



HAL
open science

Etude comparative de la diffusion d'espèces anioniques et cationiques dans les matériaux cimentaires : étude expérimentale et numérique

Thomas Sanchez

► To cite this version:

Thomas Sanchez. Etude comparative de la diffusion d'espèces anioniques et cationiques dans les matériaux cimentaires : étude expérimentale et numérique. Génie civil. Université de La Rochelle, 2018. Français. NNT : 2018LAROS001 . tel-01865197

HAL Id: tel-01865197

<https://theses.hal.science/tel-01865197>

Submitted on 31 Aug 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.



UNIVERSITE DE LA ROCHELLE – CNRS
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux,
Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement UMR 7356



**ETUDE COMPARATIVE DE LA DIFFUSION D'ESPECES
ANIONIQUES ET CATIONIQUES DANS LES MATERIAUX
CIMENTAIRES**
-Etude expérimentale et numérique-

Thomas SANCHEZ

Thèse pour l'obtention du grade de **Docteur en Génie Civil**

Soutenance le 15 Janvier 2018

JURY

Rapporteurs

V. BAROGHEL-BOUNY
S. SAVOYE

Docteur HDR, Ingénieur IFFSTAR
Docteur HDR, CEA Saclay

Examineurs

O. AMIRI
N. MAES

Professeur, Université de Nantes
Docteur, Ingénieur SCKCEN

Invités

S. GABOREAU
A. HAMAMI
P. HENOCQ

Docteur, Ingénieur BRGM
Maître de conférences, Université de La Rochelle
Docteur, Ingénieur Andra

Directeurs de thèse

A. AÏT-MOKHTAR
O. MILLET

Professeur, Université de La Rochelle
Professeur, Université de La Rochelle

Financement par
l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs



RESUME

Dans le cadre du projet Cigeo (centre industriel pour le stockage géologique de déchets radioactifs), les matériaux cimentaires seront massivement employés. Après la fermeture du stockage, les radionucléides se retrouveront à terme sous forme d'ions en solution à la suite de la saturation des alvéoles de stockage. Ils seront alors susceptibles de migrer vers la roche hôte, les argilites du Callovo-Oxfordien, les ouvrages cimentaires constituant la première barrière qu'ils rencontreront lors de leur transfert diffusif. Par ailleurs, lorsque l'eau provenant des argilites se trouvera en contact avec les ouvrages, cela entraînera une décalcification et une dégradation progressive du matériau cimentaire. La diffusion d'espèces ioniques dans les matériaux cimentaires fait l'objet de nombreux travaux. Il n'existe cependant que très peu d'études comparatives sur la diffusion de traceurs différemment chargés dans les matériaux cimentaires à différents états de dégradation.

Cette thèse a donc pour objectif d'étudier la diffusion de différentes espèces anionique, cationiques et neutre dans un matériau cimentaire à base de ciment CEM V à différents états de dégradation. Dans cette optique, un protocole expérimental optimisé a été mis au point et une étude numérique sur un logiciel de transport réactif multi-espèces a été menée. Des essais de diffusion sur des pâtes de ciment hydraté à base de ciment CEM I ont d'abord été réalisés afin de calibrer la procédure. Les essais principalement réalisés sont des essais de diffusion accélérée sous champ électrique, appelés aussi essais de migration. Des essais complémentaires de diffusion naturelle, tels que les essais de lixiviation et d'immersion, permettent de valider et de compléter les résultats des essais de migration. On utilise le logiciel PhreeqC (v3.3.12 Ampère prenant en compte l'application d'un champ électrique lors de la diffusion). Il permet de comparer les comportements diffusifs des traceurs utilisés à l'aide d'un facteur unique, appelé facteur de formation $F_i = D_{E,i}/D_{L,i}$ qui représente le chemin accessible à la diffusion de l'espèce i . Ce facteur prend en compte la géométrie de la microstructure (porosité, tortuosité...) et les différents mécanismes de rétention. Afin d'affiner notre modèle numérique, nous nous appuyons sur les courbes d'évolution du courant électrique et des concentrations (traceurs et espèces secondaires) dans le bac aval des cellules d'électro-diffusion.

L'étude comparative a été réalisée sur des pâtes de ciment hydraté puis sur du béton à base de ciment CEM V. Les pâtes ont été conservées à différents états de dégradation : sain (la solution porale du matériau est riche en alcalins), partiellement lixivié (le matériau s'appauvrit en alcalins au contact d'une solution d'eau pure) et lixivié à pH 12,5 (une solution saturée en chaux remplace la solution porale du matériau sans modifier sa microstructure). Ces essais ont permis d'observer que la migration des espèces ioniques dépend de leur charge et de l'état de dégradation du matériau (donc de la composition de la solution porale). Cette observation a été confirmée par les essais de diffusion sur du béton, un matériau de microstructure plus complexe. Sur un type de matériau donné, le facteur de formation F_i varie d'une espèce à l'autre alors que la géométrie macroscopique du matériau est la même. Cela semble donc faire apparaître des phénomènes microscopiques qui pourrait influencer la diffusion de l'espèce i et qui dépendent de l'espèce étudiée et de la composition de la solution porale du matériau.

ABSTRACT

Radionuclides diffusive behavior in cement materials is one of the topics studied by Andra for the Cigeo project (industrial center for geological disposal of radioactive waste). After the site closure, radionuclides will be released in solution by the end as ionic species. Therefore, it has high potential to migrate to the argillaceous rock surrounding the disposal site and its concrete vaults will be the first barriers against radionuclides diffusion. When water coming from the argillaceous rock is in contact with concrete vaults, it will lead to a decalcification and a progressive degradation of the cement materials. Numerous research works deal with diffusion of ionic species in cement materials. However, there are very few comparative studies about diffusion of tracer differently charged in cement material untainted and at different degraded states, particularly on the material studied by Andra on its Cigeo project (based on CEM V cement).

The aim of this thesis is to study ionic diffusion of different anionic, cationic and neutral species in a cement material based on CEM V at different degradation states. In this purpose, an optimized experimental protocol has been developed and a numerical multi-species reactive transport software study has been led. Firstly, diffusion tests on CEM I cement paste have been carried out to calibrate the procedure. Main tests are electrical field applied accelerated diffusion, also named migration tests. Complementary tests of natural diffusion, like in-diffusion or out-diffusion tests, allow us to validate and round off migration test results. We use PhreeqC software (v3.3.12 Ampère considering the application of an electrical field during the diffusion). It permits us to compare diffusive behavior of the studied tracers thanks to a unique factor, named formation factor $F_i = D_{E,i}/D_{L,i}$ which represents the accessible way for an ionic species i diffusion. This factor considers the microstructure topology (porosity, tortuosity...) and electro-capillarity adsorption phenomenon. To improve the numerical model, we use electrical current and concentrations (tracer and secondary species) evolution curves.

Comparative study has been conducted on cement pastes and concrete based on CEM V. Pastes were stored at different degradation states: untainted (material pore solution full of alkaline), partially leached (material depleted in alkaline on contact with pure water) and leached at pH 12.5 (a calcium solution replaces the pore solution without modifying microstructure). We notice that ionic species do not diffuse the same way depending on their charge and the material state (it is therefore a function of the pore solution). These observations had been corroborated by diffusion tests on concrete, a material whose microstructure is more complex. On a given material, the formation factor F_i changes with the studied ionic species, whereas the macroscopic geometry of the material is the same. It seems to emphasize that microscopic phenomenon influences the species diffusion that depends on the species studied, as well as the pore solution composition of the material.

TABLE DES MATIERES

RESUME	3
ABSTRACT	4
TABLE DES MATIERES	5
TABLE DES FIGURES	9
REMERCIEMENTS	13
INTRODUCTION GENERALE	15
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	19
1.1 LE MATERIAU CIMENTAIRE ET SES PROPRIETES	19
1.1.1 COMPOSITION DU MATERIAU	19
1.1.1.1 Hydratation du ciment	20
1.1.1.2 Composition de la solution porale	20
1.1.1.3 Principaux composants de la phase solide	20
1.1.1.4 Cas des mortiers/bétons : les granulats	21
1.1.2 CARACTERISATION DE LA DURABILITE DU MATERIAU	21
1.1.2.1 Porosité	21
1.1.2.2 Tortuosité	22
1.1.2.3 Autres paramètres	22
1.2 ETUDE EXPERIMENTALE SUR LA DIFFUSION DES CHLORURES DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES	23
1.2.1 LE MILIEU CIMENTAIRE EN GENIE CIVIL	23
1.2.2 ETUDE DU TRANSPORT DIFFUSIF EN REGIME TRANSITOIRE	24
1.2.2.1 L'essai d'immersion	24
1.2.2.1.1 Principe de l'essai d'immersion	24
1.2.2.1.2 Obtention d'un coefficient de diffusion apparent	25
1.2.2.1.3 Conclusions et améliorations possibles	26
1.2.2.2 L'essai de diffusion accéléré en régime transitoire	26
1.2.2.2.1 Principe de l'essai de diffusion accéléré en régime transitoire	26
1.2.2.2.2 Obtention d'un coefficient de diffusion apparent	27
1.2.2.2.3 Conclusion	28
1.2.3 ETUDE DU TRANSPORT DIFFUSIF EN REGIME STATIONNAIRE	28
1.2.3.1 L'essai de diffusion	28
1.2.3.1.1 Principe de l'essai de diffusion	29
1.2.3.1.2 Obtention d'un coefficient de diffusion effectif	30
1.2.3.1.3 Lien avec un coefficient de diffusion apparent	31
1.2.3.1.4 Conclusion	31
1.2.3.2 L'essai de diffusion accélérée ou électro-diffusion	31
1.2.3.2.1 Exemple de protocole d'essai de diffusion accélérée	31
1.2.3.2.2 Obtention du coefficient de diffusion effectif par l'analyse de la concentration en traceur	32

1.2.3.2.3	Obtention du coefficient de diffusion effectif par l'exploitation du courant électrique	33
1.2.3.2.4	Conclusion	33
1.2.4	ETUDE DU TRANSPORT EN LIXIVIATION	34
1.2.4.1	Principe de l'essai de lixiviation	34
1.2.4.2	Conclusion et améliorations possibles	34
1.3	MODELISATION DU TRANSPORT DIFFUSIF REACTIF	35
1.3.1	MODELISATION DU TRANSPORT A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE	35
1.3.1.1	Modélisation de la diffusion ionique	35
1.3.1.2	Prise en compte de la double couche électrique	36
1.3.1.3	Distribution des charges dans la couche diffuse	37
1.3.1.4	Distribution des charges dans la couche compacte	38
1.3.1.4.1	Réactions de complexation de surface dans le cas général	38
1.3.1.4.2	Exemples de réactions de complexation possibles dans les matériaux cimentaires	39
1.3.2	MODELISATION MACROSCOPIQUE DE L'ELECTRO-DIFFUSION	40
1.3.3	MODELISATION DES REACTIONS CHIMIQUES	42
1.3.3.1	Equilibre des réactions chimiques	43
1.3.3.1.1	Equilibre d'espèces aqueuses	43
1.3.3.1.2	Equilibre avec une phase pure	43
1.3.3.1.3	Equilibre avec des solutions solides	44
1.3.3.2	Cinétique des réactions	44
1.4	ETUDE NUMERIQUE : CHOIX DU LOGICIEL	45
1.4.1.1	PhreeqC	45
1.4.1.2	PHT3D	46
1.4.1.3	Crunchflow	46
1.4.1.4	Choix du logiciel : PhreeqC	46
2	ETUDE EXPERIMENTALE	47
2.1	MATERIAUX ET CARACTERISATIONS	48
2.1.1	MATERIAUX ETUDIES	48
2.1.1.1	Ciment CEM V	48
2.1.1.2	Ciment CEM I Blanc	48
2.1.2	CONFECTION DES EPROUVETTES	49
2.1.3	CONFECTION DES ECHANTILLONS	49
2.1.4	PREPARATION DE L'ECHANTILLON	50
2.1.4.1	Cas des essais de lixiviation et d'immersion	50
2.1.4.2	Cas des essais de migration	50
2.1.5	MESURE DE LA POROSITE A L'EAU	51
2.1.6	ETUDE DE LA SOLUTION PORALE PAR MISE EN SUSPENSION	51
2.1.7	ANALYSE DES CONCENTRATIONS IONIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE	52
2.1.7.1	Etape de préparation	52
2.1.7.2	Résultats obtenus	53
2.2	ESSAI D'ELECTRO-DIFFUSION	53
2.2.1	PRESENTATION DE LA CELLULE DE MIGRATION	53
2.2.1.1	Montage de la cellule de migration	53
2.2.1.2	Partie électronique	55
2.2.1.2.1	Electrodes	55
2.2.1.2.2	Champ électrique appliqué	56
2.2.1.2.3	Régulation de la tension	57
2.2.1.3	Solutions à préparer dans les bacs amont et aval	58
2.2.2	PROCEDURE ET MISE AU POINT DE L'ESSAI DE MIGRATION	59

2.2.3	RESULTATS ET PREMIERES ANALYSES DES ESSAIS DE MIGRATION	60
2.2.3.1	Migration sur la pâte de ciment CEMV avec différents traceurs	60
2.2.3.1.1	Pâte de ciment CEMV à l'état sain	61
2.2.3.1.2	Pâte de ciment CEMV à l'état partiellement lixivié	62
2.2.3.1.3	Pâte de ciment CEMV lixiviée à pH 12.5	63
2.2.3.2	Migration sur le béton CEMV	64
2.3	ESSAI DE LIXIVIATION	66
2.3.1	MATERIEL ET PROCEDURE DE L'ESSAI DE LIXIVIATION	66
2.3.2	RESULTATS ET PREMIERES ANALYSES DES ESSAIS DE LIXIVIATION	67
2.3.2.1	Lixiviation sur pâtes de ciment CEM V à l'état partiellement lixivié	67
2.3.2.2	Lixiviation sur pâtes de ciment CEM V à l'état lixivié (pH 12.5)	68
2.4	ESSAI D'IMMERSION	68
2.4.1	PROCEDURE DE L'ESSAI D'IMMERSION	68
2.4.1.1	Mise en cure	68
2.4.1.2	Obtention des profils de pénétration	69
2.4.2	RESULTATS ET PREMIERES ANALYSES DE L'ESSAI D'IMMERSION	71
2.5	CONCLUSIONS	72
3	ETUDE NUMERIQUE	73
3.1	PRESENTATION DU LOGICIEL	73
3.1.1	GENERALITES	73
3.1.2	CAPACITES ET LIMITES	74
3.2	RESOLUTION NUMERIQUE DU PROBLEME	75
3.2.1.1	Calcul des réactions chimiques et obtention du terme réactif $\partial qi \partial t$	76
3.2.1.2	Calcul du gradient de flux $J'i$	78
3.2.1.2.1	Calcul de l'activité ionique $\ln \gamma_i$	79
3.2.1.2.2	Calcul du potentiel de double couche électrique ψ_{DCE}	79
3.2.1.2.3	Calcul du gradient de flux $J'D, i$ de diffusion naturelle	81
3.2.1.3	Calcul du flux Ji avec prise en compte du potentiel électrique appliqué	82
3.2.1.4	Calcul de la nouvelle concentration $ci, x(t + \Delta t)$	84
3.3	PRESENTATION DU MODELE NUMERIQUE	85
3.3.1	PRISE EN COMPTE DE LA CHIMIE COMMUNE AUX TROIS MODELES	86
3.3.2	SIMULATION NUMERIQUE D'UN ESSAI DE MIGRATION	88
3.3.3	SIMULATION D'UN ESSAI DE LIXIVIATION	92
3.3.4	SIMULATION D'UN ESSAI D'IMMERSION	92
3.4	CALIBRATION DE L'ETUDE NUMERIQUE	93
3.4.1	MIGRATION AVEC TRACEUR FORTEMENT CONCENTRE A 500 MOL/M ³	93
3.4.1.1	Modèle numérique de diffusion dans une pâte de ciment CEM I Blanc E/C 0.50 (CB050)	95
3.4.1.1.1	Ajustement du retard des chlorures en aval	95
3.4.1.1.2	Ajustement du paramètre $PCourant$	96
3.4.1.1.3	Ajustement de la valeur de l'ettringite	97
3.4.1.1.4	Ajustement du paramètre $P[Cl]$	97
3.4.1.1.5	Détermination des incertitudes numériques sur le facteur de formation FCl	98
3.4.1.2	Vérification du modèle CB050 avec l'essai de lixiviation	99
3.4.1.3	Adaptation du modèle CB050 pour les pâtes E/C 0.42 (CB042) et 0.35 (CB050)	101
3.4.1.4	Conclusions des essais de diffusion sur pâte de ciment avec 500 mol/m ³ de chlorures	102
3.4.2	MIGRATION AVEC TRACEUR FAIBLEMENT CONCENTRE A 50 MOL/M ³	103
3.4.2.1	Adaptation des modèles CB050, CB042 et CB035 pour 50 mol/m ³ de chlorures	105
3.4.2.2	Conclusions des essais de diffusion sur pâte de ciment avec 50 mol/m ³ de chlorures	106
3.5	ETUDE DE SENSIBILITE DU MODELE NUMERIQUE	108

3.5.1.1	Influence de la porosité	109
3.5.1.2	Influence de la concentration de la solution porale en [OH] ⁻	109
3.5.1.3	Influence du retard du traceur	111
3.5.1.4	Influence du nombre de points de mesure	111
3.6	CONCLUSIONS	112
4	ETUDE COMPARATIVE DE LA DIFFUSIVITE DE DIFFERENTS TRACEURS	115
4.1	DIFFUSION IONIQUE DANS UNE PATE DE CIMENT CEM V	117
4.1.1	DIFFUSION DANS UNE PATE DE CIMENT A L'ETAT SAIN	118
4.1.1.1	Essai de migration avec des chlorures et du césium	118
4.1.1.2	Essai de diffusion naturelle de D ₂ O	119
4.1.1.1	Conclusion sur les essais de diffusion sur pâte de ciment saine	120
4.1.2	DIFFUSION DANS UNE PATE DE CIMENT A L'ETAT PARTIELLEMENT LIXIVIE	121
4.1.2.1	Essais de migration avec des chlorures, du césium et du lithium	121
4.1.2.2	Essai de lixiviation	123
4.1.2.3	Conclusions sur les essais de diffusion sur pâte CEMV partiellement lixiviée	124
4.1.3	DIFFUSION IONIQUE DANS UNE PATE DE CIMENT CEMV LIXIVIEE	125
4.1.3.1	Essais de migration avec les chlorures, le césium et le lithium	126
4.1.3.2	Essai de lixiviation	127
4.1.3.3	Conclusions sur les essais de migration sur pâte CEMV lixiviée	128
4.2	ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS DANS LES PATES DE CIMENT CEM V	129
4.3	DIFFUSION IONIQUE DANS UN BETON CEM V	133
4.3.1	MIGRATION DANS UN BETON A L'ETAT SAIN	133
4.3.1.1	Essais de migration avec des chlorures à 500 mol/m ³	133
4.3.1.2	Essais de migration avec des chlorures et du césium à 50 mol/m ³	134
4.3.1.3	Conclusion des essais de migration dans du béton à l'état sain	135
4.3.2	ESSAI D'IMMERSION DU BETON SAIN DANS UNE SOLUTION A PH 11.71	135
4.3.3	ANALYSE DES ESSAIS DE DIFFUSION EFFECTUES SUR LE BETON CEM V	137
4.4	CONCLUSIONS DE L'ETUDE COMPARATIVE	139
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	143
	REFERENCES	147
	ANNEXES	156

