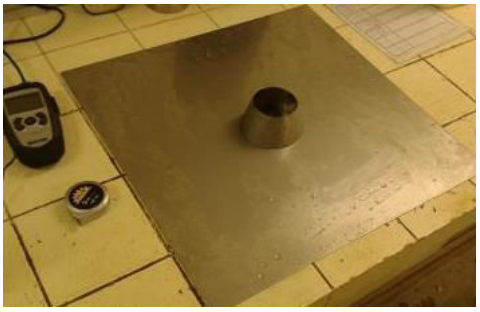


Figure 1 : Mesure de l'étalement du mortier de laitier activé au mini-cône

Il a un diamètre supérieur de 70 mm, un diamètre inférieur de 100 mm et une hauteur de 60 mm. L'expérience se déroule de la façon suivante : le plateau et le moule conique étant humidifiés, on verse le matériau dans le cône tout en le tenant fermement contre le plateau. Une fois rempli, le cône est retiré délicatement avec une remontée verticale régulière en une durée de 2 à 5 secondes. On note ensuite le rayon d'étalement obtenu.

L'effet de l'ajout du retardateur de prise est déterminé en faisant l'essai sur la formulation étudiée comme sur la formulation sans citrates. Les étalements obtenus sont représentés par la Figure 2 et la Figure 3:

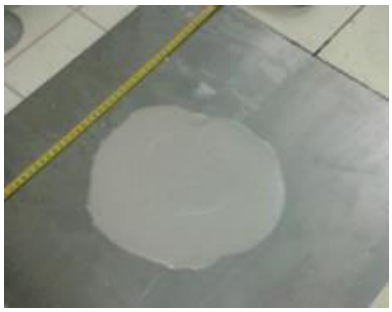


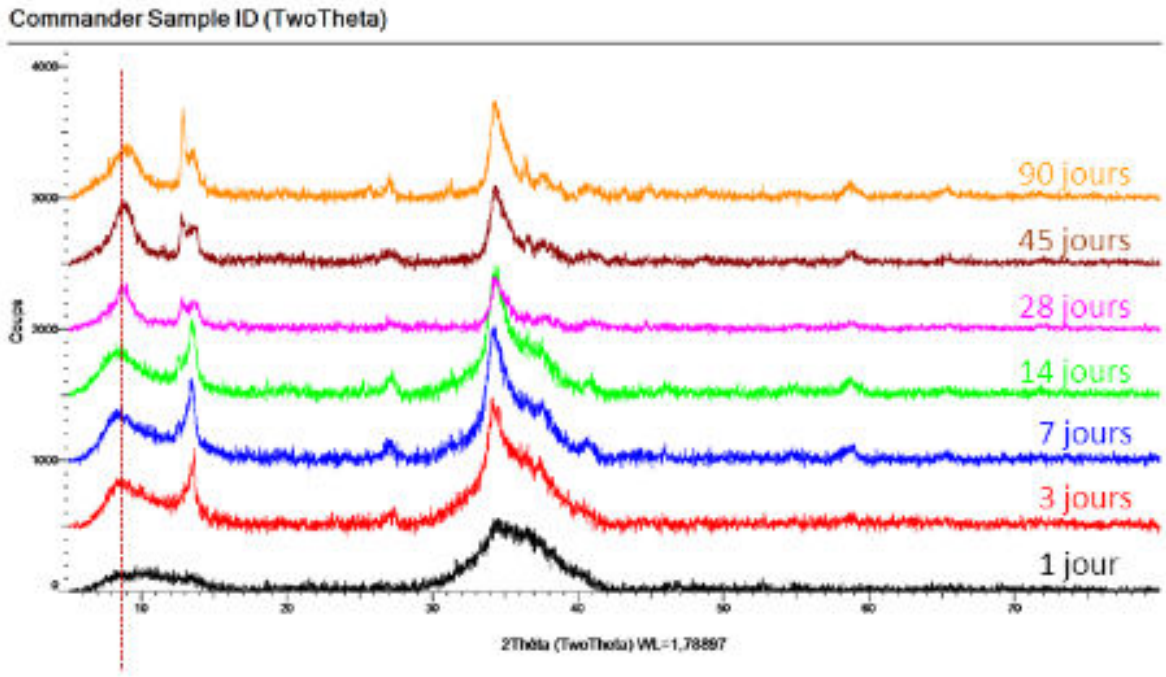
Figure 2 : Etalement au mini-cone du mortier de laitier activé (avec citrates de sodium)

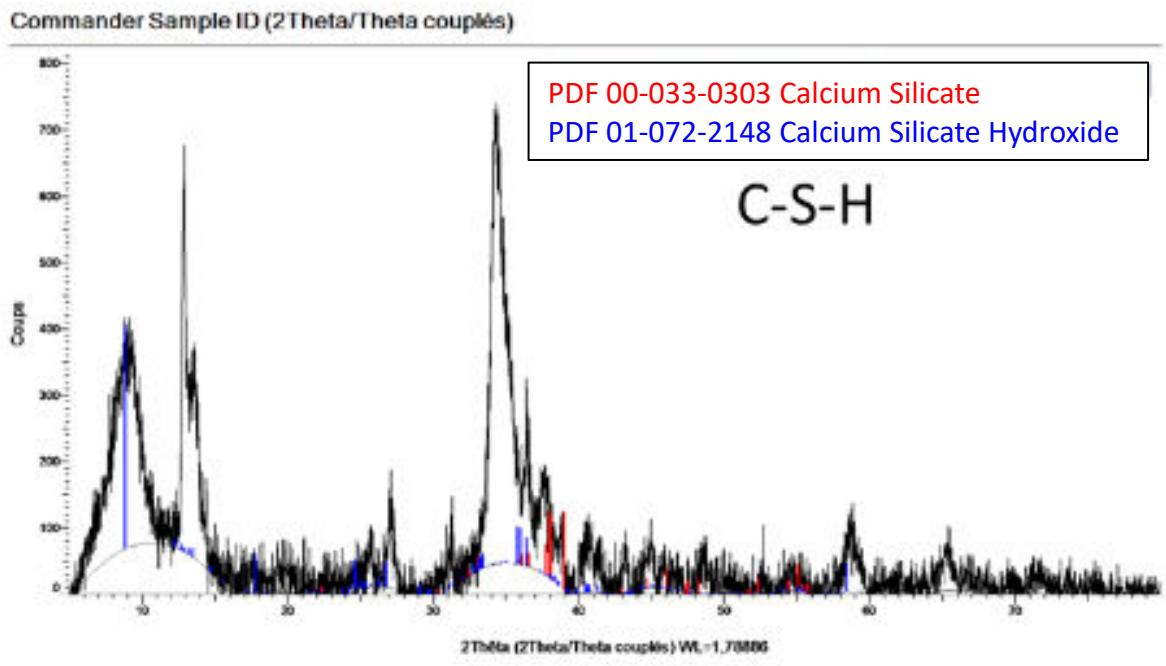
Figure 3 : Etalement au mini-cone du mortier de laitier activé (sans citrates de sodium)

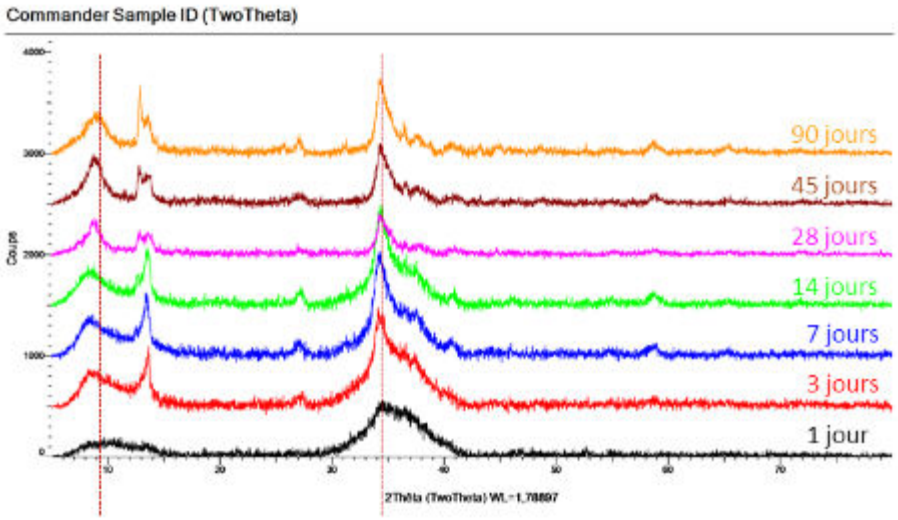
L'ajout du retardateur de prise joue également sur la rhéologie du mélange. Un étalement de 23 cm a été trouvé pour la formulation principale alors qu'en retirant le retardateur de la composition, l'étalement est devenu de 19,2 cm. Le mortier est donc beaucoup plus visqueux en présence de citrates.

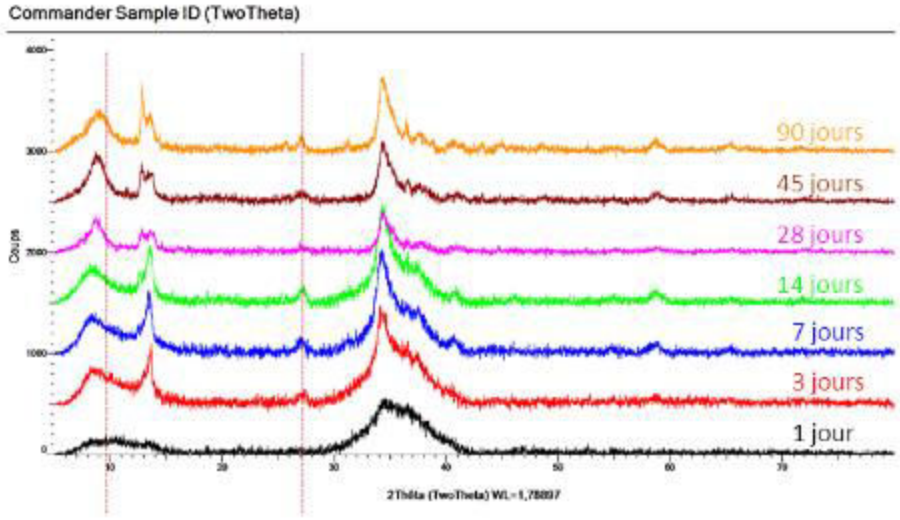
ANNEXE 3. DIFFRACTION AUX RAYONX X (DRX) – PRODUITS D'HYDRATATION

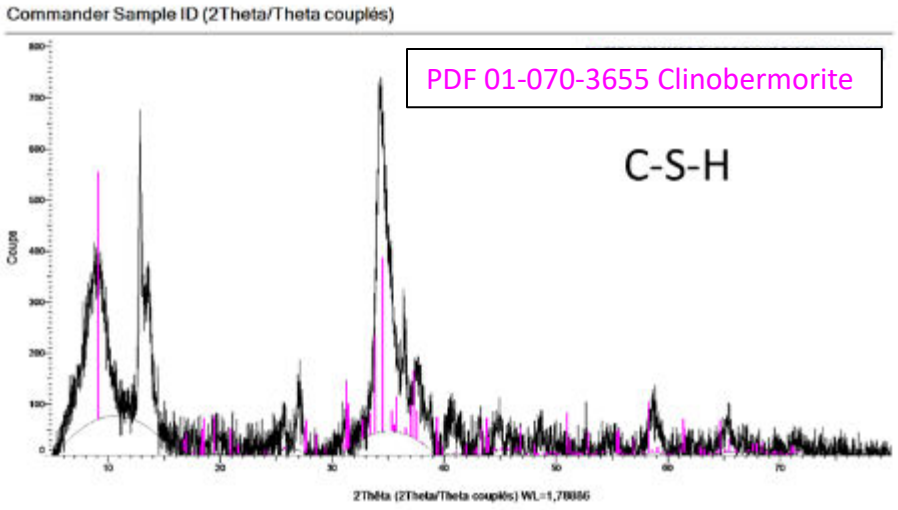
Les analyses DRX sont effectuées sur des échantillons de pâte de laitier activé à l'âge de 1, 3, 7, 14, 28, 45 et 90 jours. La source utilisée est une source de Cobalt (Co) à 30kV. Les angles de diffractions balayés (2θ) vont de 5 à 80°. Les diffractogrammes obtenus sur les échantillons ainsi que ceux qui ont servi à identifier les phases sont illustrés dans cette annexe.

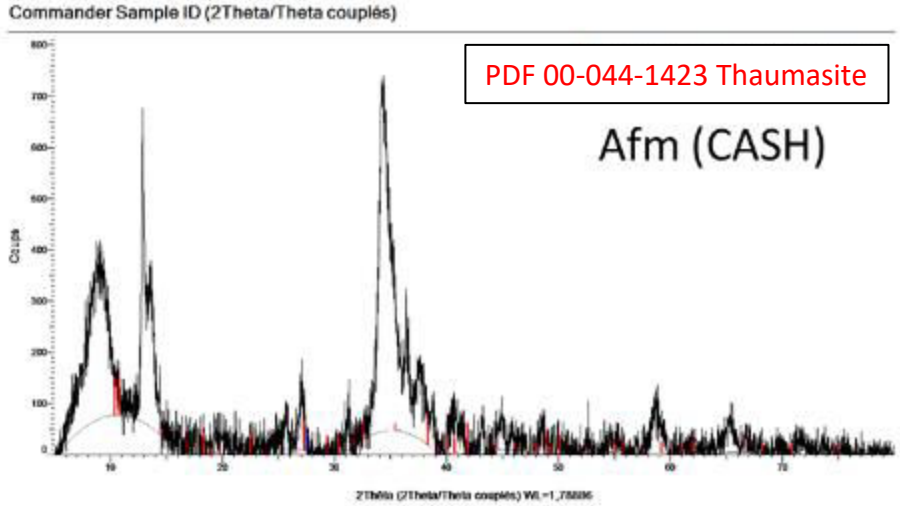


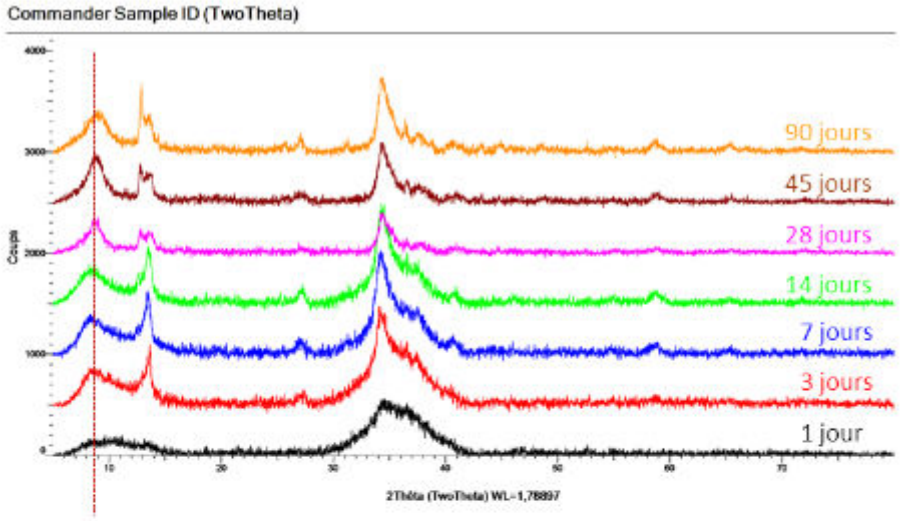


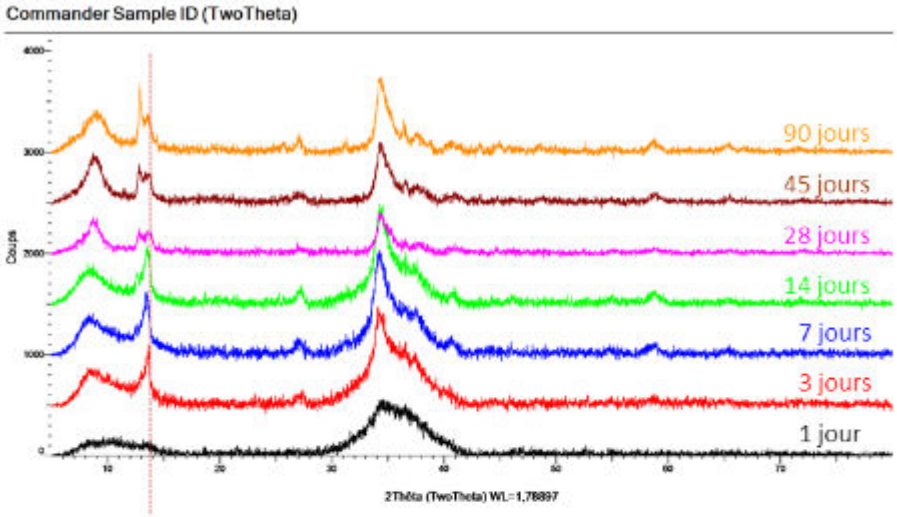

Commander Sample ID (TwoTheta)
90 jours
45 jours
28 jours
14 jours
7 jours
3 jours
1 jour
Coups
2Théta (TwoTheta) WL=1,78897

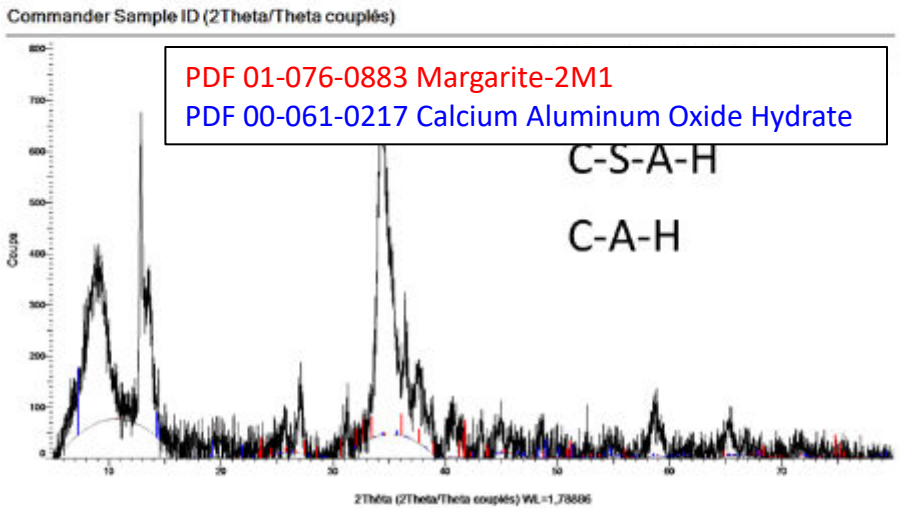

Commander Sample ID (TwoTheta)
90 jours
45 jours
28 jours
14 jours
7 jours
3 jours
1 jour
Coups
2Théta (TwoTheta) WL=1,78897