TABLE DES FIGURES

FIGURE 1 - CIGEO, VUE DU SITE DE STOCKAGE DE DECHETS RADIOACTIFS HA ET MAVL (SOURCE ANDRA)	16
FIGURE 2 - CIGEO, LES ALVEOLES EN BETON CONTENANT LES COLIS DE STOCKAGE DE DECHETS (SOURCE ANDRA)	16
FIGURE 3 - SCHEMA ILLUSTRANT LA TORTUOSITE D'UN MILIEU POREUX	22
FIGURE 4 – [A] POUTRE EN BETON ARME (SOURCE LIBRE) ET [B] FISSURATION CAUSEE PAR LE SEL MARIN [34]	24
FIGURE 5 – A/ESSAI D'IMMERSION – B/ PROFIL DE CONCENTRATION OBTENU [38]	25
FIGURE 6 - METHODE DE TANG (OU CTH) [40]	27
FIGURE 7 – A/ESSAI DE DIFFUSION NATURELLE – B/ CONCENTRATION DU TRACEUR EN AVAL AU COURS DU TEMPS	29
FIGURE 8 - INFLUENCE DE LA FIXATION DES CHLORURES DANS LE MATERIAU	30
FIGURE 9 – PRINCIPE DE L'ESSAI D'ELECTRO-DIFFUSION	32
FIGURE 10 – PRINCIPE DE L'ESSAI DE LIXIVATION	34
FIGURE 11 - ENCEINTE SANS CO ₂ [71]	35
FIGURE 12 – REPRESENTATION MACROSCOPIQUE D'UN MILIEU POREUX [72]	35
FIGURE 13 - DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE [82]	37
FIGURE 14 - ECHANTILLON DESTINE AUX ESSAIS DE LIXIVATION/IMMERSION RESINE SUR TROIS FACES	50
FIGURE 15 - MICROFISSURATIONS OBSERVEES SUR UNE PATE DE CEM V ET DE CIMENT CEM I BLANC APRES SECHAGE (A 45°C SOUS VIDE)	50
FIGURE 16 - POSE DE LA RESINE	51
FIGURE 17 - COURBE D'ETALONNAGE DES CHLORURES EN CHROMATOGRAPHIE IONIQUE	52
FIGURE 18 - PICS DE COURANT EN FONCTION DU TEMPS DE RETENTION	53
FIGURE 19 - SUPPORT DE L'ECHANTILLON	54
FIGURE 20 - TEST D'ETANCHEITE ENTRE LES DEUX BACS	54
FIGURE 21 – SCHEMA DE LA CELLULE DE MIGRATION	55
FIGURE 22 - EVOLUTION DES SULFATES [A] EN AMONT ET [B] EN AVAL D'UNE CELLULE DE MIGRATION	55
FIGURE 23 - ARCHITECTURE DU PROGRAMME MIS EN ŒUVRE SUR LABVIEW	58
FIGURE 24 – LES CELLULES DE MIGRATION INSTALLEES	60
FIGURE 25 - CEMV SAIN : EVOLUTION [A] DU COURANT ET [B] DES CONCENTRATIONS DES TRACEURS EN AVAL	61
FIGURE 26 - CEMV PARTIELLEMENT LIXIVIE : EVOLUTION [A] DU COURANT ET [B] DES CONCENTRATIONS DES TRACEURS EN AVAL	62
FIGURE 27 - CEMV LIXIVIE : EVOLUTION DU COURANT	63
FIGURE 28 - CEMV LIXIVIE : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES TRACEURS EN AVAL	64
FIGURE 29 – BETON CEMV : EVOLUTION DU COURANT	65
FIGURE 30 - BETON CEMV : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES TRACEURS EN AVAL	65
FIGURE 31 - MATERIEL DE LIXIVATION	67
FIGURE 32 – CEMV PARTIELLEMENT LIXIVIE : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ESPECES MAJORITAIRES	68
FIGURE 33 - CEMV LIXIVIE : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ESPECES MAJORITAIRES	68
FIGURE 34 - MISE EN IMMERSION DU BETON CEMV	69
FIGURE 35 - GRIGNOTEUSE PF-1100 GERMANN INSTRUMENTS / INSTALLATION VERTICALE DE L'ECHANTILLON	69
FIGURE 36 - PERCEUSE A COLONNE: A UNE PROFONDEUR DONNEE, [A] PERÇAGES MULTIPLES OU [B] PERÇAGE EN SUIVANT UNE LIGNE	70
FIGURE 37 - ALESAGE DE L'ECHANTILLON DE L'ESSAI D'IMMERSION	71
FIGURE 38 – IMMERSION BETON CEMV : PROFIL DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ESPECES MAJORITAIRES A LA FIN DE L'ESSAI (T= 264 JOURS)	71
FIGURE 39 - IMMERSION BETON CEMV : COMPARAISON DES PROFILS DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES TRACEURS A LA FIN DE L'ESSAI (T= 264 JOURS)	72
FIGURE 40 – ALGORITHME GENERAL DU TRANSPORT DIFFUSIF REACTIF DANS PHREEQC	75
FIGURE 41 – ALGORITHME SIMPLIFIE DU MODULE DE REACTIONS CHIMIQUES PERMETTANT D'OBTENIR $\partial q_i / \partial t$	76
FIGURE 42 – REPRESENTATION D'UNE SECTION D'UN PORE DECOUPEE EN DEUX VOLUMES : UN VOLUME LIBRE ET UN VOLUME APPARTENANT A LA COUCHE DE DONNAN [144]	80
FIGURE 43 - SCHEMATISATION DE LA DISCRETISATION SPATIALE SUR 2 CELLULES A ET B	81
FIGURE 44 – REPRESENTATION DU MATERIAU COMPOSE DE N CELLULES SOUMIS A UN POTENTIEL ELECTRIQUE	83
FIGURE 45 – DETERMINATION NUMERIQUE SOUS PHREEQC DU FACTEUR DE FORMATION F_i DE L'ESPECE i	86

FIGURE 46 - CAS 500 MOL/M ³ : EVOLUTION DU COURANT DANS LES PATES DE CIMENT CEM I BLANC	94
FIGURE 47 - CAS 500 MOL/M ³ : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE ET SULFATE EN AVAL	95
FIGURE 48 - CB050 [CL-] 500 MOL/M ³ : [A] EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT EXPERIMENTALE [B] EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EXPERIMENTALE EN CHLORURES	96
FIGURE 49 - CB050 [CL-] 500 MOL/M ³ : [A] → [B] AJUSTEMENT DE LA DENSITE DE COURANT AVEC LE PARAMETRE <i>PCourant</i> ET EN DIMINUANT <i>P[Na]</i> ET <i>P[K]</i>	97
FIGURE 50 - CB050 [CL-] 500 MOL/M ³ : [A] → [B] AJUSTEMENT DE LA CONCENTRATION EN SULFATES AVEC L'ETTRINGITE	97
FIGURE 51 - CB050 [CL-] 500 MOL/M ³ : [A] → [B] AJUSTEMENT DE LA CONCENTRATION EN CHLORURES AVEC LEUR PARAMETRE <i>P[Cl]</i>	98
FIGURE 52 - CB050 [CL-] 500 MOL/M ³ : ETUDE PARAMETRIQUE SUR LA COURBE DES CHLORURES COMPARATIVEMENT A DEUX ESSAIS EXPERIMENTAUX	98
FIGURE 53 - CB050 H ₂ O : EVOLUTION [A] DU PH DE LA SOLUTION LIXIVIANTE ET [B] DE LA CONCENTRATION EN ALCALINS	99
FIGURE 54 - CB050 LIXIVIATION : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ALCALINS [A] AVEC LE MODELE CB050 ADAPTE A LA LIXIVIATION [B] EN AJUSTANT <i>P[Na]</i> ET <i>P[K]</i>	100
FIGURE 55 - COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DES ESPECES ETUDIEES SUR PATE DE CIMENT CEM I BLANC E/C 0.50 EN MIGRATION ET LIXIVIATION	100
FIGURE 56 - [A] CB042 [B] CB035 [CL-] 500 MOL/M ³ : EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT APRES AJUSTEMENT DE <i>PCourant</i>	101
FIGURE 57 - [A] CB042 [B] CB035 [CL-] 500 MOL/M ³ : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SULFATE APRES AJUSTEMENT DE L'ETTRINGITE ET DES MONOSULFOALUMINATES	102
FIGURE 58 - [A] CB042 [B] CB035 [CL-] 500 MOL/M ³ : ETUDE PARAMETRIQUE SUR LA COURBE DES CHLORURES	102
FIGURE 59 - CAS 50 MOL/M ³ : EVOLUTION DU COURANT DANS LES TROIS PATES DE CIMENT CEM I BLANC TESTEES (E/C 0.50, 0.42 ET 0.35)	104
FIGURE 60 - CAS 50 MOL/M ³ : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CHLORURES ET SULFATES EN AVAL DANS LES TROIS PATES DE CIMENT CEM I BLANC TESTEES (E/C 0.50, 0.42 ET 0.35)	104
FIGURE 61 - CB [CL-] 50 MOL/M ³ : EVOLUTION [A] DE LA DENSITE DE COURANT ET [B] DES CONCENTRATIONS EN CHLORURES POUR DES CONCENTRATIONS EN CHLORURES DE 50 MOL/M ³ EN AMONT	106
FIGURE 62 - FLUX DE CHLORURES DC/DT EN AVAL AU COURS DU TEMPS LORS DES ESSAIS DE MIGRATION SUR PATES DE CIMENT CB050, CB042 ET CB035 AVEC 50 MOL/M ³	107
FIGURE 63 - COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DES CHLORURES EN FONCTION DES RAPPORTS E/C ET DE LEUR CONCENTRATION EN AMONT	108
FIGURE 64 - DISTRIBUTION NORMALISEE DE LA TAILLE DES PORES POUR DES PATES DE CIMENT CEM I BLANC DE RAPPORT E/C 0.35 ET 0.50	108
FIGURE 65 - ETUDE DE SENSIBILITE : VARIATION DE LA POROSITE DE 0.4 A 0.5	109
FIGURE 66 - ETUDE DE SENSIBILITE : VARIATION DU PH DE LA SOLUTION PORALE DE 13.1 A 13.5	110
FIGURE 67 - ETUDE DE SENSIBILITE (PH) : REAJUSTEMENT DES COURBES EN DIMINUANT <i>PCourant</i>	110
FIGURE 68 - ETUDE DE SENSIBILITE (PH) : VERIFICATION AVEC L'ESSAI DE LIXIVIATION	111
FIGURE 69 - ETUDE DE SENSIBILITE (AFM) : VARIATION DE LA MOLALITE INITIALE EN AFM DE 3 A 13 MMOL	111
FIGURE 70 - CB050 [CL-] 50 MOL/M ³ : ETUDE DE SENSIBILITE DU MODELE NUMERIQUE	112
FIGURE 71 - DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES DE PATES DE CIMENT CEM V SAIN ET CEM I BLANC PAR POROSITE AU MERCURE	115
FIGURE 72 - DENOMINATION EUROPEENNE DES DIFFERENTS ETATS DE DEGRADATION (ANDRA)	116
FIGURE 73 - PATE CEM V SAIN [CS+] : EVOLUTION [A] DE LA DENSITE DE COURANT ET [B] DE LA CONCENTRATION EN CESIUM	118
FIGURE 74 - PATE CEM V SAIN [CL-] : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN [A] CHLORURES ET [B] SULFATES	119
FIGURE 75 - PATE CEM V SAIN [D ₂ O] 25 MOL/M ³ : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN D ₂ O EN AVAL	120
FIGURE 76 - PATE CEM V SAIN : COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DES DIFFERENTS TRACEURS CHARGES [BARRES VERTICALES] ET DE L'ESPECE NEUTRE D ₂ O [BARRE HORIZONTALE] AVEC LEURS INCERTITUDES	121
FIGURE 77 - PATE CEM V PARTIELLEMENT LIXIVIEE : EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT DANS LES ESSAIS DE MIGRATION AVEC [A] DES CHLORURES, [B] DU CESIUM ET [C] DU LITHIUM	122
FIGURE 78 - PATE CEM V PARTIELLEMENT LIXIVIEE [CL-] : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN [A] CHLORURES ET [B] SULFATES	122
FIGURE 79 - PATE CEM V PARTIELLEMENT LIXIVIEE : EVOLUTION [A] DE LA CONCENTRATION EN CESIUM ET [B] DE LA DENSITE DE COURANT	123

FIGURE 80 – LIXIVIATION PATE CEMV PARTIELLEMENT LIXIVIEE : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN ALCALINS	123
FIGURE 81 - PATE CEMV PARTIELLEMENT LIXIVIEE : COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DES TRACEURS CHARGES	125
FIGURE 82 – DISTRIBUTION NORMALISEE DE LA TAILLE DES PORES D’UNE PATE CEM V SAIN ET D’UNE PATE CEM V LIXIVIEE	125
FIGURE 83 - PATE CEMV LIXIVIEE : EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT DANS LES ESSAIS DE MIGRATION AVEC [A] DES CHLORURES, [B] DU CESIUM ET [C] DU LITHIUM	126
FIGURE 84 - PATE CEMV LIXIVIEE : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN [A] CESIUM ET EN [B] LITHIUM	127
FIGURE 85 - PATE CEMV LIXIVIEE [CL-] : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN [A] CHLORURES ET EN [B] SULFATES	127
FIGURE 86 – LIXIVIATION PATE CEMV LIXIVIEE : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN [A] SODIUM ET EN [B] POTASSIUM	128
FIGURE 87 - PATE CEMV LIXIVIEE : COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DES DIFFERENTS TRACEURS [BARRES VERTICALES] ET D’UNE ESPECE NEUTRE SIMULEE [BARRES HORIZONTALES] ET LEURS INCERTITUDES	129
FIGURE 88 – COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DES TRACEURS DANS LES TROIS ETATS DE DEGRADATION (NORMALISEES PAR LA POROSITE DE CHAQUE PATE DE CIMENT)	129
FIGURE 89 - CHARGE DE SURFACE EN FONCTION DU PH DE LA SOLUTION PORALE D’UNE PATE DE CIMENT CEMV MESUREE PAR POINTEAU ET AL. [175]. REFERENCEMENT DES DIFFERENTS ETATS DE DEGRADATION DE PATES DE CIMENT ETUDIES D’APRES LE TABLEAU 33.	130
FIGURE 90 – INFLUENCE DES SURFACES CHARGEES DANS LA PATE A L’ETAT SAIN	131
FIGURE 91 - INFLUENCE DES SURFACES CHARGEES DANS LA PATE A L’ETAT PARTIELLEMENT LIXIVIE	132
FIGURE 92 - INFLUENCE DES SURFACES CHARGEES DANS LA PATE A L’ETAT LIXIVIE	132
FIGURE 93 - BETON CEMV [CL-] 500 MOL/M ³ : EVOLUTION [A] DE LA DENSITE DE COURANT ET [B] DE LA CONCENTRATION EN CHLORURES	134
FIGURE 94 - BETON CEMV 50 MOL/M ³ : EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT DANS LES ESSAIS DE MIGRATION AVEC [A] DES CHLORURES ET [B] DU CESIUM	134
FIGURE 95 - BETON CEMV 50 MOL/M ³ : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN [A] CHLORURES ET EN [B] CESIUM	135
FIGURE 96 - COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DE DIFFERENTS TRACEURS DANS DU BETON A L’ETAT SAIN	135
FIGURE 97 – IMMERSION BETON CEMV : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN [A] ALCALINS ET EN [B] TRACEURS (CHLORURES ET CESIUM) EN FONCTION DE LA DISTANCE DE PENETRATION APRES 264 JOURS	136
FIGURE 98 - COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DE DIFFERENTS TRACEURS DANS DU BETON SAIN IMMERGE DANS UNE SOLUTION A PH 11.71	137
FIGURE 99 - COMPARAISON DES FACTEURS DE FORMATION DE DIFFERENTS TRACEURS DANS DU BETON SAIN ET IMMERGE DANS UNE SOLUTION A PH 11.71	138
FIGURE 100 – [A] EVOLUTION DU PH ET DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM DANS LA SOLUTION PORALE DU BETON IMMERGE SIMULEE AVEC PHREEQC. [B] EVOLUTION DU PH DANS LA PARTIE DU MATERIAU OU DIFFUSENT LES TRACEURS SIMULES AVEC PHREEQC.	138
FIGURE 101 - CHARGE DE SURFACE EN FONCTION DU PH DE LA SOLUTION PORALE MESUREE PAR POINTEAU ET AL. [175]. REFERENCEMENT DES ETATS DE DEGRADATION DU BETON CEM V ETUDIE.	139
FIGURE 102 – RESUME DES EFFETS DE CHARGE MESURESSUR LES MATERIAUX CIMENTAIRE CEMV. RESULTATS OBTENUS AVEC LE LOGICIEL PHREEQC	141
FIGURE 103 – [ANNEXE] CIMENT CEM V : FICHE TECHNIQUE	156
FIGURE 104 - [ANNEXE] CIMENT CEMI BLANC : FICHE TECHNIQUE	157
FIGURE 105 – [ANNEXE] TEMPO9 : FICHE TECHNIQUE	158
FIGURE 106 – LES ROUTINES DISPONIBLES DANS PHREEQC (SOURCE APPELO)	159

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Olivier Millet et Karim Aït-Mokhtar de m'avoir proposé ce sujet d'étude, bien loin des sentiers de la mécanique que je poursuivais jusqu'à présent. L'adaptation aux connaissances du génie civil n'a pas été de tout repos mais elle reste néanmoins d'une richesse incroyable ! Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ces trois années.

Je souhaite également remercier l'Andra pour son soutien, ainsi que toute son équipe R&D « Diffusion RN » avec laquelle j'ai eu la chance d'échanger de nombreuses fois au cours de ces travaux.

Merci au LaSIE de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et plus particulièrement à son équipe technique sans qui tout travail expérimental serait bien laborieux. Par ordre d'importance, je tiens à remercier pour leurs participations Jean-François Meusnier (usinage des cellules de migration et tournage des essais d'immersion) et Bruno Péraudeau : leurs ateliers sont de vraies mines d'or ! Merci également aux chimistes Anthony Gélicus (formation chromatographie) et Cristelle Rébéré pour leur aide. Enfin, un grand merci à Ameer Hamami pour sa patience à toute épreuve et son assistance dans de multiples domaines.

Cette étude a également nécessité la collaboration de partenaires extérieurs. Je remercie Stéphane Gaboreau (BRGM) pour les analyses de D₂O. Thanks to Tony Appelo for his welcome in Amsterdam and his indisputable scientific relevance : a beautiful meeting !

Je tiens enfin à témoigner ma plus grande gratitude auprès des membres du jury dont les remarques n'ont été que plus bénéfiques : Véronique Baroghel-Bouny, Sébastien Savoye, Ouali Amiri et Norbert Maes.

Ces travaux n'auraient cependant pas été une simple sinécure sans le soutien infaillible de Pierre Henocq. Je tiens tout particulièrement à le remercier pour son implication dans ces travaux qui, à ce stade, ne « sont pas pires » (pour reprendre son expression favorite). J'ai réellement apprécié les nombreux échanges qui ont guidé cette thèse. En espérant qu'il y en ait encore bien d'autres à l'avenir.

Pour terminer, je remercie mon entourage pour leur soutien et toutes les belles rencontres que j'ai pu faire durant ces trois années : Chloé, Marty&Loulou (relecteurs), La Guigue, Jérémy (traduction anglaise), Manu (couverture), David&Magalie, Karine (gestion), Stéphane (alias Père Castor) ...

Enfin, merci à mes parents et grands-parents de m'avoir porté jusqu'au diplôme de doctorat.

A la mémoire d'Yvonne et Raymond Longuet,

INTRODUCTION GENERALE

La principale mission de l'Andra, Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs, est de trouver, de mettre en œuvre et de garantir des solutions sûres de gestion à long terme des déchets radioactifs produits sur le territoire français ; ceci afin de protéger les générations présentes et futures du risque que ces déchets représentent. Ces déchets proviennent en majorité de l'industrie électronucléaire, mais les déchets radioactifs sont aussi issus de la recherche, de la médecine, de la défense nationale, ou encore de l'industrie classique.

En France, cette production de déchets représente environ 2 kg par an et par habitant, soit un volume de 1 540 000 m³ fin 2016. Afin de protéger les hommes et l'environnement, la France a fait le choix de stocker ces déchets et de les isoler le temps nécessaire à leur décroissance radioactive. Cette décroissance peut durer de quelques jours à plusieurs centaines de milliers d'années.

Ces déchets sont ainsi placés dans des conteneurs en béton, métal, acier ou plastique en fonction de leur dangerosité. Afin d'assurer une résistance aux colis de stockage, certains déchets peuvent ensuite être enrobés dans un matériau solide et durable comme le béton ou le mortier. Pour les plus dangereux, on utilise un verre spécial comme enrobage (les déchets sont directement mélangés dans la pâte de verre en fusion pour confiner les radionucléides), le tout est ensuite coulé dans un fût en acier. Ils sont, pour l'instant, entreposés sur leur lieu de production ou dans des usines de traitement dans l'attente soit :

- De l'ouverture du centre de stockage pour les déchets de Faible Activité à Vie Longue (principalement des déchets de graphites provenant du démantèlement des premières centrales et des déchets radifères provenant d'opérations de recherche ou du traitement chimique de minerais) ;
- D'une solution définitive de stockage (projet Cigéo) pour les déchets de Haute Activité et Moyenne Activité à Vie Longue (HA et MAVL) provenant de l'industrie électronucléaire.

Le projet Cigéo est actuellement développé dans le cadre du stockage des déchets radioactifs HA et MAVL. Les déchets MAVL sont majoritairement constitués d'objets métalliques (gainés, coques, embouts...) ou de résidus liés au fonctionnement ou à la maintenance des installations nucléaires. Ils représentaient un volume de 45 000 m³ en 2010. Les déchets HA proviennent, quant à eux, des résidus de la combustion nucléaire de l'uranium qui se produit dans les réacteurs nucléaires. Ils représentaient 2700 m³ en 2010. Ils sont placés à 500 m de profondeur dans une couche d'argile du Callovo-Oxfordien à Bure située dans la Meuse/Haute-Marne dont une vue en trois dimensions est présentée en Figure 1.

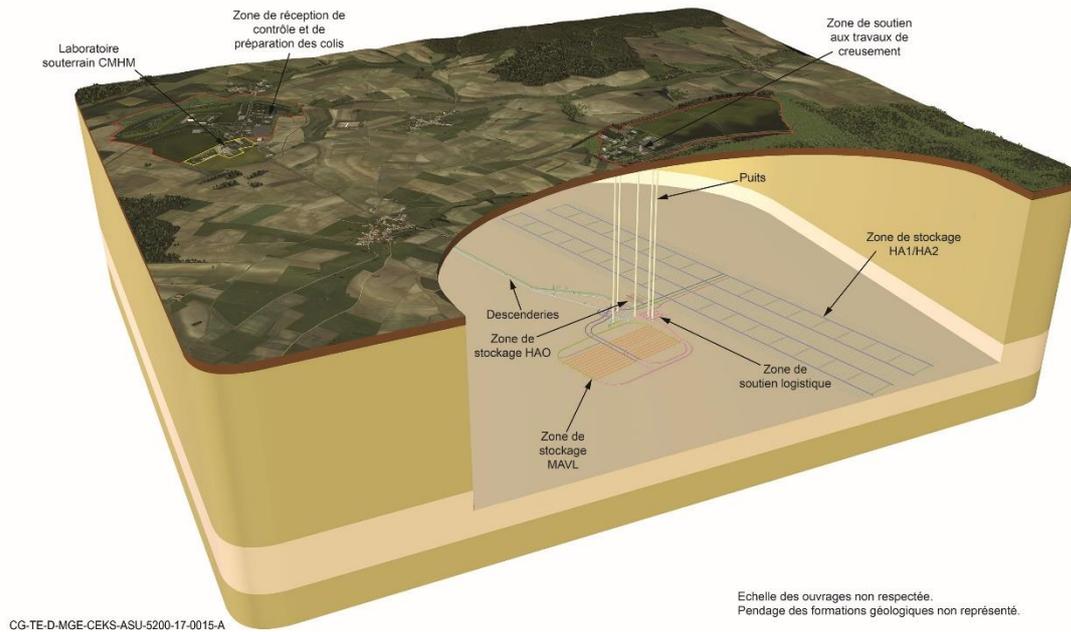


Figure 1 - Cigéo, vue du site de stockage de déchets radioactifs HA et MAVL (Source Andra)

Cette couche d'argile, épaisse d'environ 130 m et datant d'environ 160 millions d'années, est à une profondeur suffisante pour ne pas être affectée par les phénomènes géologiques de surface tels que l'érosion ou la glaciation, tout en étant assez proche de la surface pour limiter le coût de la construction du site.

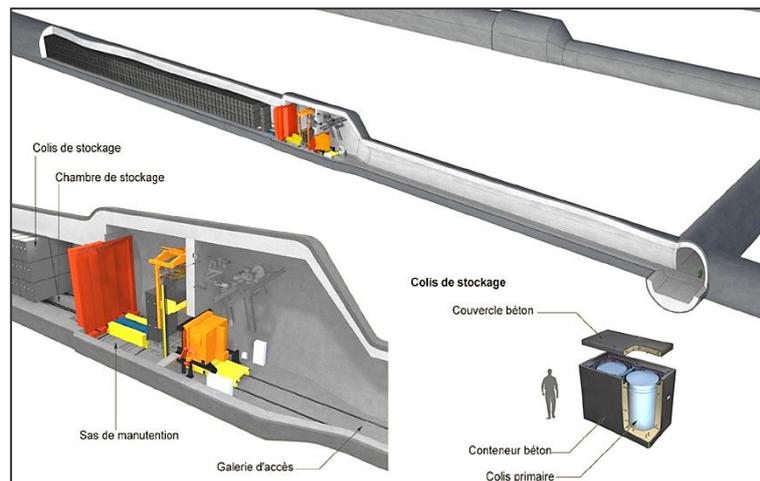


Figure 2 - CIGEO, les alvéoles en béton contenant les colis de stockage de déchets (Source Andra)

Afin de garantir le confinement des déchets à long terme sans nécessiter d'actions humaines, les ouvrages souterrains de Cigéo devront être refermés. A terme, les ouvrages et les colis en béton associés essentiellement aux déchets MAVL (cf. Figure 2) seront progressivement saturés par l'eau provenant de la roche autour.

Les radionucléides présents dans les déchets MAVL se retrouveront alors en solution sous forme d'ions au sein du colis puis des alvéoles avant de migrer dans l'argile qui tient le rôle principal pour le confinement. Le béton des colis de stockage et des ouvrages sera ainsi la première barrière que rencontreront les radionucléides lors de leur migration vers la roche du Callovo-Oxfordien. Il est donc important de pouvoir caractériser le comportement diffusif des radionucléides au sein du matériau cimentaire.

Cependant, lorsque l'eau provenant de la roche entrera au contact des ouvrages, cela entraînera une décalcification et une dégradation progressive du béton. Il est donc nécessaire d'étudier la diffusion d'espèces ioniques sur un matériau sain et à différents états de la dégradation.

Sous l'effet d'un gradient de concentration, les radionucléides, sous forme de soluté, diffuseront à travers le matériau cimentaire qui est un matériau poreux présentant des propriétés de transfert ainsi qu'une réactivité propre. La migration des espèces ioniques va être ralentie par la complexité du réseau microstructural du matériau (i.e. finesse des pores, tortuosité, constrictivité...) et des interactions chimiques et électrochimiques avec les phases solides de celui-ci.

Le premier objectif de ce travail de thèse consiste donc à constituer un ensemble de données sur la diffusion de traceurs anioniques, cationiques et neutres par le biais d'essais de diffusion accélérée par un champ électrique (électro-diffusion). Ces essais seront appliqués à différents types de matériaux et à différents états de dégradation. Le choix de l'essai d'électro-diffusion a été motivé par la volonté d'avoir des temps de manipulation les plus courts possibles. Il était aussi nécessaire d'élaborer une procédure expérimentale rigoureuse et optimisée afin d'obtenir des coefficients de diffusion les plus précis possibles.

Un second objectif vise à simuler le transport réactif multi-espèces dans un matériau cimentaire des différents traceurs choisis. L'étude numérique sera réalisée sur un logiciel de simulation de transport réactif (PhreeqC) qui se prête aussi bien aux essais de diffusion naturelle qu'aux essais de diffusion accélérés sous champ électrique. Le but étant de pouvoir simuler indépendamment la diffusion d'un anion et d'un cation.

Ce manuscrit est organisé en quatre parties.

La première partie est tout d'abord consacrée à une étude bibliographique orientée sur notre projet. Elle débute par une présentation générale des matériaux étudiés. Il s'en suivra une revue des différents types d'essais de diffusion qu'il est possible de mettre en place. Comme cela concerne le transport ionique dans les matériaux cimentaires, cette revue s'inspire fortement de ce qui est réalisé dans le domaine du génie civil au sujet de la diffusion des ions chlorures. Enfin, la modélisation choisie pour la simulation du transport dans le matériau cimentaire sera détaillée ainsi que le choix du logiciel utilisé pour les simulations numériques.

Une seconde partie est dédiée à l'étude expérimentale de ce travail de thèse. Le protocole expérimental de l'essai principalement utilisé dans cette étude (l'essai de migration ou d'électro-diffusion) est ensuite détaillé. Il comprend la présentation du montage expérimental et sa mise au point afin de répondre à nos problématiques. Deux autres essais complémentaires (les essais de lixiviation et d'immersion) qui permettent d'appuyer et valider les résultats de l'essai de migration sont présentés. Chaque essai est suivi par la présentation des résultats expérimentaux obtenus ainsi qu'une brève analyse.

La troisième partie est marquée par l'étude numérique des essais de diffusion à l'aide du logiciel de transport réactif multi-espèces PhreeqC. Elle montre les différents modèles numériques mis en place pour la résolution des essais de migration, de lixiviation et d'immersion. Elle détaille les différentes étapes nécessaires à l'élaboration d'un code capable d'approcher au mieux les tendances expérimentales. Le modèle numérique général est ensuite validé à l'aide d'essais de diffusion réalisés sur des pâtes de ciment CEM I Blanc. Une étude de sensibilité a aussi été menée.

Une dernière partie présente par une étude comparative des propriétés de transfert des différents traceurs, l'analyse des différents essais réalisés sur des matériaux à base de ciment CEM V. Elle compare la diffusion de différentes espèces chargées (cations, anions et neutres) dans une pâte de ciment saine et à différents états de dégradation. Enfin, les résultats préliminaires des essais d'électro-diffusion et de diffusion effectués sur les échantillons de béton sont montrés.

Le manuscrit se conclut par les perspectives scientifiques envisagées pour la suite de ces travaux de recherche.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le ciment le plus couramment utilisé en génie civil est le ciment Portland [1]. Il est obtenu en cuisant à 1450°C un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%) finement broyés et mélangés. Le produit de cette cuisson, alors appelé « clinker », est composé de silicates de calcium, d'aluminates et d'aluminoferrites de calcium. Le clinker assure la fonction liante qui, au contact de l'eau, permettra au matériau cimentaire (pâte de ciment, mortier ou béton) de se solidifier et d'atteindre ainsi un état mécaniquement résistant. En l'absence d'oxyde de fer, il ne contiendra que très peu d'aluminoferrites de calcium : on obtiendra alors du ciment « blanc ». Le clinker est mélangé avec du gypse (environ 5% en général) pour former le ciment. Le gypse joue de rôle primordial en contrôlant (i) le phénomène de prise éclair et (ii) le temps de prise après contact eau/ciment.

Le ciment Portland CEM I est le ciment usuel ou ordinaire. Il est composé à 95% de clinker (et 5% de gypse). D'autres catégories de ciments existent. Les spécifications de 27 ciments courants différents sont définies par la norme NF EN 197-1 [2] suivant les ajouts et leurs proportions. Les ajouts pouzzolaniques (comme les cendres volantes) ou les ajouts hydrauliques lent (comme les laitiers) remplacent le clinker dans un but économique tout en améliorant les performances mécaniques, ainsi que les propriétés de transport, du matériau

Le CEM V est particulièrement utilisé pour résister à de sévères agressions chimiques. C'est le ciment qui est actuellement envisagé dans la conception des colis de stockage des déchets MAVL [3].

1.1 LE MATERIAU CIMENTAIRE ET SES PROPRIETES

1.1.1 COMPOSITION DU MATERIAU

Plusieurs types de matériau cimentaires existent. La pâte de ciment hydraté contient seulement du ciment et de l'eau. A partir de la pâte de ciment hydraté, on peut obtenir un mortier en incorporant du sable dans le mélange ou du béton en incorporant du sable et des gravillons. Ces composants, alors ajoutés, sont aussi nommés « granulats » et procurent au matériau ses performances mécaniques. La composition de ces deux matériaux peut être choisie en fonction de la résistance mécanique que l'on souhaite obtenir. La nature de la roche, qu'elle soit siliceuse ou calcaire, est responsable des propriétés intrinsèques des granulats.

Le ciment est un liant hydraulique : gâché à l'eau, il forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions chimiques [1].

1.1.1.1 Hydratation du ciment

Le durcissement du ciment est dû principalement à l'hydratation du silicate tricalcique C_3S' de formule brute Ca_3SiO_5 [4]. Ce composant est aussi connu sous le nom d'alite. D'autres constituants secondaires participent à ce phénomène comme le silicate bicalcique C_2S (Ca_2SiO_4) appelé aussi bélite, l'aluminate tricalcique C_3A ($Ca_3Al_2O_6$) et l'alumino-ferrite tetracalcique C_4AF ($Ca_4Al_2O_2Fe_2$). Ces constituants forment alors, en présence d'eau, des hydrates qui précipitent ensuite et s'organisent en réseaux solides ayant une forte résistance mécanique. Les silicates de type C_3S et C_2S se transforment alors en portlandite CH et en silicates de calcium hydratés CSH qui composent environ 80% des constituants de la pâte de ciment hydraté. L'hydratation du C_3A en présence de gypse donne, quant à elle, de l'ettringite $C_6AS_3H_{32}$ et du monosulfoaluminate C_4ASH_{12} .

La pâte de ciment hydraté ainsi formée contient également (en plus des gels de CSH , de la portlandite et d'autres phases hydratées) des grains de ciments non hydratés résiduels si l'hydratation n'est pas totale, un espace poral et une phase liquide interstitielle (ou solution porale).

1.1.1.2 Composition de la solution porale

La pâte de ciment hydraté forme un matériau poreux contenant dans sa porosité une solution chargée fortement en ions sodium Na^+ , potassium K^+ et hydroxydes OH^- de pH environ égal à 13.5 [5]. On trouve également en plus de cela, en petite quantité, les ions sulfate SO_4^{2-} , calcium Ca^{2+} et aluminate $Al(OH)_4^-$. Les alcalins qui sont présents dans le matériau contribuent à augmenter le pH de l'eau d'hydratation. La forte concentration des ions sodium et potassium diminue la solubilité du calcium en solution (qui n'est pas un ion amphotère) [6]. Un matériau qui se dégrade verra son pH diminuer.

En fonction du rapport Eau/Ciment (E/C), une partie du solide restera anhydre et certains pores pourront également ne pas être saturés (en fonction de l'environnement).

1.1.1.3 Principaux composants de la phase solide

La solubilité de la portlandite CH est de l'ordre de 22 mol/m^3 , ce qui correspond à un pH de 12.6 [7]. Elle constitue environ 25% de la pâte de ciment durcie. La présence de la portlandite et des alcalins permet de maintenir un pH élevé dans le matériau et de protéger les armatures métalliques contre la corrosion. La portlandite est un minéral bien cristallisé de forme hexagonale ordonné. Elle est considérée comme la seule phase solide ayant une forme relativement pure dans la pâte. Ce constituant apporte l'étanchéité de la pâte car elle réduit le volume total de pores en transformant une partie de l'eau liquide sous forme de solide peu perméable. Si la pâte est exposée à de l'eau pure ou dé-ionisée, la portlandite a tendance à se dissoudre induisant un effet tampon. Cela a pour conséquence d'augmenter la porosité du matériau et donc sa durabilité.

Les silicates de calcium hydratés CSH , quant à eux, sont constitués d'oxyde de calcium CaO , de silice SiO_2 et d'eau [8]. Ils forment la majeure partie de la phase liante (au moins 50% d'une pâte de ciment durcie ordinaire) et possèdent une stœchiométrie variable caractérisée par le rapport molaire Ca/Si (ou C/S). Ce rapport est compris entre 0.66 et 2 [1]. La caractérisation de la structure cristalline des CSH dans la pâte de ciment reste encore en débat. Il a été cependant reconnu que les CSH ont une structure proche de celle des argiles, de type lamellaire constituée de feuillets [9] en forme de nano-plaquettes de taille $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}$. Le modèle le plus élaboré ([10] et plus récemment [11]) considère que l'eau peut aller et venir dans les espaces inter-feuillets. La solubilité des CSH est fonction de leur rapport C/S qui définit différentes phases de composition variable [12]. Ceci pourrait être due à la formation progressive de $Ca(OH)_2$ dans l'espace inter-feuillet [13] mais cette hypothèse a été récemment remise en question

¹ On rappelle la notation cimentaire qui utilise l'initiale des oxydes à la place des symboles chimiques classiques :

$$C = CaO, S = SiO_2, A = Al_2O_3, F = Fe_2O_3, M = MgO \dots$$

[11]. On peut introduire alors la notion de solution solide entre la portlandite et les *CSH* avec comme modèle le plus élaboré celui de Berner [14].

D'autres phases hydratées comme l'ettringite et les monosulfoaluminates se trouvent généralement en petite quantité dans la pâte de ciment.

L'ettringite (ou AFt) cristallise sous forme d'aiguilles à bases hexagonales et confère au matériau des propriétés mécaniques intéressantes [15]. Elle contribue à la cohésion de la pâte de ciment au jeune âge puis diminue la porosité et augmente la résistance mécanique en se formant. La formation d'ettringite est très dépendante de la teneur en aluminates de calcium et de la quantité de chaux disponible (qui influence la solubilité de l'ettringite). Les compositions de ciment qui incluent des additions minéralogiques (laitiers de haut fourneaux, cendres volantes...) limitent la quantité de chaux disponible.

Les aluminates réagissent avec le sulfate (provenant du gypse) pour former de l'ettringite mais lorsque le gypse est épuisé, la concentration en sulfates de la solution porale diminue. L'ettringite devient alors instable et se dissout pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté (appelé aussi AFm). Les monosulfoaluminates ont la particularité de réagir fortement avec les ions chlorure qui pénètrent dans le matériau cimentaire et retardent ainsi leur progression.

1.1.1.4 Cas des mortiers/bétons : les granulats

La grande majorité de notre étude portera dans un premier temps sur des pâtes de ciment hydraté dans un souci de simplification des essais et de modélisation mais tous les éléments énumérés ci-dessus sont aussi présents dans le béton. Pour créer ce dernier, on ajoute alors au mélange de base des granulats qui constituent son squelette et sont inertes en présence d'eau ou d'air. Lors de cet ajout, la microstructure de la pâte est modifiée, avec une catégorie supplémentaire de microstructure porale : l'interface pâte-granulats appelée « zone de transition interfaciale », ce qui modifie alors la porosité du matériau [16].

1.1.2 CARACTERISATION DE LA DURABILITE DU MATERIAU

Les ouvrages sont dimensionnés pour une durée de vie donnée en prenant en compte l'environnement dans lequel ils se trouvent. Afin de garantir cette durée de vie, il est nécessaire d'utiliser les matériaux adaptés à l'environnement, des méthodes de mises en œuvre et de cure soignées et des outils de calculs prenant en compte les dégradations possibles des ouvrages. La durabilité du matériau est donc en grande partie fonction de la difficulté qu'ont les agents agressifs à pénétrer dans le réseau poreux du béton [17]. Cette difficulté dépend principalement de la géométrie de la microstructure du matériau (porosité, tortuosité, constrictivité...).

1.1.2.1 Porosité

La durabilité du matériau dépend, tout d'abord, de sa porosité dite « ouverte interconnectée », notée \emptyset . Elle est représentée par la relation [1] :

$$\emptyset = \frac{\Omega_f}{\Omega} \quad [1.1-1]$$

où Ω_f (m^3) est le volume des pores ouverts interconnectés à travers lequel un fluide peut traverser entièrement le matériau, Ω (m^3) est le volume apparent contenu dans l'enveloppe du matériau. Plus la porosité est faible, plus la diffusion d'éléments à travers la microstructure du matériau sera difficile.

Il existe deux types de porosité : la porosité capillaire (volume associé à des pores de grande taille de diamètre supérieur à un micron) et la porosité de gels (volume de liquide au sein des CSH). Pour une pâte de ciment de rapport Eau/Ciment (E/C) de 0.42, l'eau du gel représente environ 20% du volume total (seulement 6% pour les pores capillaires dont la proportion est fonction du E/C) [18].

La méthode de mesure la plus utilisée et la plus simple à mettre en place afin d'obtenir la porosité ouverte est la « porosité accessible à l'eau ». Elle donne une bonne approximation de la porosité ouverte

interconnectée bien qu'elle prenne aussi en compte la porosité ouverte non-traversante. Cette méthode consiste à saturer le matériau d'eau (sous vide notamment). On mesure alors le volume apparent par pesée hydrostatique et le volume des vides par différence entre la masse de l'échantillon saturé et celle mesurée après séchage (à 105°C). Cette méthode fait l'objet de la norme NF P 18-459 [19].

Une autre méthode plus précise consiste à observer la microstructure par autoradiographie afin d'identifier les différents constituants et mesurer ainsi la proportion de vide [20]. Cette méthode a d'abord été développée sur les argiles [21]. Les sections à analyser sont séchées durant cinq jours à 75°C sous vide. Les conditions utilisées pour les ciments ont été choisies en accord avec les travaux de Gallé [22] qui montre l'impact du séchage sur le matériau cimentaire. Les échantillons sont imprégnés durant 40 jours de *14C-MethylMethAcrylate* afin de certifier que la totalité des pores a bien été saturée. L'échantillon imprégné de résine est alors coupé en deux sections à l'aide d'une scie en diamant. Les surfaces sont ensuite polies puis exposées pendant neuf jours au *Kodak Biomax MR*. Le temps d'exposition est optimisé en fonction du matériau afin d'acquérir l'image la plus contrastée possible. Après calibration sur des échantillons connus [23], la porosité moyenne locale est calculée par le logiciel *Autoradio* pour chaque pixel de l'image digitale [24].

1.1.2.2 Tortuosité

Pour caractériser la géométrie d'un réseau poreux, on utilise aussi le paramètre de tortuosité τ qui peut être défini par la relation suivante [25] :

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2. \quad [1.1-2]$$

La longueur réelle du pore dans le milieu poreux est notée L_e (m), la longueur droite dans la direction macroscopique du pore est quant à elle notée L (m) (Figure 3).

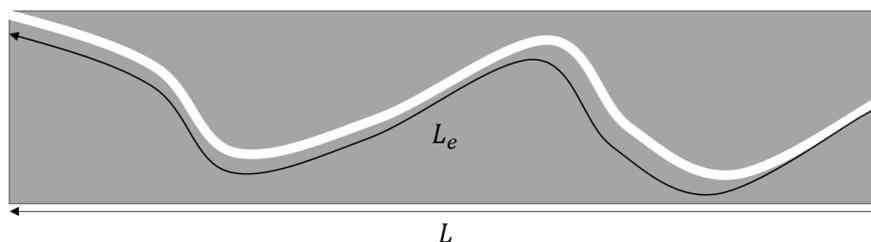


Figure 3 - Schéma illustrant la tortuosité d'un milieu poreux

Ce paramètre n'est pas mesurable dans la pratique mais il peut, par exemple, être calculé en modélisant la matrice cimentaire de façon homogène [26]. Comme il n'est pas mesurable, il est généralement utilisé comme variable d'ajustement des modèles numériques de diffusion.

1.1.2.3 Autres paramètres

Moins répandu dans la littérature, le paramètre de constrictivité δ permet de rendre compte de la variation de section des pores. Il peut être défini comme le rapport entre la plus grande et la plus petite section efficace, il est ainsi toujours inférieur à un. Pour des arrangements compacts de sphères identiques, par exemple, la constrictivité peut être définie par la relation [27] :

$$\delta = 0,75 - 0,35 V_{\%} \quad [1.1-3]$$

où $V_{\%}$ représente le pourcentage volumique de liquide dans le milieu poreux. Une autre approximation plus récente de ce paramètre a été proposée par Amiri et al. [28]. En modélisant la structure porale du matériau comme une association de n types de pores qui ont pour longueurs l (m) et pour sections S (m²), la constrictivité peut être définie par :

$$\delta = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{q_{in}}\right)^2}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{q_{in} m_{in}} \sum_{i=1}^n \frac{m_{in}^2}{q_{in}}} \quad [1.1-4]$$

où $m_{ij} = \frac{S_j}{S_i}$ et $q_{ij} = \frac{l_j}{l_i}$. Notons que si $i < j$ alors $S_i > S_j$.

Les confrontations entre les données expérimentales et les valeurs calculées par ce modèle ne sont cependant pas très concluantes sans doute à cause de l'hypothèse de pores de longueurs similaires qui reste beaucoup trop réductrice. Dans la suite de notre étude, nous faisons le choix d'inclure la constrictivité, tout comme la tortuosité, dans la variable d'ajustement du modèle numérique.

Un autre paramètre important influant la diffusion d'espèces ioniques dans le matériau est sa teneur en eau. Le nombre de capillaires interconnectés dépend du rapport massique Eau/Ciment (E/C). En dessous d'une porosité capillaire de 18%, les pores pourraient alors ne plus être interconnectés [29]. La répartition des types de pores (pores capillaires et pores de gels) dépend du rapport E/C. Les pores capillaires seront moins nombreux (en pourcentage volumique) dans des faibles rapports E/C au contraire des pores de gels, alors plus nombreux [30]. Cette répartition influe sur la complexité du réseau structural et donc sur le comportement diffusif des espèces ioniques dans le matériau.

La perméabilité [31] est un autre indicateur de durabilité. Elle est définie comme l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression. Les matériaux cimentaires ont la propriété d'être très peu perméables et constituent donc une barrière contre la pénétration d'agents agressifs. Ce paramètre dépend essentiellement de la microstructure du matériau : sa tortuosité, sa constrictivité et la taille de ses pores.