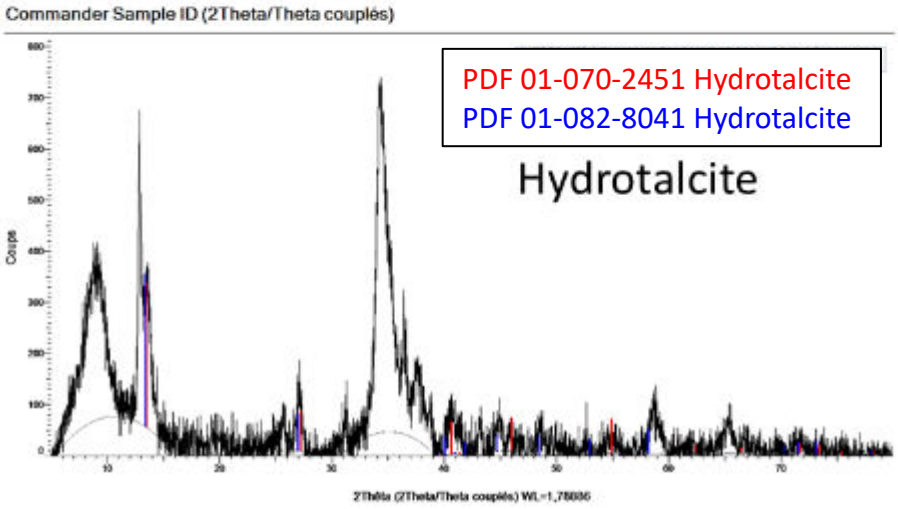

Commander Sample ID (2Theta/Theta couplés)
PDF 01-070-3655 Clinobermorite
C-S-H
Coups
2Théta (2Theta/Theta couplés) WL=1,78886


Commander Sample ID (2Theta/Theta couplés)
PDF 00-044-1423 Thaumasite
Afm (CASH)
Coups

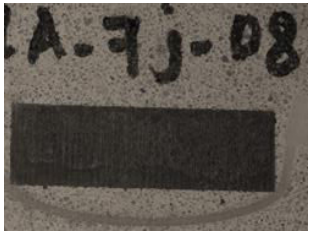
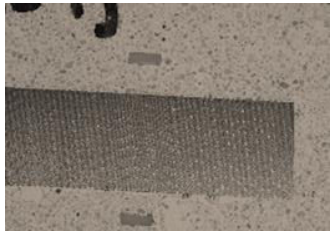
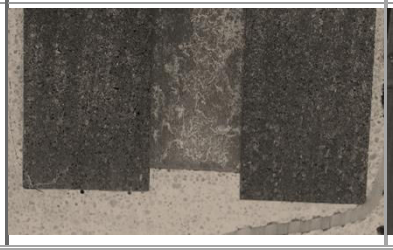
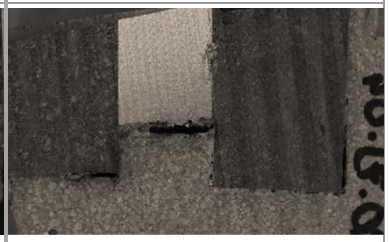
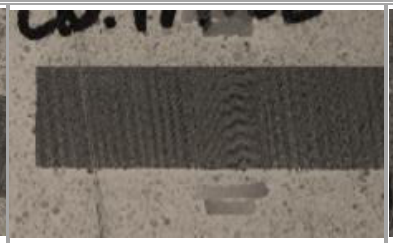
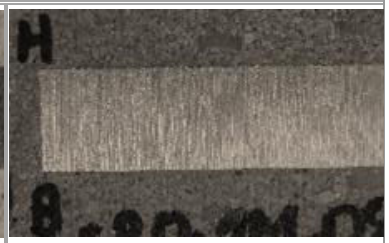
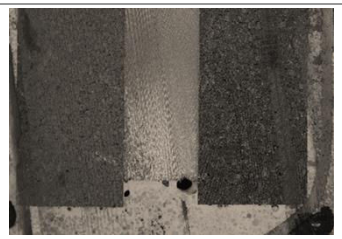

Commander Sample ID (TwoTheta)
90 jours
45 jours
28 jours
14 jours
7 jours
3 jours
1 jour
Coups
2Théta (TwoTheta) WL=1,78897

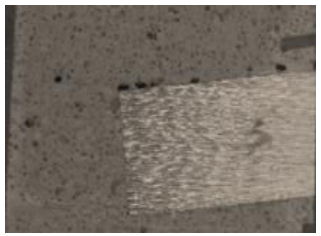
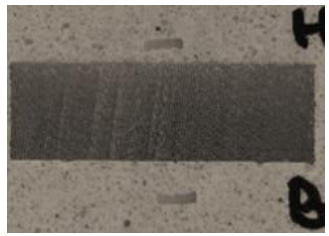
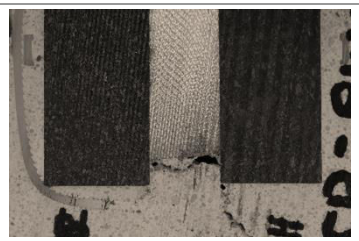
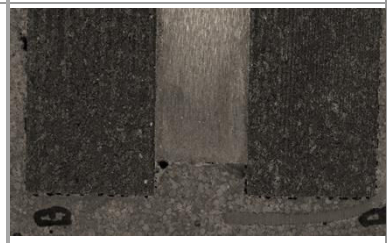
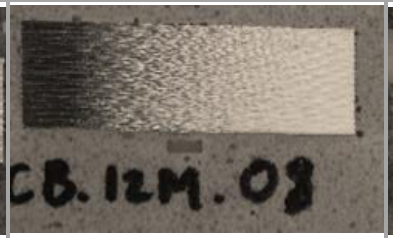
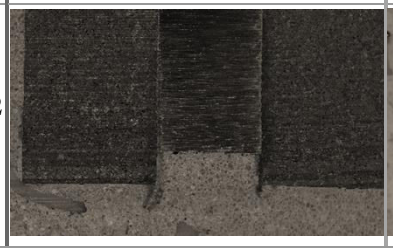
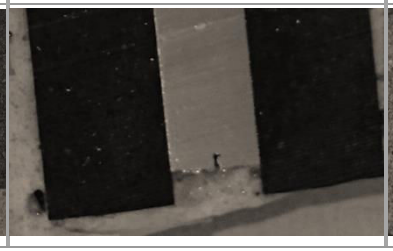

Commander Sample ID (TwoTheta)
90 jours
45 jours
28 jours
14 jours
7 jours
3 jours
1 jour
Coups
2Théta (TwoTheta) WL=1,78897


Commander Sample ID (2Theta/Theta couplés)
PDF 01-076-0883 Margarite-2M1
PDF 00-061-0217 Calcium Aluminum Oxide Hydrate
C-S-A-H
C-A-H
Coups
2Théta (2Theta/Theta couplés) WL=1,78896


Commander Sample ID (2Theta/Theta couplés)
PDF 01-070-2451 Hydrotalcite
PDF 01-082-8041 Hydrotalcite
Hydrotalcite
Coups
2Théta (2Theta/Theta couplés) WL=1,78896

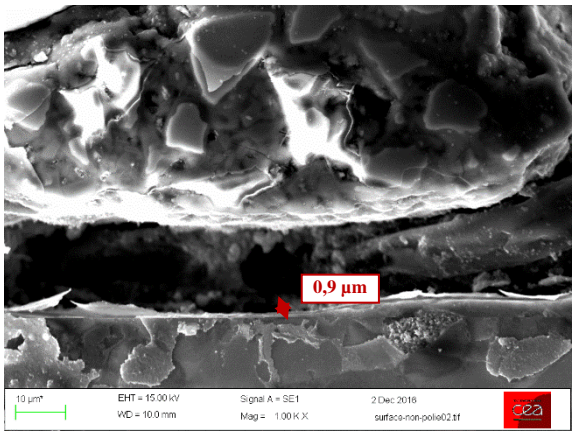
ANNEXE 4. PHOTOS DES ECHANTILLONS D'OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES APRES DECOUPE

Corrosion	Laitier alcali-activé (LA)	CEM I 52.5 N CE CP2 NF <<SB>> (CB)	CEM I 52.5 N-SR0 CE PM-CP2 NF (SR0)
Généralisée 7 jours			
Galvanique 7 jours			
Généralisée 1 mois			
Galvanique 1 mois			

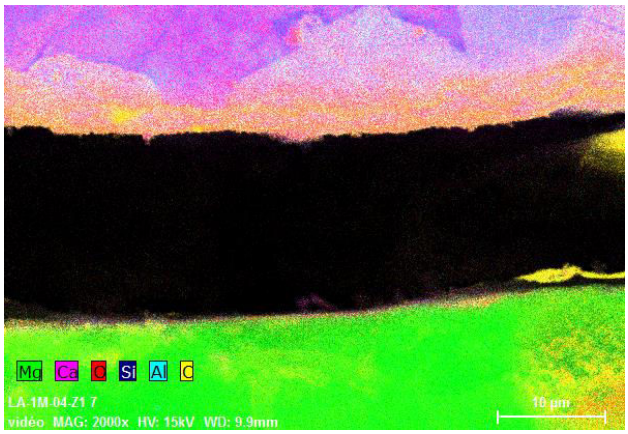
Généralisée 6 mois			
Galvanique 6 mois			
Généralisée 12 mois			
Galvanique 12 mois			

ANNEXE 5. CARACTERISATION MEB/EDS

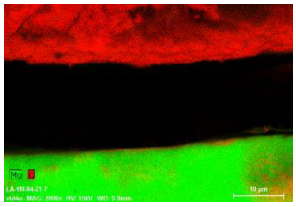
Pour ces analyses au MEB/EDS, les échantillons sont rendus conducteurs par dépôt sous vide d'une fine couche de carbone afin d'éviter l'accumulation des électrons à la surface de la section polie, ce qui traduirait un effet de charge et une image artificiellement brillante. Les acquisitions sont faites avec une tension d'accélération de 15 kV.



(a) Image MEB de l'échantillon

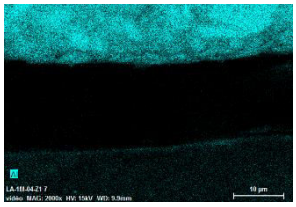


(b) Cartographie des éléments identifiés

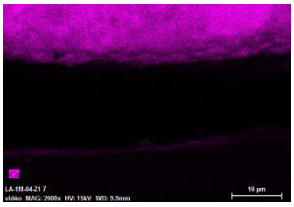


(c) Cartographie des éléments Mg et O

(d) Cartographie des éléments Mg, O et C

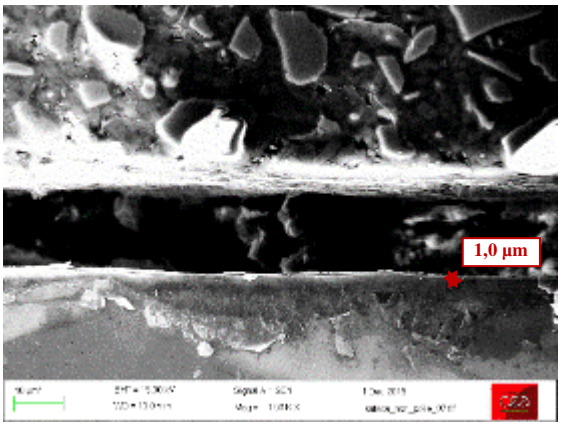


(e) Cartographie de l'élément Al

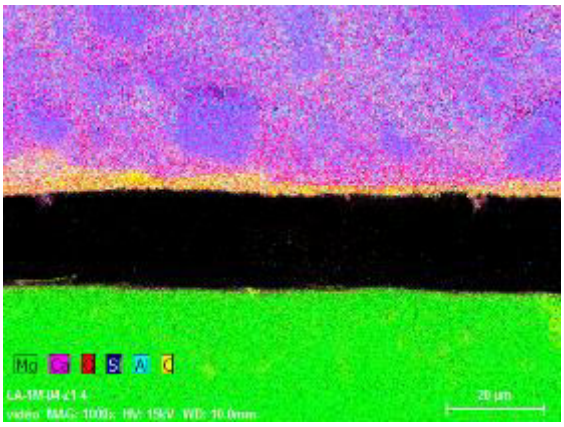


(f) Cartographie de l'élément Ca

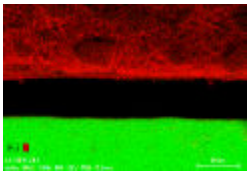
Figure 4 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de corrosion généralisée de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de laitier activé (LA) pendant sept jours



(a) Image MEB de l'échantillon

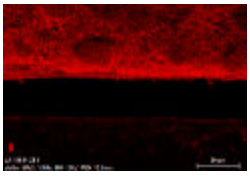


(b) Cartographie des éléments identifiés

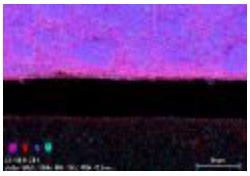


(c) Cartographie des éléments Mg et O

(d) Cartographie des éléments Mg, O et C

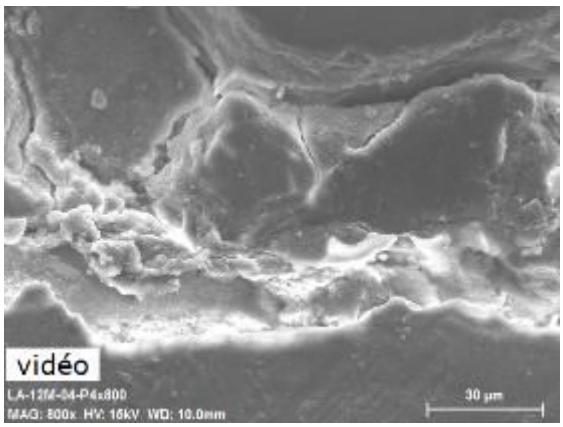


(e) Cartographie de l'élément O

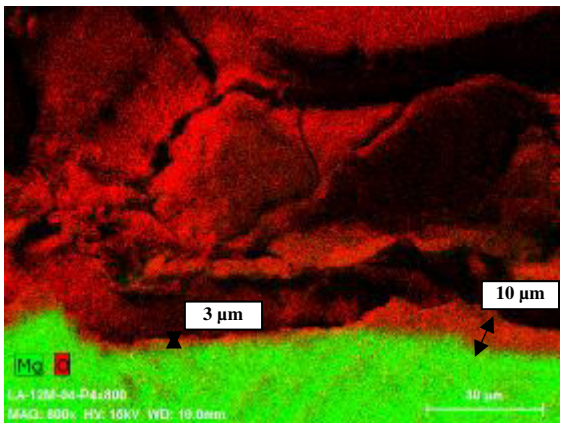


(f) Cartographie des éléments Al, Ca et Si

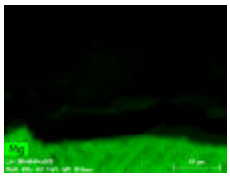
Figure 5 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de corrosion généralisée de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de laitier activé (LA) pendant six mois



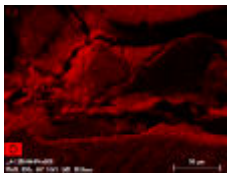
(a) Image MEB de l'échantillon



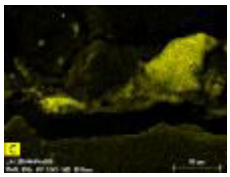
(b) Cartographie des éléments Mg et O



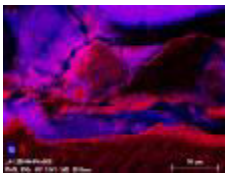
(c) Cartographie de l'élément Mg



(d) Cartographie de l'élément O

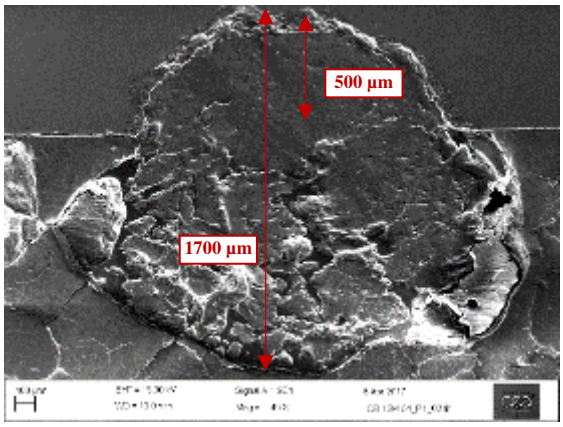


(e) Cartographie de l'élément Al

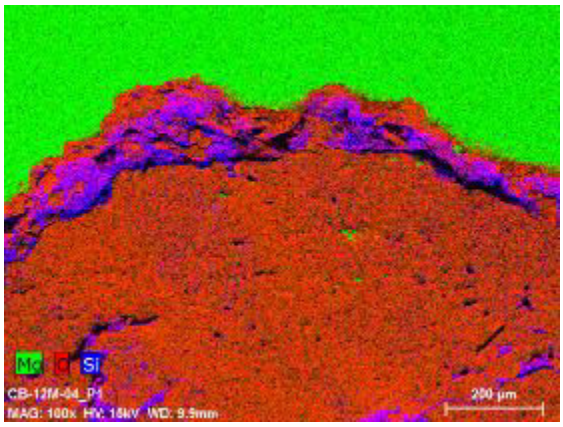


(f) Cartographie des éléments O et Si

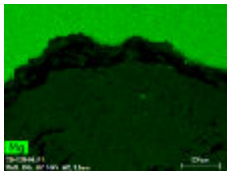
Figure 6 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de de corrosion galvanique de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de laitier activé (LA) pendant un an



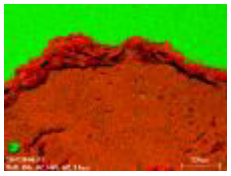
(a) Image MEB de l'échantillon



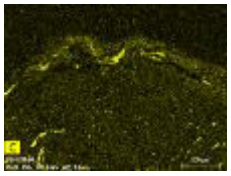
(b) Cartographie des éléments Mg, O et Si



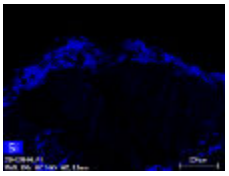
(c) Cartographie de l'élément Mg



(d) Cartographie des éléments Mg et O

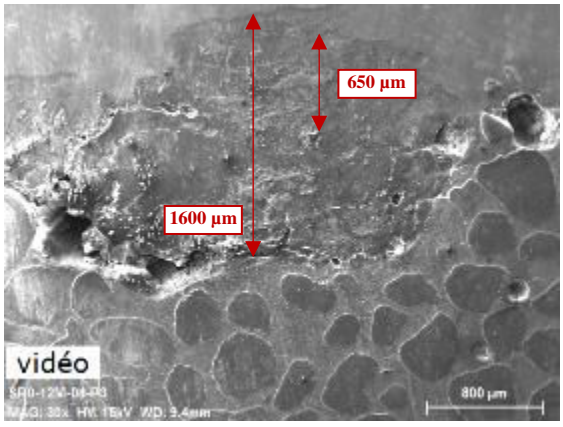


(e) Cartographie de l'élément C

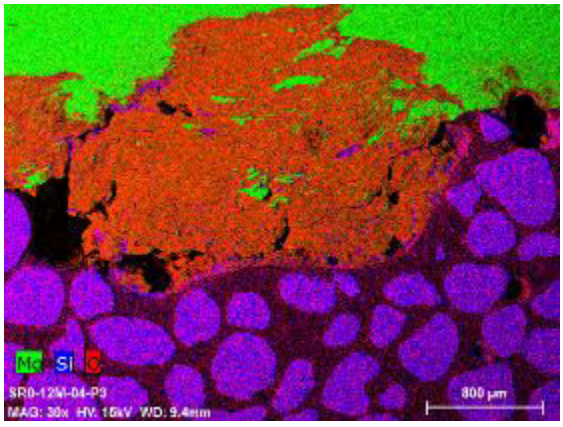


(f) Cartographie de l'élément Si

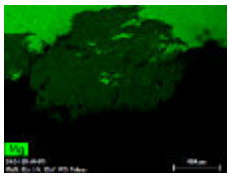
Figure 7 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de corrosion galvanique de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de ciment blanc (CB) pendant un an