Enfin, un dernier indicateur de durabilité d'un ouvrage en béton armé (matériau constitué de béton et d'armatures en acier) est le coefficient de diffusion des ions chlorures responsables de la corrosion des armatures. Cette corrosion peut coûter très cher en réhabilitation [32], c'est pour cette raison que l'ion chlorure a fait majoritairement l'objet des études de diffusion dans le béton en génie civil. Notre étude expérimentale s'inspirera principalement des travaux effectués dans ce domaine. Notons que le coefficient de diffusion d'un ion dans le matériau $D_{E,i}$ dépend des paramètres géométriques énumérés précédemment (porosité, tortuosité...) et de paramètres électrochimiques (fixation chimiques, adsorption électrocapillaire...). Il peut être défini de la manière suivante [33] :

$$D_{E,i} = G D_{L,i} \quad [1.1-5]$$

où $D_{L,i}$ représente le coefficient de l'ion en milieu infiniment dilué et G un facteur prenant en compte les paramètres géométriques influençant la diffusion de l'ion.

1.2 ETUDE EXPERIMENTALE SUR LA DIFFUSION DES CHLORURES DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES

1.2.1 LE MILIEU CIMENTAIRE EN GENIE CIVIL

De nombreuses études sur le comportement diffusif des chlorures (Cl^-) dans le béton ont été réalisées dans le domaine du génie civil. Ces études ont pour but de mieux comprendre les phénomènes de dégradation des installations en béton armé qui sont construites dans les régions maritimes (présence de sel marin) ou dans les régions sujettes aux enneigements ou à la formation de verglas (sel de déverglaçage).

En effet, pour pallier la faible résistance en traction du béton, on incorpore lors de sa mise en œuvre des armatures en acier : le matériau qui en résulte est alors appelé « béton armé » (Figure 4a). Au bout de quelques années, les ions chlorures, présents dans le sel marin ou le sel de déverglaçage, diffusent dans la porosité du béton et finissent par atteindre les armatures métalliques qui se trouvent seulement à

quelques centimètres de la surface. Les produits de corrosion étant des phases expansives, leur formation provoque des contraintes au sein du matériau qui se traduisent in fine par une fissuration du béton de recouvrement (Figure 4b).



Figure 4– [a] Poutre en béton armé (source libre) et [b] Fissuration causée par le sel marin [34]

Afin d’observer expérimentalement le caractère diffusif d’une espèce ionique dans un matériau cimentaire de manière globale, que ce soit une pâte de ciment hydraté, un mortier ou un béton, plusieurs méthodes existent.

Certaines études exploitent le régime transitoire du phénomène de transport diffusif et observent la pénétration de l’ion dans le matériau. Cela permet d’obtenir rapidement un coefficient de diffusion apparent (ou macroscopique) et de pouvoir comparer les propriétés de diffusion des matériaux entre eux. Ce régime correspond à la période durant laquelle l’ion étudié pénètre dans le matériau ralenti par la géométrie de la microstructure et les réactions chimiques.

D’autres essais consistent à étudier un flux d’ions qui traverse le matériau. Lorsque ce flux devient constant, le régime permanent est atteint. Dans ce cas, on évite de nombreuses approximations, notamment sur les interactions physico-chimiques qui ont lieu dans le matériau, afin de pouvoir remonter au coefficient de diffusion à partir des mesures expérimentales.

Pour des essais plus rapides, il est possible dans les deux cas (transitoire et permanent) d’accélérer la diffusion en appliquant un champ électrique aux bornes du matériau.

1.2.2 ETUDE DU TRANSPORT DIFFUSIF EN REGIME TRANSITOIRE

1.2.2.1 L’essai d’immersion

L’essai présenté consiste à immerger le matériau dans une solution fortement concentrée en ions chlorures pendant un certain temps puis à grignoter et mesurer la concentration du traceur à différentes profondeurs de pénétration.

1.2.2.1.1 Principe de l’essai d’immersion

On place un échantillon de béton, ou autre type de matériau cimentaire, saturé en immersion dans une solution fortement concentrée en ions traceurs (cf. Figure 5a). Le matériau est considéré comme saturé si ses pores sont saturés de solution afin de prévenir tout effet de capillarité. Pour ce faire, il doit avoir été conservé dans un bain basique de sa confection à sa mise en place dans le bain d’immersion. Notons enfin que l’ion traceur est historiquement l’ion chlorure, puisqu’on s’inspire des problématiques en génie civil, mais tous les essais présentés peuvent être réalisés avec d’autres ions.

L'échantillon, en général de forme cylindrique, est rendu étanche sur ses trois faces. De cette manière, la diffusion est ainsi rendue unidimensionnelle et seulement rentrante dans l'échantillon. Deux normes existent dans l'industrie : la méthode NT BUILD 443 [35] propose, pour un béton de 5 cm d'épaisseur, une immersion pendant 35 jours dans une solution de chlorures de sodium concentrée à 2.82 mol/L tandis que la procédure AASHTO T259 [36] recommande une immersion de 90 jours dans une solution de chlorures de sodium de concentration plus faible à 0.5 mol/L.

A la fin de l'immersion, ces normes proposent de couper transversalement l'échantillon et d'utiliser un révélateur coloré afin d'obtenir le front de chlorure diffusé. Il est préférable, pour plus de précision, de collecter par grignotage tous les 1 ou 2 mm, de la poudre d'échantillon à différentes profondeurs du matériau [37]. La concentration de chlorures présents dans cette poudre est ensuite mesurée par dosage titrimétrique. On obtient la concentration totale de chlorures diffusant librement dans la solution poreuse et des chlorures liés à la matrice cimentaire (adsorbés ou chimiquement liés sous forme de chloroaluminates de calcium) en fonction de la profondeur de pénétration (Figure 5b).

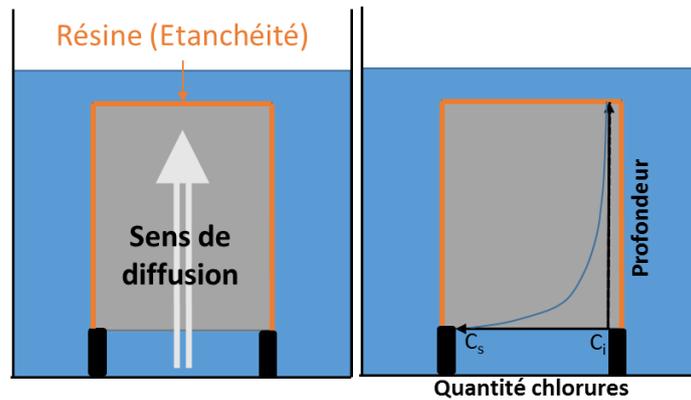


Figure 5 – a/ Essai d'immersion – b/ Profil de concentration obtenu [38]

1.2.2.1.2 Obtention d'un coefficient de diffusion apparent

Un coefficient de diffusion apparent D_A (m^2/s) est calculé à partir du profil des chlorures déterminés expérimentalement sur la base de la première loi de Fick [39] unidimensionnelle en milieu semi-infini :

$$J = D_A \frac{\partial c}{\partial x} \quad [1.2-1]$$

où J (mol/s) représente le flux d'ion traversant l'échantillon, c (mol/m^3) la concentration du traceur et x (m) la profondeur de pénétration. En considérant le milieu comme semi-infini, puisque on arrête l'essai avant que le traceur ne soit parvenu à l'autre extrémité de l'échantillon, les conditions initiales et aux limites sont :

$$\begin{cases} A t > 0 : c(0, t) = c_0 \\ A t = 0 : c(x, 0) = 0, x \geq 0 \end{cases}$$

où c_0 (mol/m^3) est la concentration initiale en ion dans le bac d'immersion. Le coefficient de diffusion recherché est ensuite obtenu avec la relation [38] :

$$c(x, t) = erf c \left(\frac{x}{2\sqrt{D_A(t-t_e)}} \right) (c_s - c_i) + c_i \quad [1.2-2]$$

où c_s (mol/m^3) est la concentration de chlorures en surface de l'échantillon, c_i (mol/m^3) la concentration initiale de ce composant dans l'échantillon, t_e (s) la durée de l'expérience et $erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} du$ la fonction erreur complémentaire.

Le coefficient de diffusion, noté D_A , obtenu avec ce type d'essai est qualifié d'apparent car il prend en compte la capacité de fixation des chlorures dans le matériau cimentaire. Il est supposé être constant si le matériau est homogène et non-évolutif. L'hypothèse que les chlorures se fixent linéairement dans le matériau est également faite.

1.2.2.1.3 Conclusions et améliorations possibles

Le principal atout de cet essai est de pouvoir obtenir un coefficient de diffusion rapidement sans attendre que l'ion traceur diffuse totalement dans le matériau. La procédure d'immersion est aussi une très bonne simulation des conditions réelles dans laquelle les chlorures vont progressivement pénétrer dans le matériau jusqu'à atteindre les armatures métalliques.

Cependant, l'obtention du profil de concentration à la suite du grignotage est assez longue et fastidieuse si on souhaite réaliser une grande campagne d'essais. Il convient aussi de considérer les paramètres c_s, c_i et D_A constants dans les expressions analytiques pour pouvoir exploiter l'essai à partir des équations [1.2-1] et [1.2-2], or ceci n'est vrai que pour un échantillon d'âge avancé (hypothèse de non-évolution de la microstructure). Notons aussi que le matériau est loin d'être homogène (surtout dans le cas d'un béton) et l'hypothèse d'une fixation linéaire est beaucoup trop simpliste pour être réaliste. Cet essai est effectué dans des conditions initiales saturées ce qui permet de négliger les phénomènes de capillarité.

Cet essai peut, malgré tout, être intéressant à réaliser afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec un autre essai de diffusion (qui sera utilisé comme essai principal de ces travaux). Le modèle numérique présenté par la suite (§0), qui est utilisé dans la thèse, permet de prendre en compte les réactions chimiques dans le matériau lors de l'essai.

1.2.2.2 L'essai de diffusion accéléré en régime transitoire

Il est possible d'étudier le régime transitoire en appliquant un champ électrique qui force le mouvement des ions afin d'obtenir des résultats encore plus rapidement. Ce type d'essai peut fournir des résultats en seulement 24 heures (le temps d'essai dépend du matériau).

1.2.2.2.1 Principe de l'essai de diffusion accéléré en régime transitoire

Tang développa ce type de test en 1992 [40] qui fait l'objet de la norme NT BUILD 492 [41]. Il consiste à placer un échantillon de 5 cm d'épaisseur entre deux solutions : la première contient de l'hydroxyde de sodium ($NaOH$) à 0.300 mol/L, la deuxième, du chlorure de sodium ($NaCl$) à 2 mol/L. On applique à la frontière de l'échantillon un potentiel de 30 V, soit un champ électrique de 600 V/m. On ajuste la tension appliquée en fonction de la qualité du béton. La particularité de cet essai est d'incliner l'échantillon afin de laisser s'échapper le dioxygène et le dihydrogène gazeux décomposés par l'électrolyse de l'eau au niveau de la plaque cathodique (Figure 6). L'essai dure 24 heures et le front de pénétration ne doit pas atteindre l'extrémité du béton durant ce laps de temps. A la fin du test, l'éprouvette est rompue par fendage. La profondeur de pénétration des ions traceurs, notée $x_{pen}(m)$, est mesurée en pulvérisant un révélateur coloré (du nitrate d'argent pour révéler les chlorures). Il est possible, pour plus de précision, de grignoter l'échantillon à la fin de l'essai afin d'obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur de pénétration du traceur étudié (comme dans l'essai d'immersion (§1.2.2.1)).

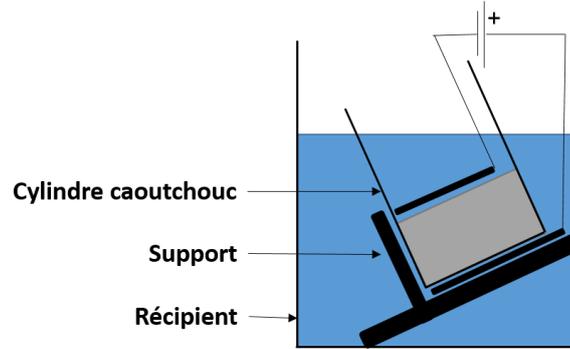


Figure 6 - Méthode de Tang (ou CTH) [40]

1.2.2.2.2 Obtention d'un coefficient de diffusion apparent

En considérant l'équation de conservation du traceur dans le béton saturé sur un volume élémentaire [40] :

$$\frac{\partial(\rho c_{fixée} + \Phi c_{libre})}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad [1.2-3]$$

où Φ désigne la porosité ouverte, ρ (kg/m³) la masse volumique sèche, c_{libre} (mol/m³) la concentration en traceur libre et $c_{fixée}$ (mol/kg de matériau sec) la quantité de traceurs fixés, J (mol/s) le flux d'ion pénétrant l'échantillon et x (m) la distance de pénétration. Si on néglige les réactions chimiques et les traceurs fixés à cause du fort champ électrique appliqué aux bornes du matériau et de la faible durée de l'essai, on peut considérer que la microstructure n'évolue pas : la porosité Φ est donc constante. En négligeant la concentration en chlorures fixés, l'équation bilan se simplifie et devient [40] :

$$\Phi \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad [1.2-4]$$

Si on fait l'hypothèse que l'activité chimique et le couplage électrochimique entre les ions sont négligeables (toujours à cause du champ électrique important) le flux de traceur J (mol.m⁻².s⁻¹) s'écrit :

$$J = -D_A \left(\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{zFE}{RT} c \right) \quad [1.2-5]$$

Dans cette expression, z représente la valence des ions traceurs, F (C/mol) la constante de Faraday, R (J.mol⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz parfaits, E (V/m) le champ électrique appliqué aux bornes du matériau et T (°K) la température. D_A (m²/s) est le coefficient de diffusion apparent (puisque en appliquant un important champ électrique, on néglige les activités des espèces ioniques et les réactions d'adsorption dans le matériau).

On obtient alors l'équation de transport [40] :

$$\Phi \frac{\partial c}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{zFE}{RT} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [1.2-6]$$

En considérant le milieu semi-infini (car on arrête l'essai avant que le traceur n'ait atteint l'autre extrémité de l'échantillon), les conditions initiales et aux limites sont :

$$\begin{cases} A t > 0 : c(0, t) = c_0 \\ A t = 0 : c(x, 0) = 0, x \geq 0 \end{cases}$$

Lorsque le champ E (V/m) et la profondeur de pénétration x_{pen} (m) sont suffisamment grands, la solution de cette équation s'écrit :

$$c = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_{pen}}{2\sqrt{D_A t}} - \frac{zFE\sqrt{D_A t}}{2RT} \right) \quad [1.2-7]$$

Cette équation peut être mise sous la forme :

$$\sqrt{D_A}^2 + \frac{2\alpha}{\beta\sqrt{t}}\sqrt{D_A} - \frac{x_{pen}}{\beta t} = 0 \quad [1.2-8]$$

où $\alpha = \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_{pen}}{c_0} \right) = 1,28$ et $\beta = \frac{zFE}{RT} = 23600 \text{ m}^{-1}$ [40]. La concentration c_{pen} (correspondante à la mesure de x_{pen} par révélateur coloré) est très faible du fait des hypothèses précédemment posées. $c_{pen} \approx 70 \text{ mol/m}^3$ est proposée par Tang [42]. Dans les conditions de la procédure NT BUILD 492, on a $T = 295^\circ\text{K}$, $E = 600 \text{ V/m}$ et $c_0 = 2000 \text{ mol/m}^3$.

La solution positive de cette équation du second degré après simplification donne l'expression du coefficient de diffusion apparent D_A [40] :

$$D_A = \frac{x_{pen} - A\sqrt{x_{pen}}}{\frac{zFE}{RT} t} \quad [1.2-9]$$

où la constante d'essai est $A = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE} \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_{pen}}{c_0} \right)}$.

1.2.2.3 Conclusion

Cet essai est plus rapide que l'essai d'immersion (§1.2.2.1) pour l'obtention des points de mesures, il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'enduire l'échantillon de résine. Cependant, les réactions chimiques d'électrolyse et la production d'hypochlorite qui se produisent au niveau de la cathode, à cause du champ électrique trop important, diminuent fortement la concentration en chlorure dans le récipient amont : les conditions aux limites ne sont donc pas totalement respectées.

Remarquons aussi que l'hypothèse de non modification de la microstructure due au fort champ électrique n'est pas valable. En effet, un fort champ électrique aura tendance à dégrader la matrice solide (dont la portlandite par exemple) par lixiviation et ainsi à réactiver les réactions chimiques à l'intérieur du matériau [43].

Cet essai peut donc constituer une bonne alternative à l'essai d'immersion lorsqu'on souhaite simplement obtenir un ordre de grandeur du coefficient de diffusion de manière très rapide afin de comparer les matériaux entre eux. Dans ce cas, on pourrait envisager de baisser drastiquement la concentration à 50 mol/m^3 et le champ électrique à $200\text{-}300 \text{ V/m}$ afin de s'approcher au mieux des conditions de diffusion naturelle. Cela aurait alors pour conséquence de rallonger la durée de l'essai qui perdrait alors son principal intérêt : obtenir des profils de diffusion en un temps minimal.

1.2.3 ETUDE DU TRANSPORT DIFFUSIF EN REGIME STATIONNAIRE

1.2.3.1 L'essai de diffusion

Historiquement, les premiers essais de diffusion naturelle remontent au XIX^e siècle. Lorsque Graham relia deux bouteilles contenant des solutions de sels diluées pendant quelques jours, il fut le premier à

observer que le flux provoqué par diffusion est proportionnel au gradient de concentration du sel [44]. Quelques années plus tard, Fick développa sa première loi qui est purement phénoménologique [45] :

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad [1.2-10]$$

où J_i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) est la densité de flux de l'ion i , D_i (m^2/s) son coefficient de diffusion dans le milieu considéré [46] et c_i (mol/m^3) sa concentration. Cet essai est largement utilisé encore aujourd'hui dans le domaine des argiles afin d'étudier, par exemple, la diffusion naturelle d'eau tritiée (T_2O) ou de radionucléides [47].

1.2.3.1.1 Principe de l'essai de diffusion

L'essai de diffusion consiste à placer un échantillon de béton saturé, ou un autre type de matériau poreux, entre deux compartiments amont et aval (Figure 7a). L'échantillon est considéré comme saturé si ses pores sont saturés de liquide.

En amont, le bac contient les ions traceurs à étudier. Dans le domaine du génie civil, ces traceurs sont principalement des ions chlorures responsables de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé. Ils sont amenés sous forme de sel (NaCl , KCl ou CaCl_2) [48]. Les cations (Na , K et Ca) associés aux chlorures sont généralement choisis dans le but de simuler le sel présent dans l'eau de mer (constructions en béton armé en façade maritime) ou le sel de déverglaçage (ouvrages d'art en zones sujettes à des climats neigeux ou au verglas). Ils ont aussi la particularité de ne pas perturber le système puisqu'ils sont déjà présents de manière naturelle dans le matériau cimentaire. La solution du côté aval, quant à elle, est exempte de traceur. Ces deux compartiments contiennent, en outre, une solution basique, appelée aussi solution support, concentrée en alcalins (NaOH et/ou KOH) [49]. Cette solution de pH semblable à la solution interstitielle du matériau cimentaire permet de ne pas agresser ce dernier [50, 51].

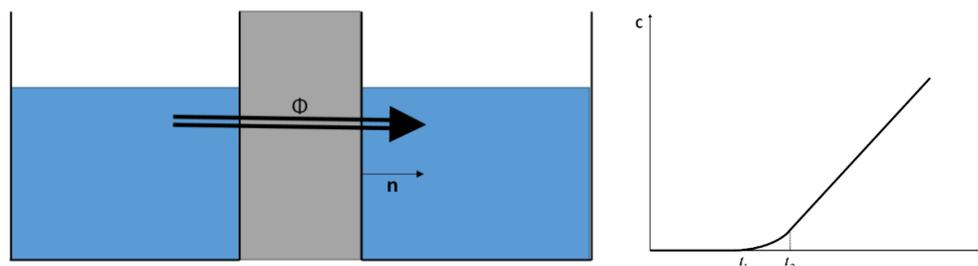


Figure 7 – a/ Essai de diffusion naturelle – b/ Concentration du traceur en aval au cours du temps

La différence de concentration en chlorures entre les deux compartiments influence le transfert des ions chlorures à travers le matériau cimentaire. La mesure de l'augmentation de concentration ΔC (mol/m^3) dans le compartiment aval est effectuée par titrage de la solution aval. On effectue ces mesures à des intervalles de temps réguliers notés Δt (s).

L'évolution de la concentration du traceur dans le bac aval au cours du temps peut alors être tracée comme le montre l'exemple de la Figure 7b. Cette courbe peut être divisée en trois parties :

- Avant t_1 , on est au début du régime transitoire : les ions chlorures pénètrent dans l'échantillon mais n'atteignent pas encore le compartiment aval. Le flux est nul. La durée de cette phase dépend de la géométrie du matériau (épaisseur, porosité, tortuosité...) pour une espèce inerte (dans le cas des chlorures, elle dépend également des réactions chimiques).
- Entre t_1 et t_2 , le régime transitoire se poursuit mais certains ions commencent à atteindre le compartiment aval de la cellule. Le flux augmente progressivement.

- Après t_2 le flux devient constant. On atteint alors le régime stationnaire. On peut exploiter et obtenir le flux J ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à partir de la pente de la droite :

$$J = \frac{V_{Aval} \Delta C}{S \Delta t} \quad [1.2-11]$$

où V_{Aval} (m^3) est le volume du compartiment aval et S (m^2) la surface de l'échantillon.

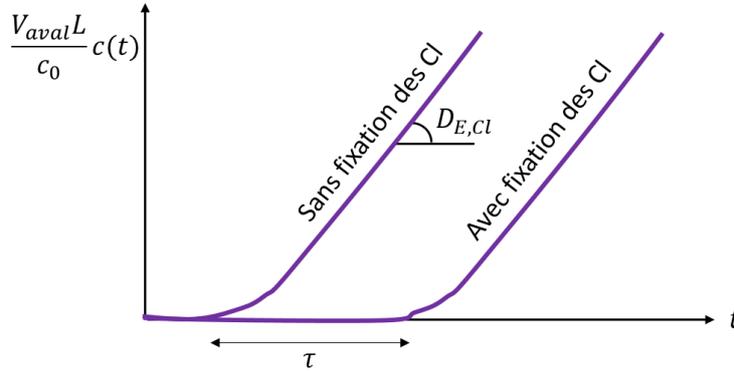


Figure 8 - Influence de la fixation des chlorures dans le matériau

On observe un retard τ qui est liée à la capacité de fixation des chlorures dans le matériau (Figure 8). Ce retard est dû aux réactions des chlorures avec les monosulfoaluminates et les sels de Friedel et de Kuzel présents dans le matériau. c_0 (mol/m^3) est la concentration initiale de traceur mise dans le bac amont et L (m) l'épaisseur de l'échantillon.