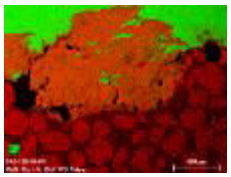
(a) Image MEB de l'échantillon



(b) Cartographie des éléments Mg, Si et O

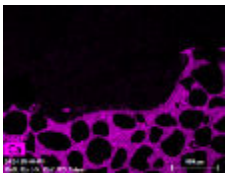


(c) Cartographie de l'élément Mg



(d) Cartographie des éléments Mg et O

(e) Cartographie de l'élément C



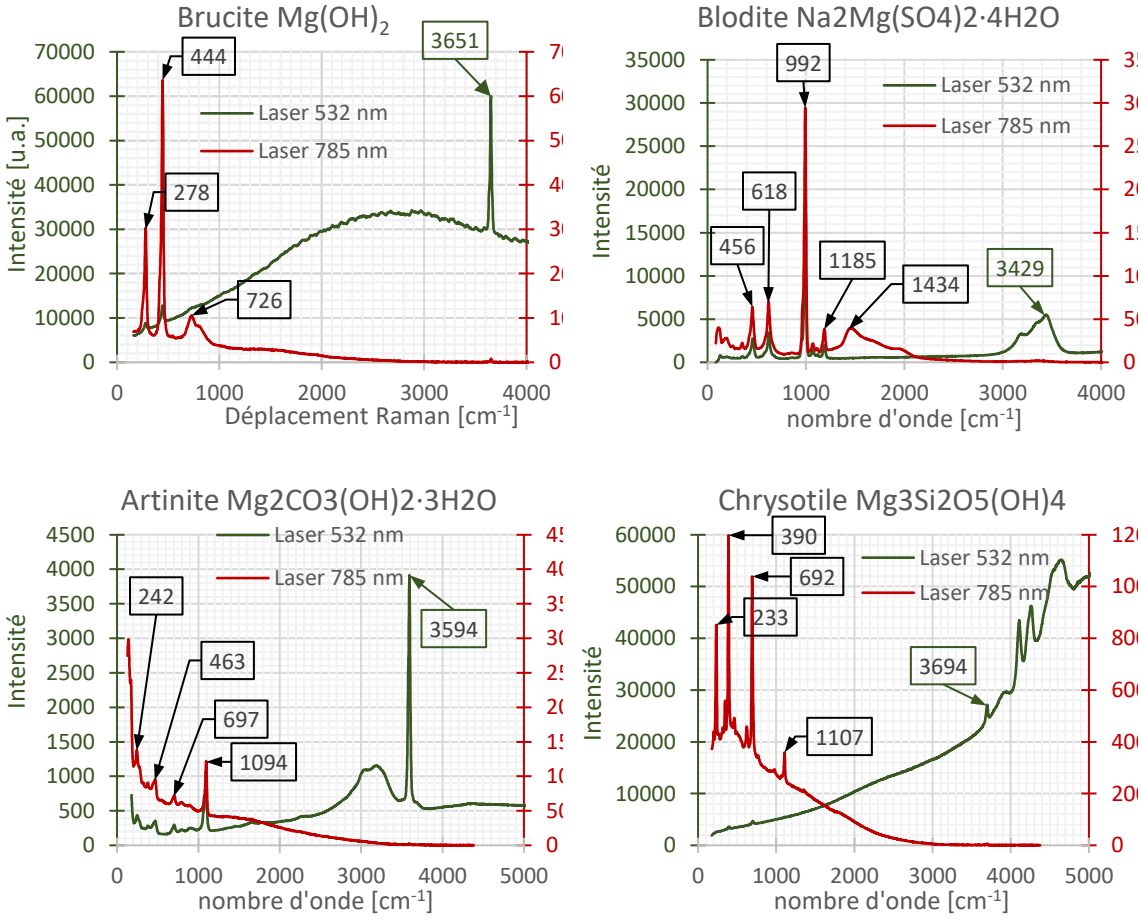
(f) Cartographie de l'élément Ca

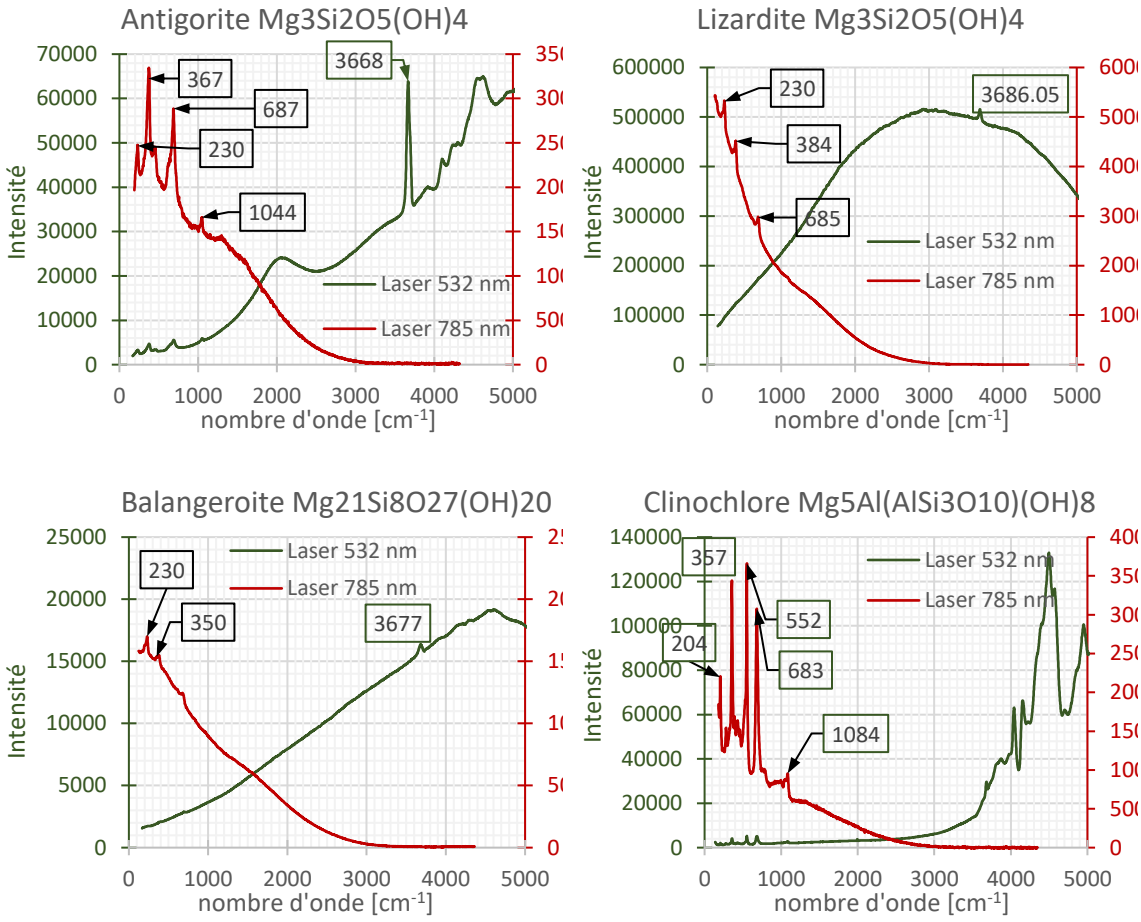
Figure 8 : Imagerie MEB et analyse EDS effectuées sur l'échantillon de corrosion galvanique de Mg-1,2%Mn enrobé dans le mortier de ciment blanc (SR0) pendant un an

ANNEXE 6. SPECTRES RAMAN DE REFERENCE

. L'effet Raman consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et lié aux vibrations de ses édifices atomiques (vibration des liaisons atomiques des molécules) [Techniques de l'Ingénieur P2865 V2].

La calibration du spectromètre est réalisée à l'aide d'un échantillon de silicium juste avant les analyses (raie caractéristique à 520,5 cm^{-1}). Les spectres de référence de la base de données électronique RRUFF sont utilisés pour l'identification des produits de corrosion.




Antigorite Mg3Si2O5(OH)4
Intensité
nombre d'onde [cm-1]
367
687
230
1044
3668
Laser 532 nm
Laser 785 nm
Lizardite Mg3Si2O5(OH)4
230
384
685
3686.05
Laser 532 nm
Laser 785 nm
Balangeroite Mg21Si8O27(OH)20
230
350
3677
Laser 532 nm
Laser 785 nm
Clinochlore Mg5Al(AlSi3O10)(OH)8
357
204
552
683
1084
Laser 532 nm
Laser 785 nm

ANNEXE 7. SUIVIS DE LA CORROSION GALVANIQUE PAR GRAVIMETRIE ET ELECTROCHIMIE

1. Protocole de desquamation et récapitulatif des épaisseurs de métal corrodé selon le type de corrosion et le liant hydraulique d'enrobage

L'évolution de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la durée de trempe peut être reproduite par une loi bilinéaire comme suit (Figure 4.4.1) :

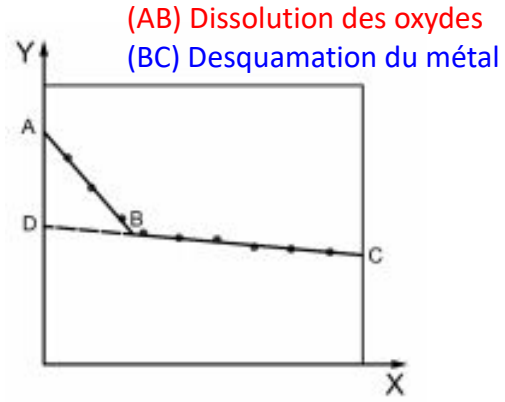


Figure 9 : Evolution de la masse de l'échantillon testé (Y) en fonction de la durée de trempe (X)

La première phase (AB) correspond à la dissolution des oxydes à la surface du métal alors que la deuxième (BC) traduit le début de la dissolution du métal. En effet, bien que les solutions de desquamation soient définies de façon à ne pas dissoudre le métal, à partir d'un certain temps, ces solutions commencent à attaquer le métal. Au lieu d'avoir donc une pente nulle correspondant à une stabilisation de la masse, une pente constante, très faible, traduisant le début de l'attaque du métal sain, est observée. Réellement, la masse de métal sain dans l'échantillon est comprise entre celle qui correspond au point B et celle qui correspond au point D (masse nette de l'échantillon sans produits de corrosion, extrapolation de la pente BC). Les résultats présentés dans le manuscrit correspondent à la première valeur (les incertitudes déterminées entre les deux valeurs B et D sont très faibles).