1.2.3.1.2 Obtention d'un coefficient de diffusion effectif

Dans la majorité des cas présentés dans la littérature, seul le régime stationnaire est exploité. En effet, la variation de la quantité d'ions cumulée dans le compartiment aval nous permet de calculer le coefficient de diffusion effectif D_E (m^2/s) en utilisant la loi de Fick en milieu fini [1.2-10]. Le coefficient dit « effectif » prend en compte les effets de la géométrie du matériau comme la porosité, la tortuosité... En milieu fini, on a les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$\begin{cases} A t > 0 : c(0, t) = c_0, c(L, t) = 0 \\ A t = 0 : c(x, 0) = 0, 0 \leq x \leq L \end{cases}$$

Il est important de noter que durant l'expérience, la concentration du traceur en amont c_0 doit être maintenue constante afin de respecter les conditions aux limites. Il s'agit d'une simplification de l'équation de transport puisque le flux doit s'exprimer plus rigoureusement selon la loi de Nernst-Planck [52] [53] :

$$J = -D_E \left(\frac{\partial c}{\partial x} \pm \frac{zF c_0}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right). \quad [1.2-12]$$

Pour utiliser cette équation, il faudrait cependant connaître les interactions électriques liées au potentiel ψ (V) créés par les autres ions de la solution. On obtient alors le coefficient de diffusion effectif, noté D_E par mesure du flux J dans la partie stationnaire lorsque celui-ci est constant :

$$D_E = J \frac{L}{c_0} \quad [1.2-13]$$

où L (m) désigne l'épaisseur de l'échantillon. En utilisant l'expression du flux J [1.2-11], il vient :

$$D_E = \frac{V_{aval} L \Delta C}{S c_0 \Delta t} \quad [1.2-14]$$

1.2.3.1.3 Lien avec un coefficient de diffusion apparent

Lorsque l'on étudie le régime transitoire du transport diffusif, lors de l'essai d'immersion par exemple (§1.2.2.1), on obtient alors un coefficient de diffusion dit « apparent » D_A . Contrairement au précédent (qualifié d'effectif), ce coefficient prend en compte les interactions ioniques qui ont déjà lieu dans le matériau (et donc les chlorures liés à la matrice cimentaire). Il est possible de faire le lien entre les coefficients effectifs et apparent avec la relation empirique de Baroghel-Bouny [54]. Cette relation peut être intéressante pour comparer les résultats d'essais obtenus de différentes manières :

$$D_E = (\emptyset + \rho m_{Cl,liés}) D_A \quad [1.2-15]$$

Dans cette expression, $m_{Cl,liés}$ désigne la masse de chlorures liés à la matrice par unité de masse de solide sec (m^3/kg) et ρ sa masse volumique (kg/m^3).

1.2.3.1.4 Conclusion

Cette méthode reproduit très bien le processus de diffusion réel à l'état naturel. L'expérience est facile à mettre en place et l'équipement nécessaire à sa réalisation n'est pas très onéreux mais le principal inconvénient de ce type d'essai est le temps d'expérimentation. La durée du test dépend principalement de l'épaisseur de l'échantillon et des caractéristiques du béton : type de ciment utilisé, rapport E/C, taille des granulats... Le régime permanent, qui permet d'obtenir le coefficient de diffusion, est obtenu après un temps très long : plus d'un an pour un béton courant CEM I de 5 cm d'épaisseur. Il est, pour cette principale raison, nécessaire de trouver une méthode plus rapide dans l'obtention des résultats.

1.2.3.2 L'essai de diffusion accélérée ou électro-diffusion

Dans le but de réduire ces temps d'essai extrêmement longs et ainsi atteindre le régime stationnaire beaucoup plus rapidement, Whiting eut l'idée en 1981 [55] d'appliquer un champ électrique entre les bornes de l'échantillon. On parle alors, dans ce cas, d'essai de migration ou essai d'électro-diffusion. Le principal intérêt est, tout comme l'essai de diffusion, de pouvoir exploiter la totalité de l'essai, en stationnaire comme en transitoire.

1.2.3.2.1 Exemple de protocole d'essai de diffusion accélérée

Dans la version de l'essai adopté par la norme ASTM [56], les deux compartiments contiennent une solution basique d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) à 0.3 mol/L. Les deux bacs sont séparés par un échantillon de béton d'épaisseur 5 cm (2,5 cm d'épaisseur pour un mortier). Notons que pour le béton et le mortier, il est nécessaire de respecter une épaisseur minimale qui est fonction du volume élémentaire représentatif de l'échantillon. Ce volume dépend de la taille des granulats. Dans le cas d'une pâte de ciment, une épaisseur de 1 cm sera suffisante puisqu'il n'y a aucun granulat dans le mélange.

L'échantillon est préalablement saturé de la solution alcaline utilisée dans les bacs afin d'éviter tout phénomène de lixiviation et conserver la microstructure du matériau. Les ions traceurs (chlorures) sont ensuite ajoutés dans le compartiment amont sous forme de chlorures de sodium ($NaCl$) à 0.5 mol/L. Leur mouvement est alors accéléré vers l'électrode de signe opposé en appliquant un champ électrique de 1200 V/m [56] (Figure 9).

Comme ces électrodes sont plongées dans les solutions à une certaine distance du matériau, on peut observer une chute du potentiel dans les solutions de l'ordre de 30% pour des électrodes à 15 cm de l'échantillon. Le champ électrique réellement subi par le matériau est donc moindre que celui pris en compte dans les calculs. Pour contrer ce phénomène, on place deux électrodes de référence au contact de

l'échantillon pour contrôler le potentiel aux bornes de ce dernier. On régularise de cette manière le champ électrique E aux bornes du matériau à 1200 V/m.

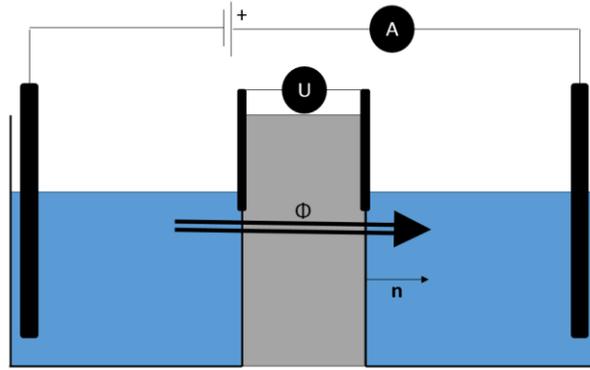


Figure 9 – Principe de l'essai d'électro-diffusion

1.2.3.2.2 Obtention du coefficient de diffusion effectif par l'analyse de la concentration en traceur

En prélevant des échantillons de solution régulièrement dans le bac aval, on peut mesurer la concentration c des ions traceurs qui parviennent à traverser le matériau. On obtient ainsi le coefficient de diffusion D_E . L'équation de diffusion s'exprime suivant la loi de Nernst-Planck en milieu fini [52, 53] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D_E \frac{\partial J_E}{\partial x} = -D_E \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \pm \frac{zFE}{RT} \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad [1.2-16]$$

On considère souvent dans la littérature que le potentiel électrique naturel est négligeable en comparaison du potentiel électrique extérieur appliqué : $E = -\partial\psi/\partial x$ [57]. Cette démarche est généralement utilisée afin de comparer les propriétés diffusives des matériaux entre eux. Les conditions initiales et aux limites, qui correspondent dans ce cas à un milieu fini, sont alors :

$$\begin{cases} A t > 0 : c(0, t) = c_0, c(L, t) = 0 \\ A t = 0 : c(x, 0) = 0, 0 \leq x \leq L \end{cases}$$

Lorsque le régime stationnaire est atteint, le flux effectif J_E (mol.m⁻².s⁻¹) défini par [1.2-12] devient constant. En négligeant les interactions des ions avec la matrice cimentaire et en supposant que l'apport de la diffusion naturelle est négligeable devant celui de la migration, on obtient alors le coefficient de diffusion effectif D_E grâce à la relation de C. Andrade [58] (qui a fait l'objet de nombreuses discussions [59, 60, 61, 62]) :

$$D_E = \frac{J_E R T L}{|z| F U c_0}. \quad [1.2-17]$$

En prenant en compte l'apport du transport naturel, dans le cas par exemple où le champ électrique appliqué est assez faible, on peut utiliser l'expression plus complète du coefficient de diffusion suivante [50] :

$$D_E = J_E \frac{R T L}{z F U c_0} \left(1 - e^{-\frac{z F U}{R T}} \right). \quad [1.2-18]$$

où U (V) le potentiel électrique appliqué aux bornes de l'échantillon.

1.2.3.2.3 Obtention du coefficient de diffusion effectif par l'exploitation du courant électrique

Lors de l'essai d'électro-diffusion, C. Andrade proposa d'exploiter le courant enregistré en régime stationnaire [58, 59, 60, 61, 62]. Le courant induit par les chlorures i_{Cl} (A) qui se déplacent est fonction du flux induit par les chlorures J_{Cl} (mol.m⁻².s⁻¹) [58] :

$$i_{Cl} = z_{Cl} F J_{Cl} \quad [1.2-19]$$

où z_{Cl} représente la valence des ions chlorures. Le courant total i dépend de i_{Cl} . C. Andrade introduit le nombre de transport des ions chlorures $t_{Cl} = i_{Cl}/i$. Le nombre de transport t_{Cl} s'exprime par [58] :

$$t_{Cl} = \frac{c_{Cl} \lambda_{Cl}}{\sum_i |z_i| c_i \lambda_i} \quad [1.2-20]$$

où λ_i (S.m².mol⁻¹) est la conductivité ionique de l'espèce i et c_i (mol/m³) sa concentration. Le nombre de transport est toujours inférieur à un. Cette conductivité λ_i peut être reliée au coefficient de diffusion par la relation de Nernst-Einstein [63] :

$$D_i = \frac{\lambda_i RT}{|z_i| F^2} \quad [1.2-21]$$

On obtient ainsi le coefficient de diffusion effectif des chlorures :

$$D_{E,Cl} = \frac{RT}{F^2 c_{Cl} E} t_{Cl} i \quad [1.2-22]$$

1.2.3.2.4 Conclusion

La méthode qualitative présentée précédemment (§1.2.3.2.2) permet donc de comparer les propriétés de diffusion de différents échantillons entre eux, ou par rapport à une échelle de référence grâce à l'étude du régime stationnaire mais elle revêt quelques inconvénients. Il a été montré par une analyse dimensionnelle que les réactions chimiques à l'intérieur du matériau peuvent être négligées si on applique un fort champ électrique [54]. Cependant, un champ électrique trop fort engendre une augmentation de la température du système, une dégradation progressive du matériau riche en portlandite et la formation possible d'hypochlorite [64]. Dans ce cas, une certaine quantité de chlorures ne serait pas prise en compte dans le calcul du flux : le coefficient de diffusion serait ainsi sous-estimé [65]. Il est donc nécessaire de diminuer ce potentiel pour les raisons évoquées ci-dessus, les réactions chimiques ne sont alors plus négligeables [66]. Des variations de coefficient de diffusion effectif D_E ont aussi été observées lorsqu'on fait varier la concentration de traceur en amont [67] et le champ électrique [68].

Malgré cela, parmi tous les essais présentés précédemment, il reste l'essai de choix afin d'étudier le transport diffusif dans son ensemble de manière simple et rapide. Il faut cependant apporter quelques modifications au protocole expérimental en diminuant la concentration c_0 en traceur dans le bac amont et le champ électrique appliqué afin de se rapprocher du comportement naturel tout en gardant une durée d'essai acceptable. Il est donc nécessaire de trouver un modèle numérique plus complet capable de simuler le phénomène dans sa globalité avec une prise en compte des réactions chimiques. L'étude pourrait alors être couplée à une exploitation du courant (§1.2.3.2.3) afin de mieux appréhender le phénomène de diffusion dans son ensemble (cf. §2.2).

En parallèle, des essais complémentaires seront réalisés afin de valider les profils de diffusion obtenus par électro-diffusion. Le choix s'est porté sur l'essai d'immersion vu précédemment (§1.2.2.1) et sur l'essai de lixiviation qui va maintenant être présenté (§1.2.4). Ils permettront d'obtenir des profils de diffusion simultanés d'anions et de cations.

1.2.4 ETUDE DU TRANSPORT EN LIXIVIATION

Simple à réaliser, l'essai de lixiviation permet d'obtenir des profils de diffusion naturelle en moins d'un mois qui pourraient permettre de compléter les résultats obtenus par l'essai principalement utilisé dans ces travaux (l'essai de diffusion accélérée).

1.2.4.1 Principe de l'essai de lixiviation

L'essai de lixiviation est défini par la norme française NF X31-210 [69] comme étant l'extraction liquide-solide d'un échantillon solide par une solution aqueuse. La solution contenant les éléments solubilisés au cours de l'essai est nommée lixiviat. Le milieu chimique agressif qui est dans notre cas de l'eau ultrapure, est appelé solution lixiviante.

Il existe trois types d'essais dont les gradients de concentration entre la solution porale et la solution lixiviante vont en augmentant :

- Les tests de lixiviation statiques dans lesquels on mesure les éléments relégués dans le lixiviat sans renouvellement de celui-ci ;
- Les tests de lixiviation semi-dynamiques dans lesquels on renouvelle la solution lixiviante de manière régulière ;
- Les tests de lixiviation dynamiques dans lesquels la solution lixiviante est renouvelée en permanence.

Etant donné qu'il est nécessaire de prélever régulièrement la solution lixiviante pour analyse des concentrations, on choisit donc comme type d'essai la lixiviation semi-dynamique. On remplacera ainsi le volume prélevé régulièrement par le même volume de solution lixiviante.

L'essai de lixiviation consiste à immerger, dans un récipient en verre, un échantillon de pâte de ciment (ou tout autre matériau cimentaire) de faible épaisseur. Ce dernier est placé sur des plots en résine et sa circonférence est préalablement enduite de résine afin que la diffusion des ions présents dans le matériau s'effectue de manière unidimensionnelle. Le récipient est fermé hermétiquement afin d'éviter le maximum de réaction avec le dioxyde de carbone présent dans l'air. Une première approche peut consister à déposer l'échantillon dans un bocal en verre fermé hermétiquement et contenant de l'eau ultra pure (Figure 10).

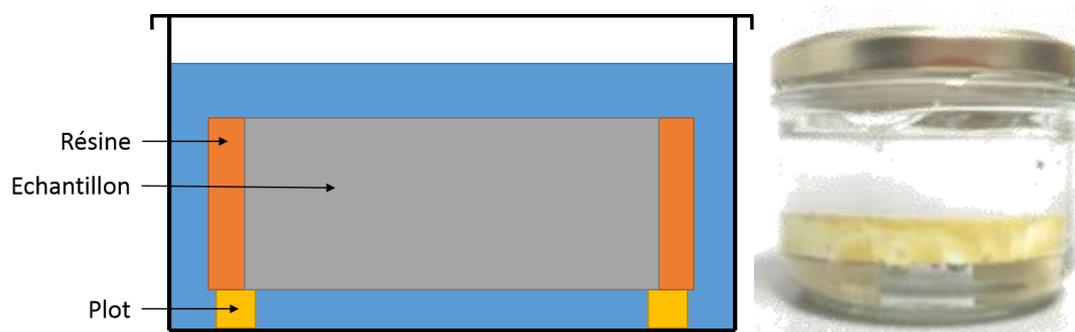


Figure 10– Principe de l'essai de lixiviation

1.2.4.2 Conclusion et améliorations possibles

Cette installation simple à mettre en place n'empêche pas une faible carbonatation de la solution à analyser (et à terme, une carbonatation du matériau) lorsqu'on ouvre le bocal régulièrement pour les mesures de pH et les prélèvements. Il est donc nécessaire de réaliser cet essai sous atmosphère neutre, sans dioxyde de carbone CO_2 . Une première solution contre la carbonatation de la solution à analyser et

du matériau [70] serait de positionner le bocal dans une enceinte fermée et de capter le CO_2 dans l'air grâce à une solution de chaux aérienne² (Figure 11).

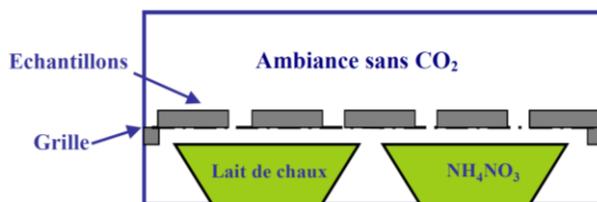


Figure 11 - Enceinte sans CO_2 [71]

Cependant, il reste un doute quant à la capacité de cette solution à absorber la quantité trop importante de CO_2 qui risque à chaque fois de contaminer l'enceinte lorsqu'on l'ouvrira quotidiennement afin de réaliser les titrations et les mesures de pH. Il est donc nécessaire de concevoir un dispositif capable de contrôler le phénomène de diffusion sous atmosphère neutre.

1.3 MODELISATION DU TRANSPORT DIFFUSIF REACTIF

Dans la plupart des cas, l'interprétation des résultats des essais de diffusion (§1.2) est basée sur une série d'hypothèses simplificatrices qui ne semblent pas toutes valides après examen approfondi des différents mécanismes qui interviennent durant le phénomène de diffusion. Il est donc nécessaire de modéliser le phénomène de transport et les réactions qui ont lieu durant la diffusion de manière la plus complète possible. Pour modéliser les essais de migration, on pourra prendre en compte les réactions chimiques à condition d'avoir un champ électrique assez faible pour ne pas perturber le système. En effet, l'équilibre chimique local n'est pas respecté pendant l'essai si le champ électrique appliqué influence de manière trop importante le transport ionique.

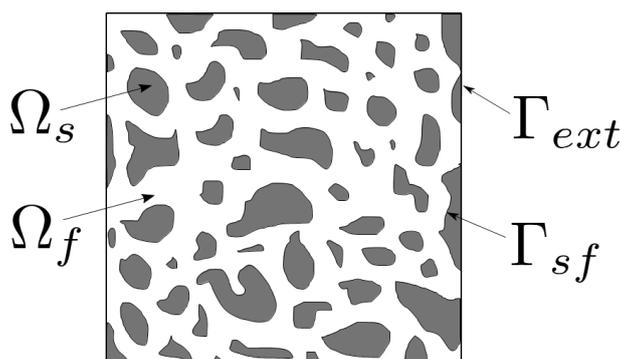


Figure 12 – Représentation macroscopique d'un milieu poreux [72]

Dans la suite de l'étude, on considère le matériau cimentaire étudié comme un milieu poreux hétérogène et saturé (Figure 12). A l'échelle macroscopique, il est composé d'une phase solide Ω_s et d'une phase liquide Ω_f . L'interface solide-fluide d'un pore est notée Γ_{sf} et la frontière avec l'extérieur est appelée Γ_{ext} .

1.3.1 MODELISATION DU TRANSPORT A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE

1.3.1.1 Modélisation de la diffusion ionique

² Notons que dans les travaux de carbonatation de M. Omikrine, une autre solution de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) est présente afin de maintenir une humidité relative à 65% pour des besoins de comparaison (cette humidité relative favorise la carbonatation).

Dans le cas où les espèces chimiques étudiées ne sont pas réactives et sont non chargées, la concentration d'une espèce i durant l'essai varie au cours du temps et suit la seconde loi de Fick en milieu infini [39] :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \text{div}(D_{L,i} \nabla c_i) = 0 \text{ dans } \Omega_f \quad [1.3-1]$$

où c_i (mol/L) est la concentration de i dans la solution porale accessible et $D_{L,i}$ (m^2/s) le coefficient de diffusion dans l'eau libre de l'espèce i . En prenant en compte l'activité γ_i de l'ion et la nature chargée des espèces présentes dans le matériau et du traceur l'équation de diffusion suit alors la loi de Nernst-Planck en milieu infini [52, 53, 73] :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \text{div}(D_{L,i} \nabla c_i) - \text{div}(D_{L,i} c_i \nabla \ln(\gamma_i)) - \text{div}\left(D_{L,i} \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \psi\right) = 0 \text{ dans } \Omega_f \quad [1.3-2]$$

où z_i est la valence de i , F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfait, T la température du milieu considéré, ψ le potentiel de membrane. L'activité chimique $\ln(\gamma_i)$ peut être calculée grâce à l'équation de Davies [74, 75] :

$$\ln(\gamma_i) = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad [1.3-3]$$

dans laquelle $I = 0.5 \sum z_i^2 c_i$ représente la force ionique de la solution. Le paramètre A est donné par $A = \frac{\sqrt{2F^2 e}}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}}$ [75]. Le problème [1.3-2] peut être fermé grâce à l'équation de Poisson [76] :

$$\Delta \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_v} \text{ dans } \Omega_f \quad [1.3-4]$$

où ϵ_v (F/m) est la permittivité du vide, F la constante de Faraday et z_i la valence de l'ion i . La densité volumique de charge est définie par [77] :

$$\rho = F \sum_i c_i z_i \quad [1.3-5]$$

Les conditions aux limites associées aux équations de Nernst-Planck et de Poisson s'écrivent :

$$\left(D_{L,i} \nabla c_i - D_{L,i} c_i \nabla \ln(\gamma_i) - D_{L,i} \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \psi \right) \cdot n = 0 \text{ sur } \Gamma_{sf} \quad [1.3-6]$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial n} = \frac{\sigma}{\epsilon_v} \text{ sur } \Gamma_{sf} \quad [1.3-7]$$

où σ (C/m^2) représente la charge de surface.

En appliquant un potentiel électrique aux bornes de la cellule de migration, les cations vont se déplacer plus rapidement vers la plaque cathodique, les anions quant à eux se déplaceront plus rapidement vers la plaque anodique. En rajoutant un champ électrique E aux bornes du matériau, on peut supposer que $E = -\nabla \psi$ [78] si on considère les phénomènes d'interactions électrocapillaires négligeables devant le potentiel électrique appliqué. L'équation de transport à l'échelle microscopique [1.3-2] devient alors :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \text{div}(D_{L,i} \nabla c_i) - \text{div}(D_{L,i} c_i \nabla \ln(\gamma_i)) + \text{div}\left(D_{L,i} \frac{z_i F}{RT} c_i E\right) = 0. \quad [1.3-8]$$

Pour plus de précision dans la démarche, il est cependant possible de prendre en compte les phénomènes d'interactions électrocapillarités, ou effets de double couche électrique.

1.3.1.2 Prise en compte de la double couche électrique

La théorie de la double couche permet de décrire l'arrangement des charges et des dipôles orientés à l'interface des phases solides et liquides (Figure 13). De nombreuses recherches ont montré que la surface des pores d'un matériau cimentaire sain n'était pas inerte mais négativement chargée [79] (cette charge de surface provient des CSH). En effet, les cations de la solution porale vont être attirés par la surface chargée négativement. Ceci crée alors une couche compacte (ou couche de Stern [80]) où les cations adsorbés sont prédominants. Le plan de cisaillement délimite la frontière entre la couche compacte et la couche diffuse. Dans cette dernière, l'influence de la surface chargée diminue progressivement en s'éloignant du plan de cisaillement jusqu'à n'avoir plus aucune influence sur les ions. La zone au centre du pore dans laquelle les ions ne sont plus influencés par la charge de surface se nomme la zone libre du pore (aussi appelé bulk dans la littérature).

Différents modèles ont été proposés et améliorés par Stern, Grahame puis Bockris [81, 82]. Dans ces modèles, on fait l'hypothèse d'une surface solide plane qui possède une densité de charge surfacique homogène. Le solvant considéré comme un continuum caractérisé par une constante diélectrique qui peut avoir différentes valeurs dans la couche diffuse et dans la couche compacte. Dans la couche diffuse, la distribution du potentiel suit les lois classiques de l'électrostatique et décroît de manière exponentielle [83]. Les phénomènes opérant dans la couche compacte sont, en revanche, plus complexes.

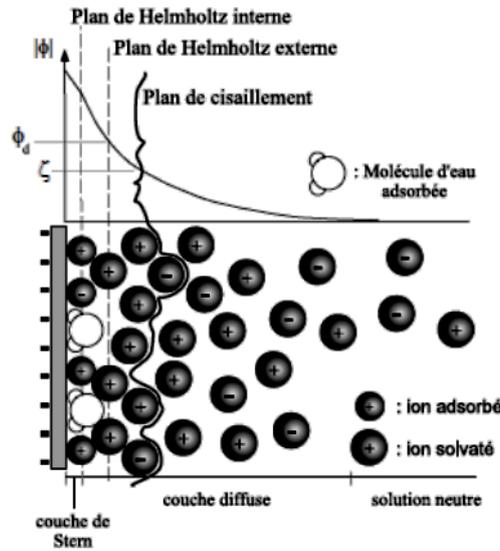


Figure 13 - Double couche électrique [82]

1.3.1.3 Distribution des charges dans la couche diffuse

En intégrant sur le domaine fluide, l'équation [1.3-4] devient :

$$\int_{\Omega_f} \Delta\psi \, dx + \int_{\Omega_f} \frac{\rho}{\epsilon_v} \, dx = 0. \quad [1.3-9]$$

On obtient ainsi la relation de compatibilité pour le problème de Neumann [1.3-7] qui n'est autre que l'équilibre global des charges :

$$\int_{\Gamma_{sf}} \sigma \, ds + \int_{\Omega_f} F \sum_i z_i c_i \, dx = 0. \quad [1.3-10]$$

L'intégrale dans le domaine fluide de l'équation précédente peut être découpée en deux parties : le domaine fluide dans la double couche électrique Ω_{DCE} et le domaine fluide dans la zone libre du pore Ω_{libre} . On obtient alors :

$$\int_{\Gamma_{sf}} \sigma ds + \int_{\Omega_{DCE}} F \sum_i z_i c_{i,DCE} dx + \int_{\Omega_{libre}} F \sum_i z_i c_{i,libre} dx = 0. \quad [1.3-11]$$

L'électroneutralité implique que :

$$\sum_i z_i c_{i,libre} = 0. \quad [1.3-12]$$

Les concentrations $c_{i,DCE}$ dans la couche diffuse et $c_{i,libre}$ au centre du pore sont liées par la loi de Boltzmann [84] :

$$c_{i,DC} = c_{i,libre} e^{-\frac{z_i F \psi_{DCE}}{RT}} \quad [1.3-13]$$

où ψ_{DCE} (V) est le potentiel électrique dans la double couche électrique. L'épaisseur de la double couche électrique, appelée longueur de Debye l_D [85], dépend principalement de la valence z_i des ions présents et des concentrations $c_{i,libre}$ dans la zone libre de la solution porale :

$$l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_R k_B T}{N_A e^2 \sum_i c_{i,libre} z_i^2}} \quad [1.3-14]$$

où ε_0 (C/(V.m)) est la permittivité du vide, ε_R la constante diélectrique du milieu, k_B (J/K) la constante de Boltzmann, N_A (mol⁻¹) le nombre d'Avogadro et e la charge élémentaire. La double couche électrique est donc plus épaisse pour des ions monovalents et des solutions faiblement concentrées. Elle est de l'ordre de quelques nanomètres [86] pour les matériaux cimentaires étudiés.

Certains auteurs décomposent le potentiel électrique ψ en un potentiel de double couche électrique ψ_{DCE} et un potentiel électrique dans la zone libre ψ_{libre} . Le transport diffusif avec prise en compte de la double couche électrique est alors régit par l'équation de Nernst-Planck [78] :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \text{div}(D_{L,i} \nabla c_i) - \text{div}(D_{L,i} c_i \nabla \ln(\gamma_i)) - \text{div}\left(D_{L,i} \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \psi\right) = 0 \quad [1.3-15]$$

avec la condition de compatibilité pour l'équation de Poisson [1.3-4] :

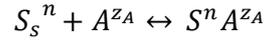
$$\int_{\Gamma_{sf}} \sigma ds + \int_{\Omega_{DCE}} F \sum_i z_i c_{i,libre} e^{-\frac{z_i F \psi_{DCE}}{RT}} dx = 0. \quad [1.3-16]$$

1.3.1.4 Distribution des charges dans la couche compacte

1.3.1.4.1 Réactions de complexation de surface dans le cas général

Les phénomènes opérant dans la couche compacte sont plus complexes. Les ions dans la solution porale peuvent avoir une affinité spécifique avec la surface du solide qui serait due à une caractéristique spéciale de l'ion. Certains ions dans la couche compacte sont ainsi adsorbés et placés à l'interface solide-liquide appelé plan de Helmholtz interne. D'autres ions sont adsorbés au niveau d'un plan plus éloigné dans la couche compacte appelé plan de Helmholtz externe à cause de leur degré d'hydratation selon certains modèles [76]. D'autres modèles ne considèrent pas ces différents plans [87]. Selon Habib et Bockris [82], l'adsorption spécifique pourrait aussi être influencée par la densité de charge surfacique de la partie solide, la taille de l'ion, le type d'ion, sa concentration ou encore la température.

L'adsorption spécifique conduit à la formation d'un complexe entre le site chargé et l'ion adsorbé. Ce phénomène est nommé complexation de surface [88]. La réaction d'une espèce A en solution de valence Z_A avec le site S_s (à la surface) de charge n . e forme un complexe $S_s^n A^{Z_A}$:



Cette réaction a pour constante d'équilibre :

$$K_A = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{\theta_A}{RT}} e^{-\frac{z_A F \psi_s}{RT}} \quad [1.3-17]$$

où ΔG^0 représente l'énergie libre d'adsorption, ψ_s le potentiel au plan d'adsorption et θ_A la fraction de recouvrement qui représente le taux de complexes de surface formés par rapport au nombre de sites disponibles N_s . Cette dernière est donnée par :

$$\theta_A = \frac{[S_s^n A^{Z_A}]}{N_s} \quad [1.3-18]$$

où $[S_s^n A^{Z_A}]$ représente la densité molaire de site en mol/m². Dans le cas où plusieurs ions s'adsorbent sur la même surface, le nombre de sites disponibles est partagé entre les différentes espèces et les fractions de recouvrement sont (avec L espèces) :

$$\theta_A = \frac{[S_s^n A^{Z_A}]}{N_s}, \theta_B = \frac{[S_s^n B^{Z_B}]}{N_s}, \dots, \theta_L = \frac{[S_s^n L^{Z_L}]}{N_s}. \quad [1.3-19]$$

La densité de charge caractérise l'adsorption spécifique associée à un ion i donné et elle est directement liée à la densité de complexes $[S_s^n A^{Z_A}]$:

$$\sigma^i = z_i F N_s \theta_i. \quad [1.3-20]$$

La densité de charge totale dans la double couche compacte est donc $\sigma = \sum_i \sigma^i$.

Les concentrations adsorbées dans la couche compacte peuvent ainsi être prises en compte dans les équations macroscopiques, par l'intermédiaire du terme réactif $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ dans l'équation [1.3-30]. La fixation chimique q_i est représentée par la concentration des ions traceurs liés à la surface du matériau [89] :

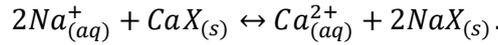
$$q_i = \frac{c_{s,i} \rho_{libre}}{\phi_i} \quad [1.3-21]$$

où $c_{s,i}$ (mol/kg) est la concentration des espèces adsorbées dans la phase solide, ρ_b (kg/L) est la masse volumique de la zone libre d'un pore (ou bulk), et ϕ_i la porosité accessible par l'espèce i . Cette porosité peut être obtenue par mesure à l'eau ou au mercure, ou encore de manière plus précise par cartographie [20].

1.3.1.4.2 Exemples de réactions de complexation possibles dans les matériaux cimentaires

L'adsorption des ions calcium (Ca^{2+}) dans la matrice cimentaire est majoritaire pour des pH relatifs aux CSH supérieurs à 10.5 [90]. De même, la pâte de ciment hydratée possède une capacité de fixation des ions chlorures (Cl^-) [91, 92]. La présence de chlorures dans la solution porale provoque la précipitation de phases comme les chloroaluminates [93]. L'influence du chlorure de sodium ($NaCl$) sur les propriétés de surface des CSH a été étudiée par H. Viallis [12]. En mesurant la concentration ionique par titration ionique, on observe une forte rétention des ions sodium par les CSH. L'étude par RMN du sodium ^{23}Na [90] et l'étude de H. Viallis [12] ont mis en évidence l'interaction du sodium avec les CSH qui est associée à une adsorption de surface. Ce phénomène provoque alors une augmentation des ions calcium

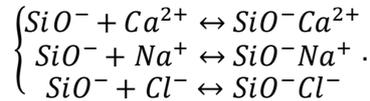
afin de respecter l'électroneutralité de la solution. L'échange ionique entre le sodium (Na^+) et le calcium (Ca^{2+}) avec une phase solide $X_{(s)}$ se traduit par :



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par [94] :

$$K = \frac{c_{CaX}}{c_{Ca}} \left(\frac{c_{Na}}{c_{NaX}} \right)^2. \quad [1.3-22]$$

Les propriétés de surface des CSH sont régies par les équations suivantes [95] :



Il a cependant été observé que l'adsorption des ions chlorures était réduite par la présence d'ions sulfate en solution [96]. On note une différence entre l'adsorption des ions sulfate et celle des ions chlorures [97] : la quantité de sulfates adsorbés est plus importante. On observe également des comportements différents suivant le rapport C/S des gels de CSH [90]. La modélisation des interactions de surface avec les CSH reste donc très difficile à appréhender. Elle est encore très peu étudiée dans la littérature.

1.3.2 MODELISATION MACROSCOPIQUE DE L'ELECTRO-DIFFUSION

Les équations de transport établies précédemment (§1.3) ne sont valables que dans un milieu fluide infini, à l'échelle microscopique. Afin, de remonter à des équations de transport dans une matrice cimentaire, à l'échelle macroscopique, il est nécessaire de prendre en compte la géométrie complexe de la microstructure du matériau. En effet, les matériaux cimentaires contiennent de nombreuses hétérogénéités qui rendent difficile la description précise des phénomènes physico-chimiques intervenant à l'échelle microscopique. Il est donc important de pouvoir disposer de modèles macroscopiques équivalents en considérant ces milieux poreux réactifs hétérogènes comme des milieux continus équivalents ayant le même comportement en moyenne.

Afin d'effectuer ce changement d'échelle, une première solution consiste à utiliser des méthodes dites « d'homogénéisation » qui peuvent être classées en trois grandes catégories. Les méthodes d'homogénéisation par prise de moyenne, introduites par Whitaker [98] et qui sont utilisées par Samson [99] pour les équations de transferts de chlorures dans les matériaux cimentaires. Cependant, elles reposent sur certaines hypothèses simplificatrices et ne prennent pas en compte toute la complexité de la microstructure, ni les effets de double couche électrique. Les méthodes d'homogénéisation périodiques [100, 101], utilisées dans les argiles [84] et plus récemment dans le béton [102], permettent d'effectuer le changement d'échelle (micro-macro) de façon plus rigoureuse. L'homogénéisation périodique de l'équation de Nernst-Planck, en prenant en compte les effets de double couche électrique (sans adsorption des espèces dans la couche compacte) conduit au niveau macroscopique à [102] :

$$\emptyset \frac{\partial}{\partial t} \left(c_{i,libre} e^{\frac{-z_i F \psi_{DCE}}{RT}} \right) - \text{div} (D_{hom,i} \nabla c_{i,libre}) - \text{div} \left(D_{hom,i} \frac{z_i F}{RT} c_{i,libre} \nabla \psi \right) = 0 \quad [1.3-23]$$

dans S

où le tenseur de diffusion homogénéisé de l'espèce i est défini par :

$$D_{hom,i} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_f} e^{\frac{-z_i F \psi_{DCE}}{RT}} D_{L,i} \left(I + \frac{\partial \chi}{\partial y} \right) d\Omega_f. \quad [1.3-24]$$

La barre désigne l'opérateur de transposition, Ω est le volume total de la cellule élémentaire du matériau, Ω_f le volume du liquide et S l'échelle de la structure. Enfin, χ est un vecteur solution du problème de Neumann suivant :

$$(P) \begin{cases} \operatorname{div}_y \left(D_{L,i} e^{-\frac{z_i F \psi_{DCE}}{RT}} \left(I + \frac{\partial \chi}{\partial y} \right) \right) = 0 \text{ dans } \Omega_f \\ D_{L,i} e^{-\frac{z_i F \psi_{DCE}}{RT}} \left(I + \frac{\partial \chi}{\partial y} \right) \cdot n = 0 \text{ sur } \Gamma_{sf} \end{cases} \quad [1.3-25]$$

Dans ces équations, y est une distance microscopique (alors que x représente une distance macroscopique). Le potentiel induit par la double couche électrique ψ_{DCE} est solution du problème de Poisson-Boltzmann [102] :

$$\varepsilon_v \Delta \psi_{DCE} = 2F |z_i| c_{i,libre} \sinh \left(\frac{F |z_i|}{RT} \psi_{DCE} \right) \text{ dans } S \quad [1.3-26]$$

$$\frac{\partial \psi_{DCE}}{\partial n} = \frac{\sigma}{\varepsilon_v} \text{ sur } \Gamma_{sf} \quad [1.3-27]$$

Ainsi, le coefficient de diffusion macroscopique $D_{hom,i}$ dépend de la microstructure du matériau et des effets de DCE à travers le vecteur $\chi(y)$. Notons que $D_{hom,i}$ est parfois appelé « coefficient de diffusion effectif $D_{E,i}$ » dans la littérature (cf. §1.2.3.1.2 et 1.2.3.2.2). Des méthodes plus récentes comme les méthodes d'homogénéisation par converge double-échelle [103, 104, 105, 106] permettent d'obtenir le modèle homogénéisé en même temps que la convergence. Ces méthodes d'homogénéisation permettent d'obtenir une expression précise du tenseur de diffusion macroscopique homogénéisé $D_{E,i}$, à partir de la description précise de la microstructure et des effets de DCE intervenant aux toutes petites échelles.

Cependant, dans les travaux effectués jusqu'à présent, l'activité de l'espèce i (avec $\ln(\gamma_i)$) et l'adsorption des espèces dans la couche compacte ne sont pas pris en compte dans la démarche d'homogénéisation (résultats [1.3-21] à [1.3-25])³. Or ces effets électrochimiques sont importants à prendre en compte dans la modélisation numérique qui sera utilisée dans les comparaisons expérimentales.

Notons $g_{DCE} = e^{-\frac{z_i F \psi_{DCE}}{RT}}$ un facteur correctif qui prend en compte les effets de double couche électrique (comme dans la démarche de T. Appelo [107]), alors :

$$D_{E,i} = \left(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_L} g_{DCE} \left(I + \frac{\partial \chi}{\partial y} \right) d\Omega_L \right) D_{L,i}. \quad [1.3-28]$$

Afin de pouvoir interpréter les résultats numériques qui seront obtenus, on simplifiera la définition du tenseur de diffusion effectif de la manière suivante :

$$D_{E,i} = F_i D_{L,i} \quad [1.3-29]$$

où F_i est le facteur de formation [108] ou facteur de changement d'échelle⁴ dans sa globalité incluant non seulement les effets géométriques (tortuosité, constrictivité...) de la microstructure, mais également d'autres effets microscopiques (comme les effets de DCE). Dans la littérature (i.e. [109]), le paramètre F_i

³ Même si les méthodes d'homogénéisation présentées démontrent une grande rigueur dans leur démarche, elles restent encore très conceptuelles et difficilement applicables en l'état, via des modèles électrochimiques, à des résultats expérimentaux sur des matériaux poreux (comme les matériaux cimentaires).

⁴ De l'échelle du milieu infini fluide à celui de l'échantillon.

est souvent relié uniquement à la tortuosité, la porosité et/ou la constrictivité [110]. F_i est, de façon évidente, compris entre 0 et 1. S'il vaut :

- 0 : aucune diffusion n'est possible (la microstructure ne percole pas)
- 1 : la diffusion a lieu dans l'eau libre (ou milieu infiniment dilué)

Ce paramètre représente de manière imagée le chemin disponible à un ion i pour diffuser.

Le problème d'électro-diffusion macroscopique dans la phase fluide peut être enrichi en prenant en compte l'activité des ions $\ln(\gamma_i)$ et les phénomènes d'adsorption q_i [89] suivant :

$$\phi \frac{\partial(c_i + q_i)}{\partial t} - \text{div}(F_i D_{L,i} \nabla c_i) - \text{div}(F_i D_{L,i} c_i \nabla \ln(\gamma_i)) - \text{div}\left(F_i D_{L,i} \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \psi\right). \quad [1.3-30]$$

C'est cette équation de transport qui sera utilisée dans la suite de ces travaux (cf. chapitre 3) pour modéliser les expériences qui seront présentées au chapitre 2.

1.3.3 MODELISATION DES REACTIONS CHIMIQUES

Contrairement aux équations à dérivées partielles qui régissent les modèles de transport, les réactions chimiques sont modélisées par des équations algébriques. Les réactions chimiques affectant les ions peuvent être divisées en deux catégories [111] : les réactions homogènes qui se produisent uniquement dans la solution (comme la complexation ou les réactions inter-ions) et les réactions hétérogènes avec la surface du matériau (comme la sorption) ou d'interaction avec la phase solide (dissolution/précipitation). En diffusant dans le béton, les ions modifient la composition chimique de la solution et perturbent l'équilibre thermodynamique local du système. Une succession de réactions de dissolution/précipitation va alors avoir lieu afin d'essayer de restaurer l'état d'équilibre. On peut prendre comme exemple la dissolution de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, lorsque le pH de la solution porale diminue, si elle se retrouve au contact d'une solution de pH plus faible. L'état d'équilibre sera alors restauré grâce à la mise en solution de nouveaux ions OH^- .

Les premiers algorithmes permettant de simuler des phénomènes de transport ionique en milieu réactif consistaient à coupler le transport ionique avec les réactions chimiques [112]. Cette méthode de résolution se nomme DSA : Direct Substitution Approach. En 1989, Yeh et Tripathi [113] publient un article dans lequel ils montrent qu'il est plus intéressant de découpler le transport de la chimie dans le code si on souhaite réduire les temps de calculs. La très grande majorité des articles publiés sur ce sujet en hydrogéologie sont basés sur ces algorithmes connus sous le nom de SIA : Sequential Iterative Approach. Cette nouvelle méthode est avantageuse pour des problèmes de grande taille et plus facile à implanter dans un modèle numérique.

Les premiers modèles de transport ionique dans le béton sont nés quasiment à la même époque. C'étaient des modèles simplifiés ne tenant compte que d'un seul ion (le plus souvent les chlorures afin d'étudier la dégradation des matériaux cimentaires en milieu maritime) avec des réactions très simplifiées. Ces modèles n'ont cependant pas évolué contrairement à ceux en hydrologie, sans doute à cause de la trop grande complexité du matériau en question. En effet, le béton est très fortement chargé en ion, contrairement aux sols, et par conséquent les termes de couplage électrique et d'activité chimique dans l'équation de Nernst-Planck sont difficilement négligeables. Dans les années 2000, les modèles de transport ionique dans les matériaux cimentaires sont encore pour la plupart basés sur la loi de diffusion classique de Fick comme c'est le cas pour Hansen et Saouma [114] ou encore Swaddiwudhipong et al [115]. Quelques travaux, prenant en compte le couplage électrique entre les ions apparaissent [65], mais les modèles considérant l'activité chimique restent très rares. On peut tout de même noter celui de Li et Page qui s'applique dans le cas spécifique d'une diffusion ionique dans un échantillon de matériau cimentaire sous champ électrique [116]. Tous ces modèles simplifiés de réactions chimiques ne simulent qu'un seul ion, les chlorures la plupart du temps. Ils utilisent la méthode des isothermes d'interaction [117] qui consiste à relier la quantité d'ions liés à la pâte de ciment et la concentration des ions en solution à l'aide d'abaques. Les isothermes linéaires sont les plus simples à utiliser [118], mais l'hypothèse de linéarité entre la quantité d'ions chlorures libres et celle d'ion chlorures liées est fautive.