Tableau 2 : Epaisseur de métal corrodé en corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-1,2% Mn dans le mortier de laitier activé

Temps de corrosion	Corrosion généralisée	Corrosion galvanique
7 jours	1,0 ± 0,3 µm	1,2 ± 0,0 µm
1 mois	0,6 ± 0,2 µm	1,7 ± 0,3 µm
6 mois	1,2 ± 0,1 µm	4,9 ± 1,0 µm
1 an	2,2 ± 0,0 µm	9,5 ± 1,4 µm
2 ans	0,5 ± 0,1 µm	4,1 ± 1,6 µm

Tableau 3 : Epaisseur de métal corrodé en corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment blanc

Temps de corrosion	Corrosion généralisée	Corrosion galvanique
7 jours	0,9 ± 0,2 µm	82,4 ± 33,6 µm
1 mois	1,2 ± 0,1 µm	62,4 ± 17,7 µm
6 mois	1,8 ± 0,1 µm	64,4 ± 9,7 µm
1 an	2,0 ± 0,6 µm	75,5 ± 22,4 µm
2 ans	0,7 ± 0,0 µm	28,9 ± 14,8 µm

Tableau 4 : Epaisseur de métal corrodé en corrosion généralisée et galvanique de l'alliage Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment SR0

Temps de corrosion	Corrosion généralisée	Corrosion galvanique
7 jours	2,1 ± 0,5 µm	144,7 ± 80,0 µm
1 mois	1,9 ± 0,2 µm	105,9 ± 35,6 µm
6 mois	2,2 ± 0,9 µm	82,8 ± 26,8 µm
1 an	3,0 ± 0,3 µm	89,2 ± 38,2 µm
2 ans	1,3 ± 0,2 µm	40,0 ± 9,6 µm

2. Suivi du courant de corrosion dans les trois mortiers par ZRA et comparaison de la cinétique de corrosion par rapport à celle déterminées par gravimétrie

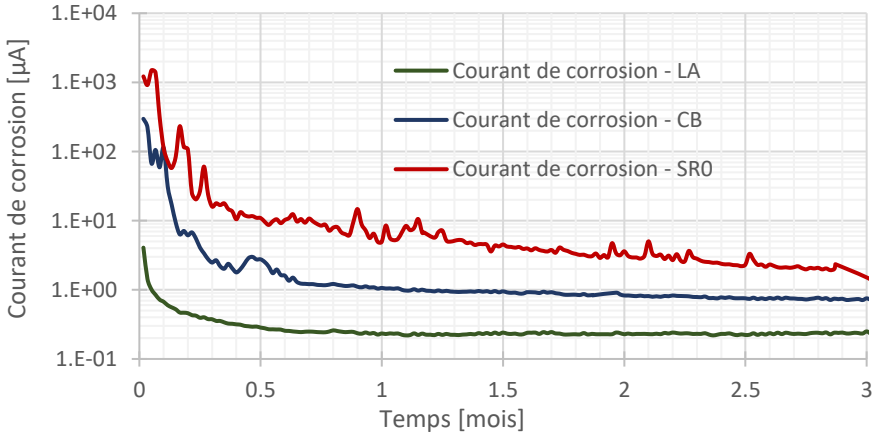


Figure 10 : Comparaison du courant de corrosion galvanique dans les trois mortiers étudiés

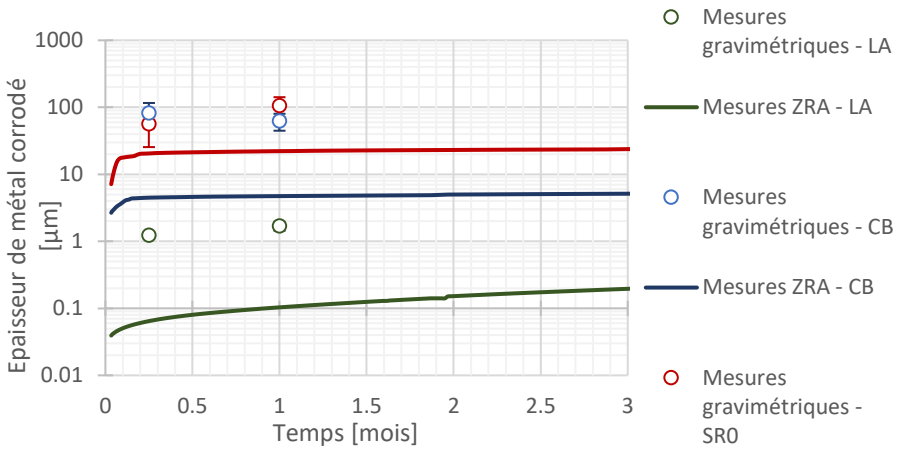


Figure 11 : Comparaison de l'évolution de l'épaisseur attaquée en corrosion galvanique dans les trois mortiers étudiés

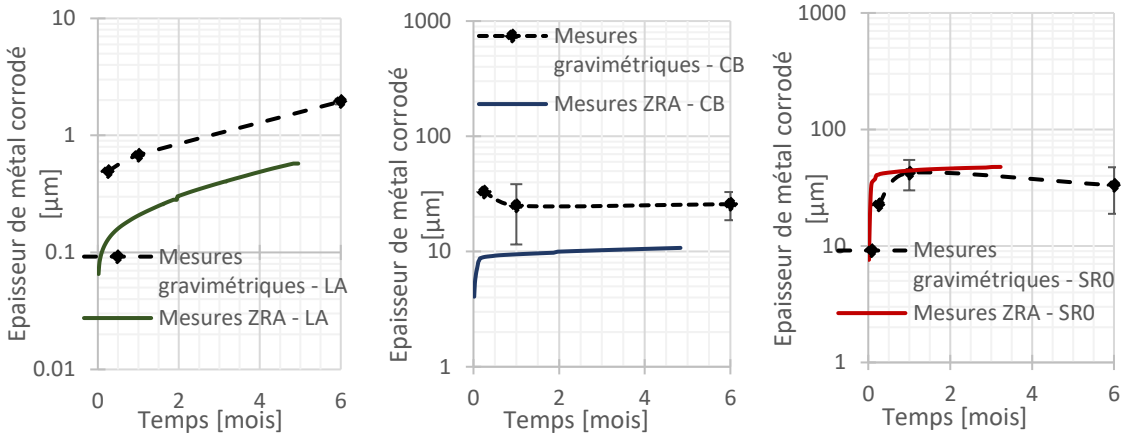


Figure 12 : Comparaison entre la vitesse de corrosion issue des mesures gravimétriques et celle issue du suivi électrochimique en prenant en compte la surface totale des inclusions comme étant active et en tenant compte du phénomène NDE (dans le LA – CB puis SR0)

ANNEXE 8. DIAGRAMMES DE NYQUIST – DONNEES SIE – EPROUVETTES B

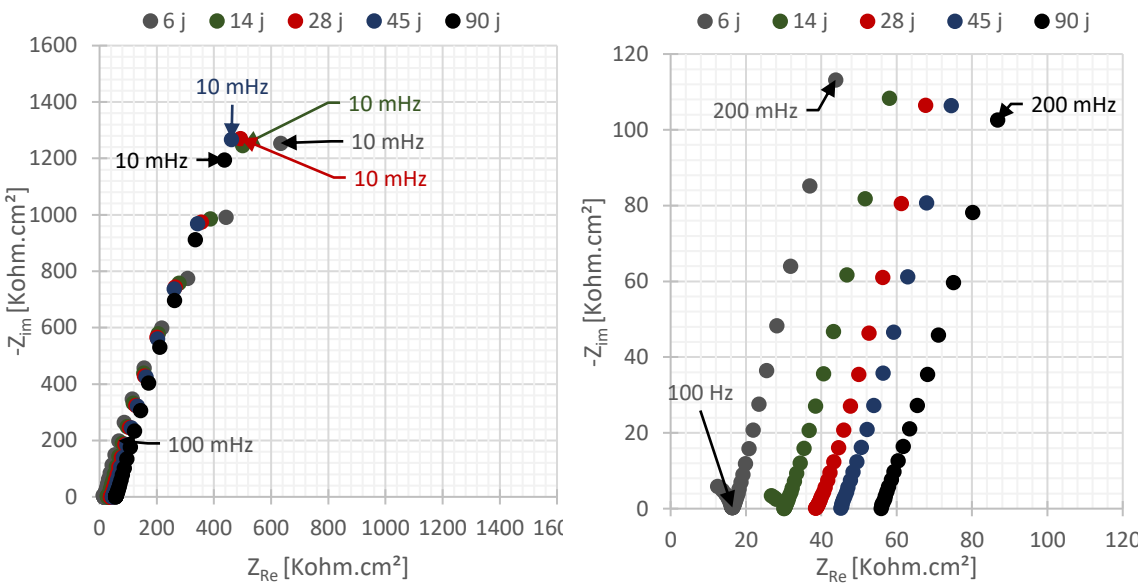


Figure 13 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de laitier activé – Eprouvette b (a) ensemble des données (b) basses fréquences