D'autres isothermes plus élaborés comme celles de Langmuir ou Freundlich [119] [120] permettent de reproduire assez fidèlement le comportement des chlorures mais ne permettent pas de tenir compte des réactions chimiques qui peuvent se produire simultanément (dissolution de la portlandite, décalcification des CSH...). Des modèles multi-ioniques prenant en compte les réactions de dissolution/précipitations comme celui de Planel [121] existent, mais ils ne prennent pas en compte le couplage électrique entre les ions ni les effets de l'activité chimique.

1.3.3.1 Equilibre des réactions chimiques

1.3.3.1.1 Equilibre d'espèces aqueuses

L'élément fondamental à toute description d'équilibre chimique dans l'eau est la loi d'action des masses. Considérons l'équilibre chimique suivant :



La distribution des espèces à l'équilibre de cette réaction est donnée par la constante de réaction :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad [1.3-31]$$

dans laquelle $[\cdot]$ représente l'activité d'une espèce en solution. Elle est reliée à la concentration molaire par le coefficient d'activité γ :

$$[A] = \gamma_A c_A \quad [1.3-32]$$

où c est la concentration en mol/L.

D'une manière générale, la constante de réaction K_i de formation de l'espèce i dans peut s'écrire [122] :

$$K_i = [i] \prod_m [m]^{-c_{m,i}} \quad [1.3-33]$$

où $c_{m,i}$ désigne le coefficient stœchiométrique de l'espèce m dans l'espèce i . Ces coefficients sont négatifs pour les termes de droite de l'équation et positifs pour les termes de gauche. M_{tot} est le nombre d'espèces aqueuses.

Le nombre total de moles d'une espèce aqueuse est donné par :

$$n_i = c_i V_{aq} = \frac{K_i V_{aq}}{\gamma_i} \prod_m [m]^{c_{m,i}} \quad [1.3-34]$$

1.3.3.1.2 Equilibre avec une phase pure

De manière générale, la constante de réaction d'équilibre d'une phase pure se note :

$$K_{pure} = \prod_m [m]^{c_{m,pure}} \quad [1.3-35]$$

où $c_{m,pure}$ désigne le coefficient stœchiométrique de l'espèce pure m dans la réaction de dissolution. Ces coefficients sont négatifs pour les termes de gauche de l'équation et positifs pour les termes de droite. M_{tot} est le nombre d'espèces aqueuses. On peut définir un indice de saturation pour cette phase pure :

$$SI_{pure} = \log \prod_m^{M_{tot}} [m]^{c_{m,pure}}. \quad [1.3-36]$$

1.3.3.13 Equilibre avec des solutions solides

Les analyses de minerais par microsondes montrent que les phases dites « pures » restent l'exception. La majorité des minerais sont plutôt de compositions variables et sont en général considérés comme des solutions solides [123]. Les solutions solides permettent de modéliser le comportement des espèces à l'état de trace. La solubilité de ces espèces dans la solution solide est généralement plus petite que lorsqu'elles forment un solide pur. Par conséquent, les concentrations des composants mineurs sont beaucoup plus faibles dans la solution et la mobilité des composants à l'état de trace est diminuée. Contrairement aux phases pures, leur activité n'est pas égale à 1, elle est définie par :

$$[p_{ss}] = \lambda_{p_{ss}} x_{p_{ss}} \quad [1.3-37]$$

où λ est le coefficient d'activité corrigé dans le cas non-idéal et $x_{p_{ss}}$ la fraction molaire du composant p dans la solution solide ss donnée par :

$$x_{p_{ss}} = \frac{n_{p_{ss}}}{\sum_i^{N_{ss}} n_{p_{ss},i}}$$

N_{ss} désigne le nombre de composants p_{ss} dans la solution solide et $n_{p_{ss}}$ le nombre de moles de ce composant. Dans le cas des solutions solides idéales que nous considérerons, l'activité λ est égale à 1. La constante de réaction d'équilibre d'une phase de solution solide est ainsi :

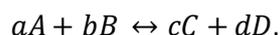
$$K_{p_{ss}} = \frac{\prod_m^{M_{tot}} [m]^{c_{m,p_{ss}}}}{[p_{ss}]} \quad [1.3-38]$$

où $c_{m,p_{ss}}$ désigne le coefficient stœchiométrique de l'espèce m dans la réaction de dissolution du composant p_{ss} . Ce coefficient est positif pour les termes de droite de l'équation et négatif pour les termes de gauche. M_{tot} est le nombre d'espèces aqueuses. On définit un quotient de solubilité $QS_{p_{ss}}$ pour les composants de la solution solide. Il est égal à 1 et son logarithme népérien est nul à l'équilibre :

$$QS_{p_{ss}} = \frac{\sum_m^{M_{tot}} [m]^{c_{m,p_{ss}}}}{K_{p_{ss}} [p_{ss}]} \quad [1.3-39]$$

1.3.3.2 Cinétique des réactions

Pour une réaction de type :



le sens de la réaction est déterminée par le signe de ΔG_r (kJ/mol) (variation de l'énergie libre de réaction de Gibbs) qui est donnée par :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad [1.3-40]$$

On note alors plusieurs possibilités :

- Si $\Delta G_r > 0$: la réaction va vers la droite ;
- Si $\Delta G_r < 0$: la réaction va vers la gauche ;
- Si $\Delta G_r = 0$: la réaction est à l'équilibre.

Dans l'expression [1.3-40], ΔG_r^0 est la variation standard⁵ définie par :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K. \quad [1.3-41]$$

Si l'enthalpie de réaction ΔH_r est connue, $\ln K$ peut être calculé pour la loi de Van't Hoff [85] :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}. \quad [1.3-42]$$

Sinon, $\ln K$ peut être calculé à l'aide d'une expression analytique du type :

$$\ln K = A_0 + A_1 T + \frac{A_{-1}}{T} + A_l \ln T + \frac{A_{-2}}{T^2} \quad [1.3-43]$$

où A représente des constantes empiriques.

Les réactions qui ont lieu dans le système ne sont pas immédiates. L'étude des cinétiques de chaque réaction, à un pas de temps donné permet de connaître son avancement et la vitesse à laquelle elle se produit. L'évolution de la concentration c_i d'une espèce i au cours du temps dépend du taux de réaction R_k (mol/kg_{Eau}/s) pour la substance k suivant :

$$\frac{dc_i}{dt} = c_{i,k} R_k \quad [1.3-44]$$

où $c_{i,k}(x, t)$ est le coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la réaction. Le taux de réaction pour un minéral, par exemple, est donné par :

$$R_k = \frac{r_k S_0}{V} \left(\frac{n_k}{n_{k,0}} \right)^n \quad [1.3-45]$$

où S_0 est la surface initiale du solide (m²), V le volume de solution (L), $n_{k,0}$ le nombre initial de moles dans le solide et n_k le nombre de moles à un instant donné et n un paramètre permettant de décrire le changement du taux S_0/V durant la réaction de dissolution⁶. Enfin, r_k (mol/m²/s) est le taux spécifique qui peut être défini par :

$$r_k = k_k (1 - 10^{SI}) \quad [1.3-46]$$

où k_k est une constante empirique et SI l'indice de saturation du minéral. Si on a :

- $SI = 0$, l'eau est saturée par le minéral ;
- $SI < 0$, l'eau est sous-saturée ;
- $SI > 0$, l'eau est sursaturée.

1.4 ETUDE NUMERIQUE : CHOIX DU LOGICIEL

Notre choix s'est porté avant tout sur l'utilisation d'un logiciel libre qui laisse la possibilité à l'utilisateur de pouvoir modifier et améliorer son code si besoin. Parmi les logiciels de transport réactifs les plus utilisés dans le monde du logiciel libre, on peut citer PhreeqC, PHT3D et Crunchflow.

1.4.1.1 PhreeqC

⁵ ΔG_r^0 est égal à ΔG_r lorsque tous les produits ou réactifs de la réaction sont entièrement présents à l'état standard spécifique (25°C et 1 atm).

⁶ Lors de la dissolution de sphères et de cubes, on a par exemple, $n = 2/3$.

Il est développé en C/C++ par Parkhurst et Appelo [124]. La version actuelle est la version 3. Il est utilisé dans de nombreuses applications courantes, industrielles comme universitaires. Il permet de simuler les équations de transport 1D classiques couplées à des processus réactifs. Sa base de données est assez riche et peut être complétée si besoin par l'utilisateur (notamment pour les composés cimentaires). Des essais de diffusion naturelle de différents traceurs anioniques, cationiques et neutres ont déjà été simulés dans des roches argileuses (e.g. [125]).

Il permet aisément de simuler les essais qui seront effectués dans ce travail lorsque la diffusion est d'origine naturelle : lixiviation et immersion. Le champ électrique extérieur, classiquement appliqué aux bornes de l'échantillon dans le cas de l'essai de migration n'est cependant pas pris en compte dans la version 3 commercialisée.

1.4.1.2 PHT3D

Il est développé et maintenu par Prommer et Post [126]. Son code incorpore un module (MT3DMS) pour la simulation en 3D de transport advectif-dispersif et une ancienne version de PhreeqC (version 2) pour la quantification des processus réactifs. La base de données utilisée est celle de PhreeqC 2. Il est capable de simuler une diffusion en 3D mais cette option ne sera pas utile dans les configurations choisies pour nos essais : la résine mise autour des échantillons ne permet qu'une diffusion unidimensionnelle. Le logiciel ne prend pas non plus en compte un champ électrique.

1.4.1.3 Crunchflow

Il est développé principalement par Steefel [127]. On y retrouve la plupart des possibilités proposées par PhreeqC couplées avec un code optimisé et plus efficace écrit en Fortran 90 qui permet une meilleure gestion des allocations mémoires et minimise l'utilisation de la mémoire pour des problèmes de grande taille. Pour nos essais qui nécessitent une modélisation assez simple (une seule dimension spatiale et des pas spatiaux à l'échelle macroscopique), un modèle plus optimisé comme celui de Crunchflow n'est donc pas nécessaire. Il n'est pas non plus possible de simuler un champ électrique extérieur appliqué (essai de migration) avec Crunchflow.

1.4.1.4 Choix du logiciel : PhreeqC

Notre choix s'est donc porté sur le logiciel libre PhreeqC, encore maintenu à jour par ses auteurs et un des plus utilisés dans le monde académique et l'industrie pour des applications thermodynamiques. Des formations, afin de mieux maîtriser le logiciel, sont encore dispensées par un de ses créateurs (T. Appelo) chaque année.

D'autre part, une collaboration avec un de ses auteurs, T. Appelo, a été menée afin d'incorporer dans le code l'application d'un potentiel électrique aux bornes du matériau afin de simuler des essais de migration. Cette option est maintenant disponible depuis la version 3.3.12 Ampère de PhreeqC. Les développements ajoutés dans PhreeqC, afin de prendre en compte l'application d'un champ électrique extérieur, ont été testés sur un essai de migration de Friedmann [128]. La solution analytique trouvée par Krabbenhoft et Krabbenhoft [129] a été comparée à la solution calculée numériquement afin de valider cette mise à jour du code [107].

Chapitre 2

ETUDE EXPERIMENTALE

Cette étude vise à obtenir des profils de diffusion ionique grâce à trois types d'essais : d'une part l'essai principal, qui est la diffusion accélérée ou électro-diffusion et d'autre part, deux tests qui permettront de comparer et valider les résultats obtenus à l'aide du premier. La procédure de l'essai d'électro-diffusion s'inspire de la procédure d'essai mise en place au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement de l'Université de La Rochelle (LaSIE) [130] dans le but d'étudier le transfert des chlorures dans le béton d'enrobage qui engendre à terme la corrosion des armatures métalliques dans les structures en béton armé. La concentration en chlorure et le champ électrique appliqué, trop importants, risquent d'annihiler des effets susceptibles d'apparaître aux petites échelles. Il était donc nécessaire d'adapter la procédure existante à notre problématique en s'approchant au mieux des conditions de diffusion naturelle afin de pouvoir comparer de manière précise la diffusion d'espèces ioniques différemment chargées. Nous souhaitons également exploiter de façon représentative les deux régimes : transitoire et stationnaire.

Dans un premier temps, les matériaux utilisés et leur caractérisation seront présentés. La suite de ce chapitre abordera de manière précise et approfondie l'optimisation de la manipulation d'électro-diffusion et des différents paramètres (champ électrique, concentration des solutions de base et du traceur, épaisseur du matériau...) afin de pouvoir observer l'ensemble du phénomène de diffusion tout en s'approchant au plus près des conditions naturelles (sans champ électrique et à faible concentration en traceur) en gardant une durée d'expérience raisonnable. Les deux dernières parties seront consacrées aux essais complémentaires de diffusion naturelle (lixiviation et immersion). La liste des différents essais réalisés durant ces travaux est résumée dans le Tableau 1.

<i>Matériaux</i>	Pâte CEMV saine	Pâte CEMV partiellement lixiviée	Pâte CEMV lixiviée	Béton CEM V sain	Pâte CEM I Blanc E/C 0.35, 0.42 et 0.5
<i>Essais</i>					
<i>Migration</i>	Cs+ Cl-	Cs+ Li+ Cl-	Cs+ Li+ Cl-		Cl- (Calibration)
<i>Lixiviation</i>		Na+ K+	Na+ K+		Na+ K+ (sur E/C 0.5)
<i>Immersion</i>				Cs+ Cl- Cl-500mol/m ³	

Tableau 1 – Résumé des différents essais de diffusion réalisés dans ces travaux. Chaque essai a été réalisé en double.

2.1 MATERIAUX ET CARACTERISATIONS

2.1.1 MATERIAUX ETUDIES

Le choix du matériau s'est porté en priorité sur la pâte de ciment dans l'optique de diminuer la durée de l'essai et simplifier la modélisation du phénomène de migration. Deux types de ciment seront utilisés pour la fabrication de ces pâtes : CEM V et CEM I Blanc. Le ciment CEM V permettra aussi de confectionner des échantillons de béton, le matériau envisagé par l'Andra dans le cadre du projet Cigéo. Le béton CEMV sera utilisé dans les essais de migration et d'immersion.

2.1.1.1 Ciment CEM V

Le ciment que nous utiliserons principalement au cours de nos essais sera le ciment ROMBASC EM V/A (S-V) 42,5 N CE PM-ES-CP1 NF "PMF3". Ce ciment est destiné à la fabrication de béton pour des structures de génie civil soumises à de sévères agressions chimiques et des décoffrages rapides. Le détail de sa composition chimique et ses caractéristiques physiques et mécaniques sont donnés Figure 103 en annexe.

Pour la préparation des pâtes de ciment, le ciment est mélangé à l'eau en respectant un rapport E/C de 0,47. Cette composition a été choisie pour réduire le volume de la phase liquide dans le matériau.

Des échantillons de béton CEMV ont aussi été créés. Leur composition est donnée en Tableau 2. Les échantillons de béton, plus proches du matériau qui sera réellement soumis à la migration de radionucléides ont été testés en diffusion accélérée et en diffusion naturelle (grâce à un test d'immersion).

	Composition (kg/m ³)
Ciment	470
Eau	173
Filler	78
Sable	912
Gravillons 4/6 mm	312
Gravillons 6/10 mm	312
Super plastifiant Tempo 9	4.7

Tableau 2 – Composition du béton à base de CEMV

2.1.1.2 Ciment CEM I Blanc

Dans le cadre du projet CNRS Needs, des échantillons de pâtes de ciment CEM I Blanc ont été confectionnées afin de pouvoir réaliser, en parallèle, des essais en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) avec le laboratoire d'Orléans. Le choix du matériau s'est porté sur le ciment CEM I Blanc car il est nécessaire d'utiliser un ciment faiblement concentré en oxyde de fer sous peine de perturber les mesures faites par RMN. Ce matériau sera utilisé dans le cadre de la thèse lors des essais de migration et de lixiviation qui permettront de valider la procédure expérimentale et le modèle numérique mis en place. Comme le ciment utilisé est un CEM I 52,5N CE CP2 NF « CEM I BLANC » (Figure 104 en annexe) bien connu dans les travaux de diffusion de chlorures en génie civil, une grande littérature est déjà présente et permet d'en vérifier l'exactitude des coefficients de diffusion obtenus.

Des pâtes à différents rapports Eau/Ciment (E/C) ont été fabriquées (0,35 ; 0,42 et 0,5) afin de vérifier s'il est possible, grâce à notre procédure, d'observer une différence de comportement diffusif dans ces trois types de pâtes malgré leur faible différence structurale.

⁷ Pour une campagne de trois éprouvettes, soit 4,84 L (à 10% près), il faut :

- 6,51 kg de ciment de masse volumique absolue 2910 kg/m³
- 2,60 L d'eau

2.1.2 CONFECTION DES EPROUVETTES

La confection de la pâte de ciment est rapide. On peut fabriquer trois éprouvettes de diamètre 11 cm et d'épaisseur 22 cm en suivant ces étapes :

- Ajout de l'eau (à 1 ml près) avec le ciment (à 1 g près) pendant 30 s puis malaxage pendant 1 min ;
- Arrêt pendant 30 s : malaxage manuel pour racler les bords et le fond de la cuve. On doit ainsi se limiter à un malaxeur d'une contenance de 5 L maximum pour une meilleure efficacité du malaxage ;
- Malaxage pendant 2 min.

Pour la conception des bétons CEM V :

- On mélange les composants secs (ciment et granulats) pendant 1 min ;
- On ajoute l'eau et un tiers de fluidifiant Tempo9 (Figure 105 en annexe) puis on malaxe à nouveau pendant 1 min ;
- On ajoute le reste de Tempo9 puis on malaxe pendant 2 min.

Les préparations sont ensuite mises dans des moules en carton et vibrées pendant 10 s pour éliminer les bulles d'air emprisonnées. Elles sont démoulées 24 h après et mises en cure dans des bains de solution au minimum 28 jours dans une salle humide à 20°C et 95% d'humidité. Cette solution de 4,65 g/L de KOH et 1 g/L de NaOH est choisie afin d'approcher au mieux de la solution porale [131] et permet d'éviter une éventuelle lixiviation du matériau.

2.1.3 CONFECTION DES ECHANTILLONS

Le premier centimètre de chaque éprouvette à partir de la surface est enlevé afin d'éliminer tout effet de bord et la laitance éventuelle. Les éprouvettes de matériau cimentaire sont, tout d'abord, carottées et découpés en échantillons de diamètre 6,5 cm pour la migration et la lixiviation à différentes épaisseurs. Pour les échantillons de pâte de ciment, l'épaisseur minimale à respecter est bien inférieure à celles requises pour les mortiers ou les bétons (à cause de la taille des grains). En effet, l'homogénéité de la pâte de ciment facilite l'obtention d'échantillons représentatifs avec de faibles épaisseurs. Plus l'échantillon est fin, plus la diffusion sera rapidement mesurable ; mais il faudra une épaisseur d'au moins 5 mm (correspond au diamètre du joint autour de l'échantillon) pour garder l'étanchéité entre les deux bacs de la cellule de migration. Avec le matériel disponible, il s'est avéré que 1 cm était un bon compromis entre rapidité de la diffusion et facilité de découpe. Pour les essais de migration et d'immersion sur du béton, une épaisseur de 4 cm a été choisie, soit 4 fois la taille du plus gros granulats afin d'avoir un échantillon le plus représentatif possible.

Les échantillons de CEM V sain et de ciment CEM I Blanc sont remis en cure en attendant leur utilisation. La pâte de ciment CEM V est étudiée à différents états de dégradation :

- Etat sain : l'échantillon est conservé dans une solution de cure afin de ne pas modifier sa solution porale qui est alors fortement concentrée en alcalins un an ;
- Etat partiellement lixivié : après un an de cure, l'échantillon est conservé dans de l'eau ultrapure afin de baisser la teneur en alcalins de la solution porale pendant un an ;
- Etat lixivié à pH 12.5 : après un an de cure, l'échantillon est conservé dans une solution de chaux ($[CaO]$ 15,81 mol/m³) pendant un an. Le pH de 12,5 (afin de remplacer la solution porale riche en alcalins par une solution concentrée en calcium sans dégrader le matériau) est régulièrement contrôlé et la solution est régulièrement renouvelée.

2.1.4 PREPARATION DE L'ECHANTILLON

2.1.4.1 Cas des essais de lixiviation et d'immersion

L'échantillon en sortie de cure est séché avec un papier absorbant sur sa circonférence. Pour obtenir une diffusion unidimensionnelle des ions, le matériau est ensuite enrobé sur sa circonférence de résine résistante aux attaques des milieux basiques. Cette résine est appliquée à l'aide d'un moule⁸. Le fond de chaque échantillon est aussi résiné : cela force la diffusion à avoir lieu que dans un seul sens, ce qui simplifiera les travaux de modélisation qui vont suivre (Figure 14).



Figure 14 - Echantillon destiné aux essais de lixiviation/immersion résiné sur trois faces

2.1.4.2 Cas des essais de migration

Il est possible de sécher l'échantillon en étuve à basse température (à 45°C) sous vide jusqu'à stabilisation de sa masse (variation de masse inférieure à 0,05% en 24h) puis de le saturer sous vide dans un dessiccateur avec une solution de composition connue proche de la solution porale (en général [NaOH] 17,8 mol/m³ et [KOH] 116 mol/m³ [132]). Cependant, pour pouvoir remplacer la solution interstitielle de l'échantillon, il est nécessaire de sécher préalablement le matériau ce qui peut entraîner des fissurations facilement observables au microscope (Figure 15) et de profondeur significative (qui ne sont pas seulement des marques en surfaces). Ces fissurations ont un impact important sur la porosité du matériau. On pourrait alors envisager de saturer totalement sous vide l'échantillon avec une solution connue sans sécher au préalable l'échantillon mais dans ce cas, on ne maîtrise pas totalement la concentration de chaque espèce dans les pores et l'impact que cela peut avoir sur la microstructure.