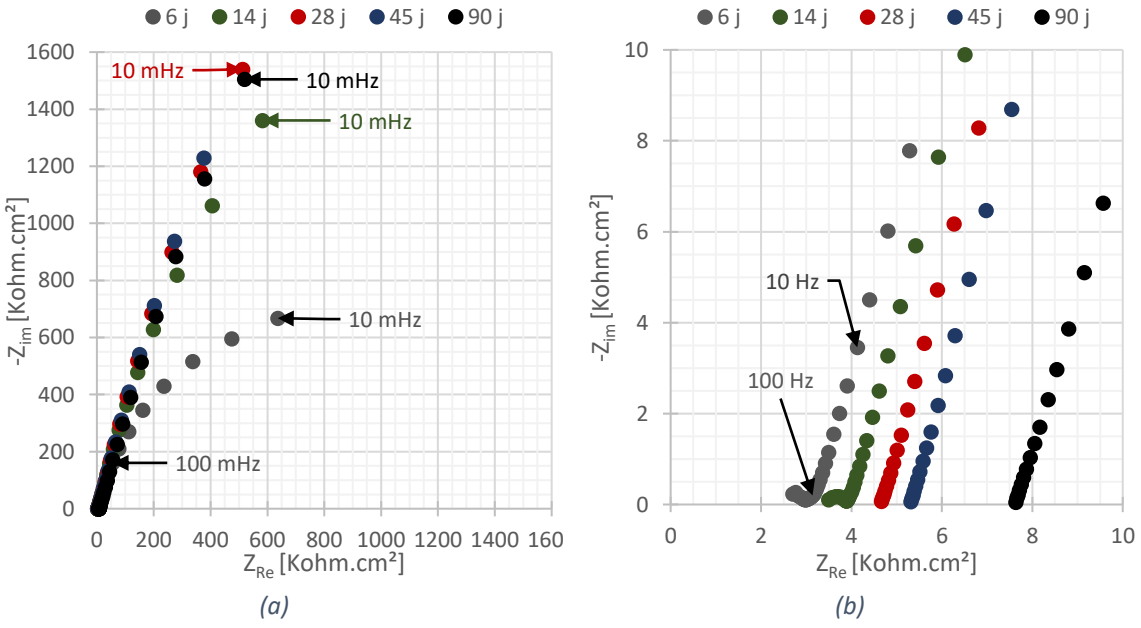


Figure 14 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment blanc – Eprouvette b (a) ensemble des données (b) basses fréquences

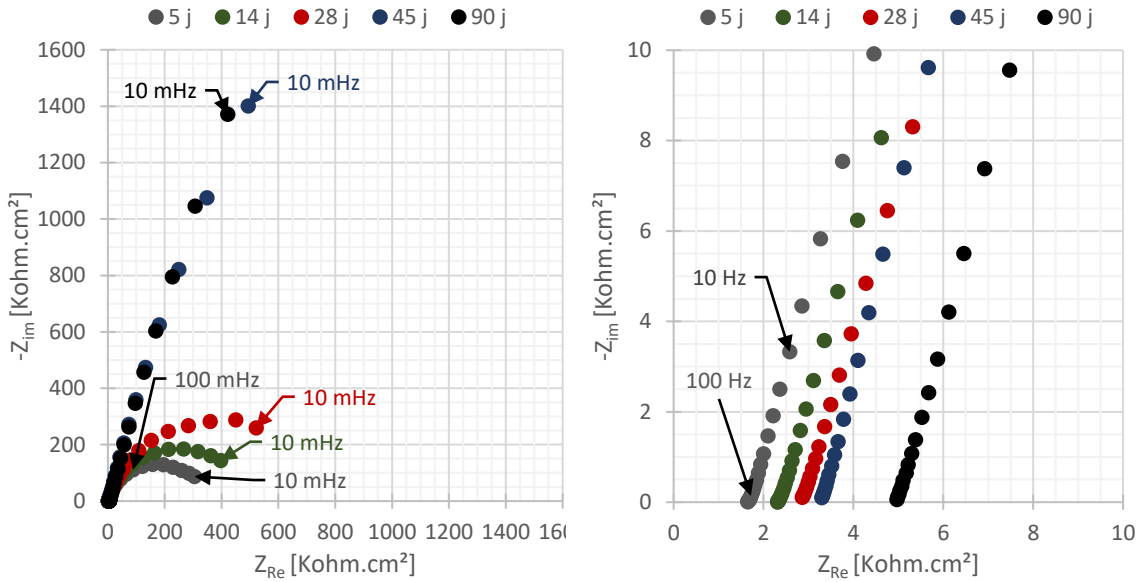


Figure 15 : Diagrammes de Nyquist représentant les acquisitions SIE de corrosion généralisée du Mg-1,2% Mn dans le mortier de ciment SR0 – Eprouvette b (a) ensemble des données (b) basses fréquences

Type de mortier	Temps de corrosion [jours]	Potentiel de corrosion libre [mV vs. Graphite]	Vitesse de corrosion [µm.an^{-1}]	Epaisseur de métal corrodé à partir de 6 jours [µm]
Laitier alcali-activé (LA) Ep b	6	-769,4	$2{,}24.10^{-1}$	0
	14	-753,3	$1{,}47.10^{-1}$	$1{,}56.10^{-3}$
	28	-857,0	$3{,}54.10^{-2}$	$3{,}18.10^{-3}$
	45	-912,7	$2{,}59.10^{-2}$	$4{,}1.10^{-3}$
	97	-820,6	$1{,}66.10^{-2}$	$6{,}62.10^{-3}$
CEM I 52.5 N CE CP2 NF <<SB>> (CB) Ep b	6	-1072,1	$1{,}36.10^{-1}$	0
	14	-1007,4	$7{,}57.10^{-2}$	$3{,}51.10^{-3}$
	28	-1001,0	$4{,}26.10^{-2}$	$5{,}54.10^{-3}$
	45	-1006,2	$2{,}48.10^{-2}$	$6{,}73.10^{-3}$
	90	-1118,2	$1{,}53.10^{-2}$	$9{,}42.10^{-3}$
CEM I 52.5 N-SR0 CE PM-CP2 NF (SR0) Ep b	5	-1338,5	1,4	0
	14	-1499,3	$9{,}7.10^{-1}$	$2{,}89.10^{-2}$
	28	-786,7	$6{,}22.10^{-1}$	$6{,}07.10^{-2}$
	45	-831,7	$3{,}63.10^{-2}$	$8{,}97.10^{-2}$
	90	-871,2	$2{,}91.10^{-2}$	$9{,}42.10^{-2}$

ANNEXE 9. ILLUSTRATIONS DES RESULTATS DE SIMULATIONS NUMERIQUES

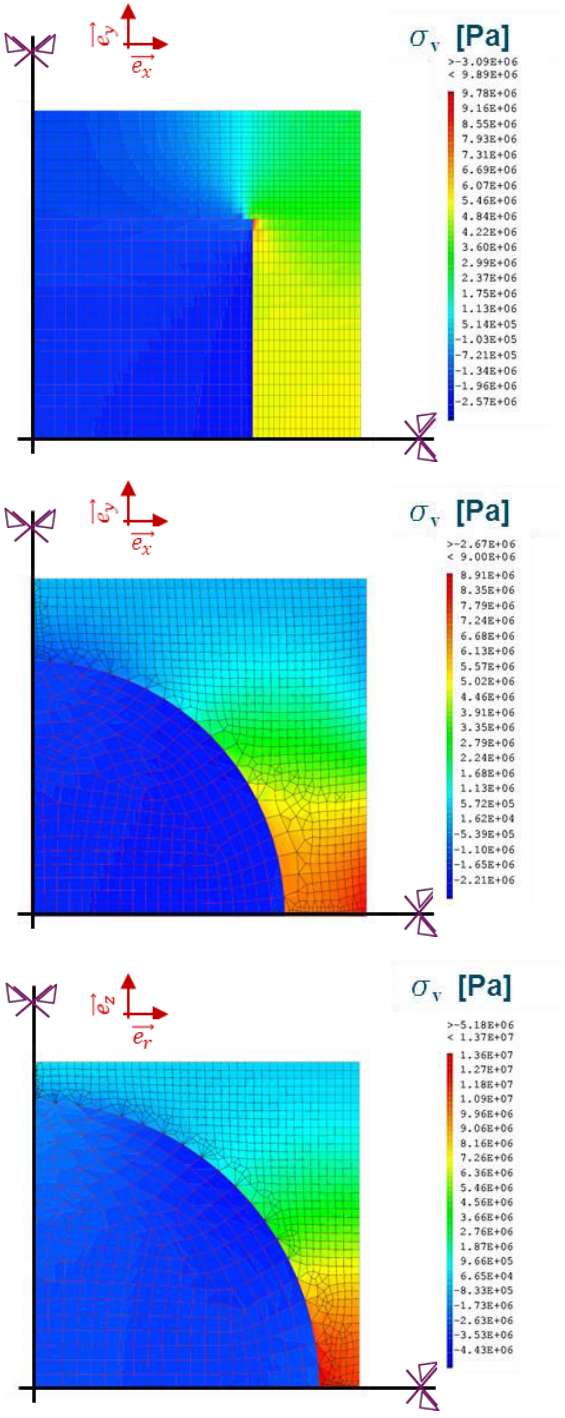


Figure 16 : Champs de contraintes verticales équivalentes induites par la restriction des déformations de retrait endogène du liant hydraulique à l'âge de 170 jours – effet de la forme des inclusions : cubique, cylindrique puis sphérique

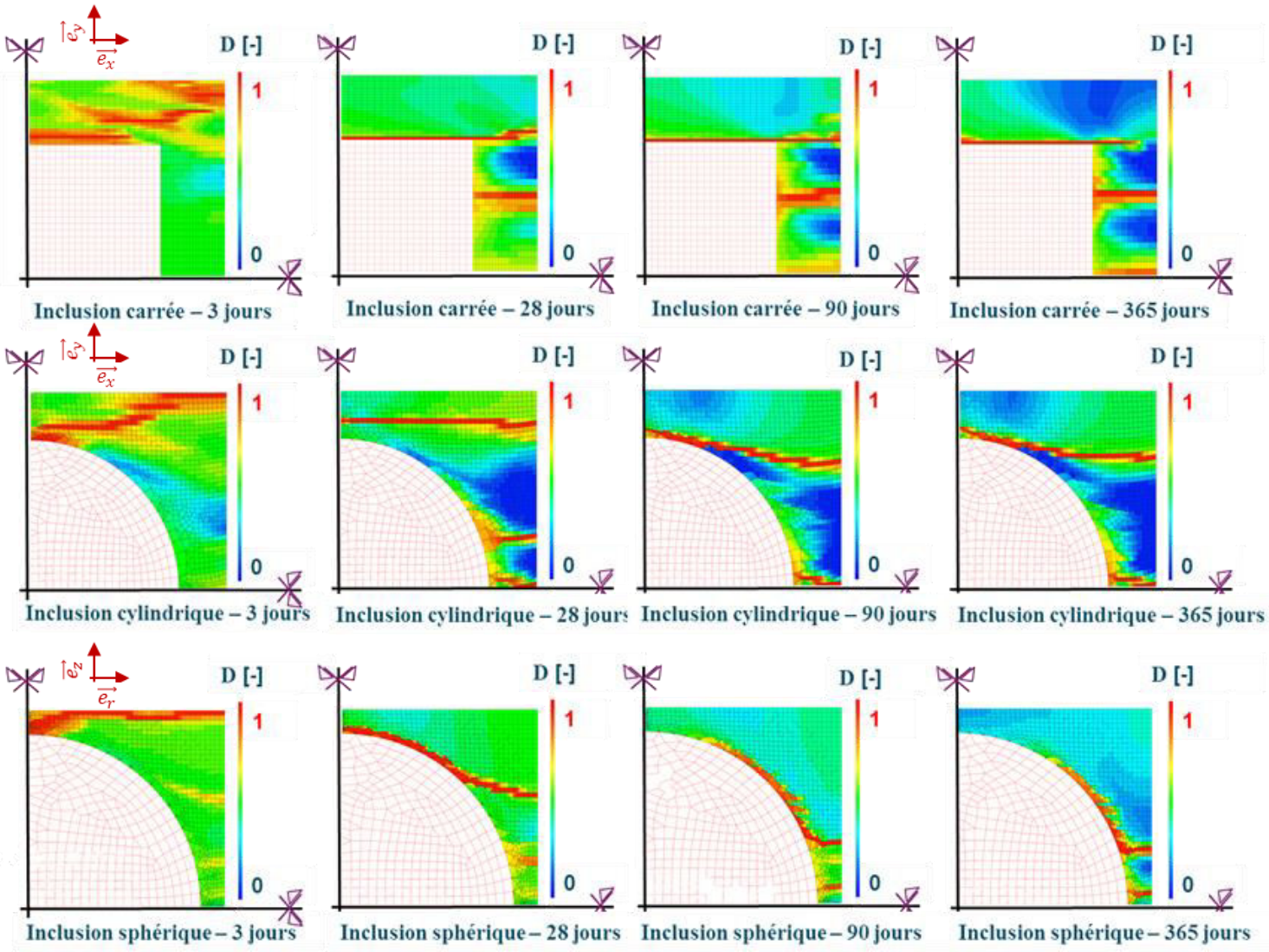


Figure 17 : Cartes d'endommagements obtenus suite à l'essai de traction simulé sur la cellule d'homogénéisation pour déterminer la résistance en traction de l'ensemble mortier-graphite – effet de la forme géométrique de l'inclusion

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Title : Immobilization of magnesium wastes using alkali-activated material : experimental and numerical study

Keywords: alkali-activated slag, hydration, delayed behavior, magnesium, corrosion.

Abstract: The operation phase of the first generation of nuclear reactors in France has generated magnesium and graphite long lived low-level wastes (LLW-LL). Their conditioning in a hydraulic binder matrix is being addressed. In order to study the behavior of these packages, several coupled mechanisms have to be considered: the magnesium alloy can corrode within the encapsulating matrix, especially when galvanic coupling with the graphite occurs. The corrosion of the metal results in the development of corrosion products. Their growth around the metal and the restriction of the hydraulic binder's delayed strains may lead to the generation of internal stresses. The verification of certain safety requirements (dimensional stability of the package and low hydrogen production) is therefore essential. It requires the development of a numerical model able to predict the behavior of these packages.

In particular, a sodium hydroxide activated blast furnace slag mortar is being addressed. It belongs to the family of alkali-activated materials for which the modelling of ageing behavior is rarely approached. Hence, the construction of the numerical model involves a large experimental campaign covering the thermo-chemo-mechanical behavior of the alkali-activated mortar and the corrosion of magnesium in hydraulic binders. Meso-scale homogenization calculations are undertaken in order to determine upscaled properties of the mix (matrix + wastes) and carry out simulations on the scale of the packages.

Regarding the first experimental study axis, a relatively low hydration heat is measured. This is beneficial with respect to the internal stress generated from the self-restriction of the thermal strains within massive structures. Nevertheless, the materials undergoes a particular autogenous shrinkage strains showing an increase even at long term. However, its basic creep strains are shown to be important which could result in stress relaxation and avoids damage related to shrinkage restriction.

Regarding the metal's corrosion behavior in the alkali-activated mortar, it is compared to the one in two different ordinary Portland cement (OPC) based mortars. Microscopic observations are conducted on samples especially designed to monitor the galvanic corrosion of the alloy. They show the aggressiveness in OPC mortars (localized corrosion manifested by holes and layered microstructure) against limited homogeneous corrosion in alkali-activated mortar. Additionnaly, corrosion kinetics are determined using different experimental methods: mass loss and electrochemical measurements. The complementary results of these two types of measurements also show a low corrosion in the alkali-activated slag mortar with a passive state of the metal achived at six months of embedment. This advantage of slag mortar is explained by a high electrical resistivity with respect to OPC mortars, determined by electrochemical impedance spectroscopy.

Finite element simulations are performed, using Cast3m software, on meso-scale in order to evaluate the mechanical effect of the corrosion layer development on the surrounding matrix. The corrosion kinetics of the alloy, the nature of corrosion products and their mechanical properties identified using SEM/EDS and nano-indentation techniques are implemented. The calculations indicate low stress generation in the alkali-activated mortar.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : étude expérimentale et numérique

Mots clés : laitier de haut fourneau alcali-activé, hydratation, déformations différées, magnésium, corrosion.

Résumé : Le travail décrit dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la gestion de déchets nucléaires, de faible activité à vie longue (FA-VL), composés d'alliage de magnésium et de graphite, produits pendant l'exploitation de la première génération de réacteurs nucléaires en France. Il s'agit d'étudier la possibilité de leur immobilisation par cimentation et de comprendre le comportement des colis ainsi fabriqués tout au long de leur vie. Plusieurs mécanismes couplés sont à considérer : l'alliage de magnésium peut se corroder au sein de la matrice d'enrobage, en particulier lors du couplage galvanique avec le graphite. La croissance de produits de corrosion autour du métal et la restriction des déformations propres de la matrice cimentaire engendrent des contraintes à l'intérieur du matériau. La vérification de certaines exigences de sureté (stabilité dimensionnelle du colis et faible production d'hydrogène) nécessite donc le développement d'un outil numérique pouvant prédire le comportement mécanique des colis.

En particulier, un mortier de laitier activé à la soude, est examiné. Ce liant appartient à la famille des matériaux alcali-activés dont la modélisation numérique du comportement est peu abordée dans la littérature. La construction du modèle numérique passe ainsi par une large campagne expérimentale (caractérisation du comportement thermo-chemo-mécanique du mortier de laitier alcali-activé et de la corrosion du magnésium dans les matrices cimentaires) puis par un travail d'homogénéisation par éléments finis pour pouvoir déterminer les propriétés de l'ensemble (mortier + déchets) et mener des simulations à l'échelle du colis.

Concernant le premier axe d'étude expérimentale, un faible échauffement accompagne l'avancement des réactions d'hydratation, ce qui est bénéfique vis-à-vis des contraintes internes résultantes de l'auto-restriction des déformations thermiques au sein des structures massives. Néanmoins, les déformations de retrait endogène montrent un développement important à long terme. Ceci peut générer des contraintes internes dans le colis (en présence de restrictions), mais la grande capacité de fluage du matériau empêche la fissuration.
Concernant le deuxième axe d'étude expérimentale, le mortier de laitier activé est comparé avec deux autres mortiers à base de CEM I, pour évaluer le comportement à la corrosion de l'alliage de magnésium lorsqu'il s'y trouve enrobé. Les observations microscopiques montrent que la corrosion galvanique de l'alliage est particulièrement agressive dans les mortiers à base de CEM I (corrosion localisée se manifestant par des creusements et des microstructures en feuillets) contre une corrosion uniforme, mais faible dans le mortier de laitier alcali-activé. La cinétique de corrosion est déterminée en utilisant des techniques gravimétriques et électrochimiques. Les résultats de ces deux types de mesure sont complémentaires et témoignent également d'une faible corrosion dans le mortier de laitier activé. De plus, ils montrent une certaine passivation du métal au-delà de six mois d'enrobage. Cette propriété spécifique du mortier de laitier activé peut etre expliquée par une grande résistivité électrique par rapport aux mortiers de CEM I déterminée en analysant les données de spectroscopie d'impédance électrochimiques.
Ensuite, des premières simulations simplifiées par éléments finis à l'échelle mésoscopique sont effectuées sur Cast3m, pour modéliser l'effet mécanique du développement de la corrosion sur le mortier d'enrobage. Plusieurs paramètres sont intégrés comme la cinétique de corrosion de l'alliage ainsi que la nature des produits formés et leurs propriétés mécaniques, identifiées par des observations MEB/EDS et nano-indentation. Les résultats indiquent que les contraintes générées dans la matrice d'enrobage n'entrainent pas d'endommagement.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France