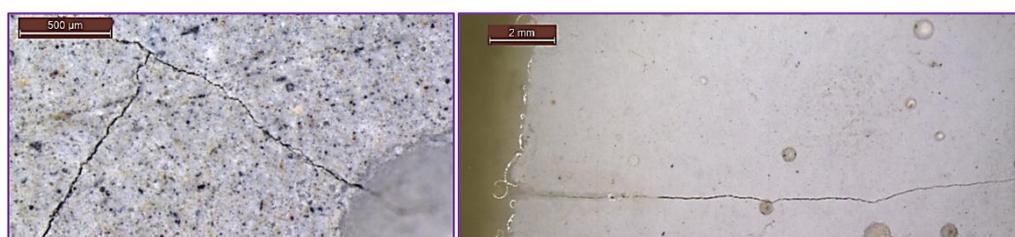


Figure 15 - Microfissurations observées sur une pâte de CEM V et de ciment CEM I Blanc après séchage (à 45°C sous vide)

Le matériau sorti de cure est donc directement séché avec un papier absorbant sur sa circonférence puis enduit de résine à l'aide d'un moule flexible (Figure 16). L'échantillon est alors prêt à être placé dans la cellule de migration. Pour éviter tout phénomène de lixiviation durant l'essai, les bacs en amont et aval

⁸ La préparation est de 10 g de constituant F16 Polyol pour 10 g de F16 Iso (Axson Technologies) pour 1 cm d'épaisseur.

contiendront une copie de la solution interstitielle du matériau (2.1.6). On s'assure que l'échantillon est bien saturé (de manière naturelle) par des mesures de masses⁹.

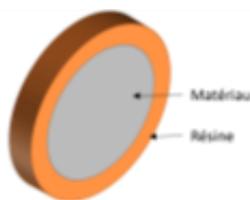


Figure 16 - Pose de la résine

2.1.5 MESURE DE LA POROSITE A L'EAU

La porosité accessible à la diffusion des traceurs est un paramètre important à renseigner dans notre modèle numérique. Une mesure de la porosité à l'eau sera effectuée sur trois échantillons (afin de mieux appréhender la répétabilité de la mesure). Pour ce faire, nous nous inspirons de la procédure mise au point dans GrandDuBé [108] et de la norme NF P 18-459 [19] :

- Le matériau est placé dans un dessiccateur à une pression inférieure à 25 mbar pendant 4h. l'eau est introduite progressivement dans l'appareil afin d'immerger entièrement le matériau. Cette immersion dure 20 h.
- A l'aide d'une balance hydrostatique, l'échantillon est pesé immergé $m_{Eau} [\pm 0,01 \text{ g}]$. On l'essuie avec un chiffon humide puis on le pèse $m_{Air} [\pm 0,01 \text{ g}]$.
- L'échantillon est ensuite séché à 105°C jusqu'à stabilisation de sa masse (perte de masse inférieure à 0,05% en 24 h. On note alors sa masse à sec $m_{Sec} [\pm 0,01 \text{ g}]$.

On obtient la porosité du matériau $\emptyset (\pm 0,02 \text{ \%}^{10})$ par la formule [108] :

$$\emptyset = \frac{m_{Air} - m_{Sec}}{m_{Air} - m_{Eau}} \quad [2.1-1]$$

2.1.6 ETUDE DE LA SOLUTION PORALE PAR MISE EN SUSPENSION

Il est possible de recueillir quelques gouttes de solution par compression [133] du matériau. On peut ensuite analyser la solution recueillie par chromatographie. Pour cela, il faut 20 ml de solution pour analyser les anions et 20 ml pour les cations, soit une dilution par dix de la solution recueillie. Cette méthode consomme ainsi beaucoup d'échantillons et nécessite une forte dilution qui ramène alors les concentrations des ions à des traces difficiles à analyser.

On préférera donc pour ces travaux la méthode de mise en suspension d'une poudre de pâte de ciment. Pour cela, on commence par concasser le matériau au marteau, puis à l'aide d'un concasseur ou d'un broyeur à bille, le réduire en poudre. La poudre récupérée est tamisée afin d'obtenir une taille de grain entre 100 et 160 microns (tamis selon la norme AFNOR [134]). On met ensuite cette poudre en suspension dans des flacons d'eau ultra pure, fermés hermétiquement en respectant des rapports massiques Solide/Liquide (S/L) de 1 à 2. Les fioles sont agitées constamment de manière automatisée à 180 tours/min.

⁹ On pèse un échantillon représentatif sorti de cure puis on le sature de manière forcée dans dessiccateur pendant 24h. On le pèse alors une nouvelle fois pour obtenir une différence de masse et vérifier que l'échantillon en sortie de cure était bien saturé naturellement.

¹⁰ Le calcul d'incertitude est effectué sur un cas représentatif (CEM V) avec $m_{Air} = 70,71 \text{ g}$, $m_{Sec} = 55,89 \text{ g}$, $m_{Eau} = 34,25 \text{ g}$, ce qui donne une porosité de $\emptyset = 40,62\%$.

Les composés de la poudre et la solution du flacon s'équilibrent alors. Différents tests ont été menés afin de déterminer les rapports S/L et la durée de l'essai à respecter. On observe que les concentrations ne s'équilibrent pas assez vite pour des rapports S/L inférieurs à 1. A partir de S/L = 2 (cela dépend du matériau), on obtient une bonne approche des concentrations dans la solution porale en seulement quelques semaines d'agitation. Les préparations sont effectuées en double afin de confirmer les résultats obtenus. Les résultats sur matériaux à base de CEM V ont été corroborés par ceux obtenus au CEA (par pressage) comme nous le verrons par la suite.

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre Metrohm 631 ($\pm 0,01$ pH). La solution est ensuite prélevée et analysée par chromatographie ionique Metrohm 930 Compact IC Flex ($\pm 10^{-3}$ mg/L) (§2.1.7). Il faut prendre en compte le rapport S/L, c'est-à-dire une dilution du volume de la poudre V_{poudre} ($\pm 10^{-4}$ ml) au volume ($V_{poudre} + V_{eau}$), afin d'obtenir la concentration réelle de l'ion i dans le matériau C_{Ri} (entre ± 0.01 mol/m³ et ± 1 mol/m³ suivant le type d'ion) à partir des concentrations mesurées dans le flacon C_{Mi} (± 0.01 mol/m³):

$$C_{Ri} = \frac{C_{Mi} \cdot (V_{poudre} \cdot \phi + V_{eau})}{V_{eau}} \quad [2.1-2]$$

avec V_{eau} [$\pm 10^{-4}$ ml] le volume d'eau ultra pure mis dans le flacon.

2.1.7 ANALYSE DES CONCENTRATIONS IONIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La mesure des concentrations anioniques et cationiques des solutions prélevées pour les différents essais s'effectue par chromatographie ionique Metrohm 930 Compact IC Flex. Elle permet d'analyser les anions ou les cations de 150 échantillons à la suite suivant la colonne qu'on place dans le système.

2.1.7.1 Etape de préparation

Afin d'analyser les espèces ioniques, une solution mère est préparée afin d'avoir environ 20 mg/L de chaque constituant (purs à 99,9%). Des dilutions sont effectuées afin d'obtenir une gamme d'étalonnage de 6 solutions allant de 0,5 mg/L à 20 mg/L. Un exemple de courbe d'étalonnage pour les ions chlorures est donné en Figure 17 avec un coefficient de corrélation de 99,8%. La courbe est généralement tracée automatiquement par le logiciel mais peut être ajustée manuellement si besoin.

L'éluant permet de transporter les constituants de l'échantillon. Sa composition diffère suivant que l'espèce étudiée :

- Pour l'étude des anions : 3,2 mol/m³ Na₂CO₃ et 1 mol/m³ NaHCO₃
- Pour l'étude des cations : 1,7 mol/m³ HNO₃ et 0,7 mol/m³ C₇H₅NO₄

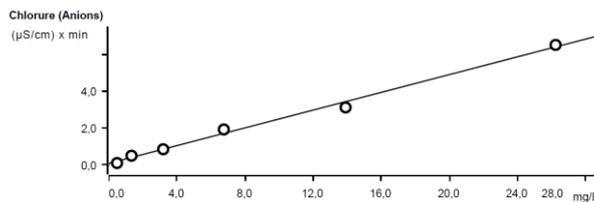


Figure 17 - Courbe d'étalonnage des chlorures en chromatographie ionique

L'éluant et l'eau ultrapure utilisée pour les dilutions sont mis à dégazer pendant une heure pour éviter les bulles d'air dans les capillaires de la chromatographie. Pour les anions, il est aussi nécessaire de préparer une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 0,1 mol/L. Enfin, un volume d'eau ultrapure est préparé pour nettoyer le système après injection de l'échantillon. Le système est alors mis en route par le biais du logiciel MagicIC Net®. La stabilisation de la chromatographie est alors lancée.

Afin de rentrer dans la gamme d'étalonnage de 0,5 mg/L à 20 mg/L, les échantillons prélevés doivent être dilués de 10 à 100 fois suivant le type d'ion et l'essai à analyser. Les échantillons sont ensuite filtrés et mis dans des éprouvettes plastiques puis installé sur le plateau tournant de la chromatographie.

2.1.7.2 Résultats obtenus

Le logiciel fournit alors un rapport donnant pour chaque échantillon les ions détectés en fonction de leur temps de rétention (Figure 18). De leur pic en $\mu\text{S}/\text{cm}$, on en déduit leur concentration en mg/L. L'intégration des pics est automatique mais peut être faite manuellement si l'appareil ne détecte pas l'ion (à cause d'une légère différence du temps de rétention) ou si la ligne de base n'est pas totalement plane.

Les calculs d'erreurs présents dans les courbes expérimentales [135] montrées tout au long de ce mémoire prennent en compte :

- La préparation de la solution mère avec une balance (à 0,001g près) et une fiole jaugée de 1L ($\pm 0,04$ ml)
- L'erreur de la courbe de calibration (d'une variance de 1 à 6 % suivant l'ion et la concentration mesurée)
- L'erreur de répétabilité de la machine précise à environ 0,9 à 3,9% près suivant l'ion et la dilution effectuée par la chromatographie.

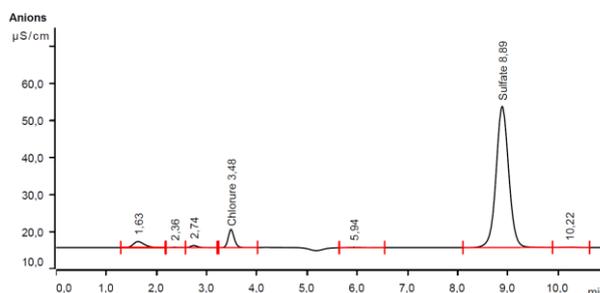


Figure 18 - Pics de courant en fonction du temps de rétention

2.2 ESSAI D'ELECTRO-DIFFUSION

Le principal essai que nous utiliserons dans nos travaux est celui de diffusion accélérée (ou migration). Afin de réaliser plusieurs campagnes d'essai, il était nécessaire de disposer de plusieurs cellules de migration et d'un système d'acquisition du courant et de régulation électrique commun. Une première partie sera tout d'abord consacrée à l'installation de la manipulation qui se fait en deux étapes : montage de l'échantillon dans la cellule de migration et câblage de l'ensemble. La procédure d'essai et sa mise au point sera explicitée dans une seconde partie. Enfin, des résultats expérimentaux obtenus avec ce type d'essai seront présentés.

2.2.1 PRESENTATION DE LA CELLULE DE MIGRATION

2.2.1.1 Montage de la cellule de migration

L'échantillon résiné (§2.1.4.2) est placé dans un support plastique composé de deux parties vissées entre elles. Ce support se trouve au centre de la cellule, entre les deux bacs. Il est constitué d'une bague filetée qui vient se visser dans une plaque taraudée (Figure 19). L'étanchéité se fait à l'aide d'un joint torique placé autour de l'échantillon résiné et en contact avec la résine. En vissant les deux parties du support entre elles, la bague vient appuyer et écraser le joint qui bloque alors l'échantillon.

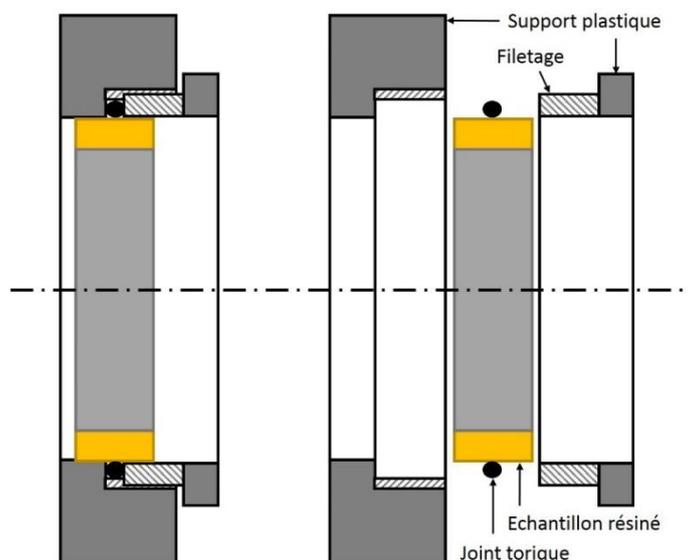


Figure 19 - Support de l'échantillon

Un test est effectué à chaque nouvel essai afin d'évaluer la bonne étanchéité : pour cela, le support est placé à l'horizontale comme montré sur la figure suivante (Figure 20). De la solution basique est placée au-dessus. On observe alors pendant 4 heures¹¹ si une quelconque fuite par gravité a lieu.

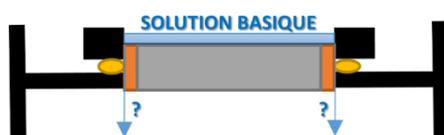


Figure 20 - Test d'étanchéité entre les deux bacs

Le support d'échantillon est ensuite vissé à l'aide de tiges filetées aux deux compartiments cylindriques en plastique pouvant contenir 2 L de solution en amont et 1 L en aval (Figure 21). L'amont possède un plus grand volume afin de maintenir plus longtemps une concentration initiale constante. L'étanchéité des compartiments est obtenue aussi à l'aide de joints toriques. Cette dernière est testée pendant quelques minutes en remplissant la cellule une première fois de solution basique. Ce test d'étanchéité est vérifié plus rapidement que le précédent car si des fuites viennent à apparaître plus tard, il est possible de revisser facilement les tiges filetées sans perturber l'essai contrairement au problème d'étanchéité du support d'échantillon qui faussera le processus de transfert à travers l'échantillon.

Chacun des compartiments est muni d'une ouverture sur le dessus pour procéder facilement aux mesures de pH, de tension et aux prélèvements des solutions. Les ouvertures sont fermées durant l'essai pour réduire au maximum la carbonatation et l'évaporation des solutions. Des ouvertures au-dessous sont aussi disponibles pour permettre la vidange des bacs une fois l'essai terminé.

¹¹ Soit environ 0,5% du temps total d'un essai de migration qui dure en général une vingtaine de jours.

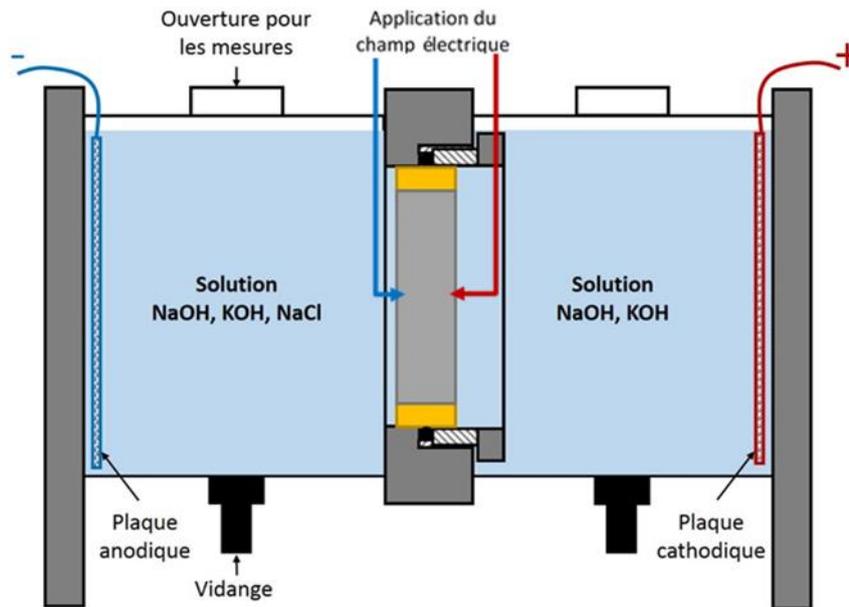


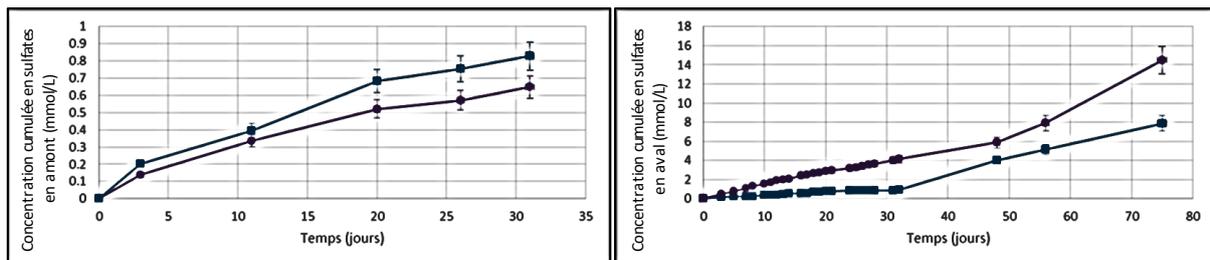
Figure 21 – Schéma de la cellule de migration

2.2.1.2 Partie électronique

2.2.1.2.1 Electrodes

Pour la diffusion d'ions chargés négativement, comme les chlorures, une cathode est placée sur la paroi du bac aval (Figure 21). L'anode, quant à elle, est placée en amont. Ces électrodes permettent d'accélérer la diffusion du traceur. Les grilles sont faites en nickel platiné afin d'éviter une oxydation du matériau et toute réaction avec les solutions.

On mesure une perte de l'ordre du volt lorsque le courant traverse les deux bacs. Dans la modélisation, le champ électrique connu est celui appliqué aux bornes du matériau. Deux électrodes de référence au sulfate mercurique Hach Radiometer Analytical REF621 sont usuellement placées sur les faces de l'échantillon [50] afin vérifier la bonne tension qui est appliquée à la surface du matériau. On utilise des allonges d'électrode afin que ces dernières soient en contact avec le matériau. Ces électrodes de référence sont testées et calibrées avant chaque essai afin de vérifier leur bon fonctionnement. Elles contiennent cependant une solution de sulfate de potassium (K_2SO_4) saturée à 3,5 mol/L (tout comme les allonges d'électrodes) susceptible de perturber le système si elles sont plongées en permanence dans les compartiments de la cellule. En effet, c'est ce qui a été observé sur un cas classique d'essai de diffusion (pâte de ciment CEMV de rapport E/C 0,42 avec des chlorures).



En observant en amont et en aval les courbes de concentration des ions sulfates SO_4^{2-} de deux essais lancés en parallèle (Figure 22), on remarque une augmentation non négligeable des sulfates en amont

(d'environ 1 mol/m³) alors que leur concentration devrait rester nulle puisqu'ils ne sont pas présents dans cette solution au départ. Cette migration ne peut être due qu'à une mise à l'équilibre des solutions amont et interstitielle par lixiviation du matériau. Le champ électrique appliqué aux bornes de l'échantillon qui force les anions à se déplacer vers le compartiment l'autre compartiment (aval) vient cependant mettre en doute cette hypothèse.

En aval, on remarque aussi une augmentation des sulfates (de l'ordre de 10 mol/m³), beaucoup plus importante. Elle pourrait être seulement due à la lixiviation du matériau qui provoque la migration des sulfates vers l'anode en aval. Cependant, après étude de la solution porale par précipitation, on note une concentration de seulement 2 mol/m³ de sulfates présents dans la porosité du matériau. La différence restante (de 8 mol/m³) ne peut que provenir que d'un échange entre la solution des électrodes de référence (riche en sulfate de potassium) et celles des bacs. Cela est plus ou moins observable suivant les électrodes de référence utilisées et l'état de dégradation du fritté en bout des électrodes.

En mesurant le champ électrique seulement de manière ponctuelle avec les électrodes de référence, aucune trace de sulfates en amont n'est observable durant l'essai de migration et en faible concentration de sulfates (environ 0.2 mol/m³) en aval est mesurée au bout de 20 jours. Vérifier la bonne constance du champ électrique seulement de manière ponctuelle permet ainsi d'éviter toute pollution des solutions amont et aval de la cellule durant l'essai, ce qui pourrait perturber et fausser les mesures réalisées.

2.2.1.2.2 Champ électrique appliqué

Historiquement, la norme ASTM [56] recommandait un champ électrique de 1200 V/m avec une concentration en chlorure de 0,5 mol/L. La procédure du laboratoire [136] a diminué ce champ électrique à une valeur fixe de 300 V/m pour éviter une augmentation de la température (évaporation importante) et de déclencher la formation d'hypochlorite (ClO) [137]. Pour les besoins de notre projet, afin de s'approcher au mieux des conditions de diffusion naturelle et de mieux percevoir les phénomènes aux petites échelles pouvant influencer la diffusion, il est nécessaire de diminuer le champ électrique au maximum. Il faut également éviter la création d'un front de chlorures qui pourrait fausser les mesures. Un trop fort champ électrique pourrait aussi dégrader la portlandite présente dans le matériau. Il sera ensuite possible d'inclure cette dégradation dans l'étude numérique mais l'éviter permettra de simplifier la modélisation et de réduire les temps de calculs.

Le champ électrique à appliquer dépend de la nature du matériau et des concentrations initiales mises dans le système. La conductivité molaire d'une espèce ionique $\Lambda_{m,i}$ (S.m²/mol) est définie par [138] :

$$\Lambda_{m,i} = \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_{L,i}. \quad [2.2-1]$$

La conductivité électrique σ_E (S/m) de la solution porale du matériau est la somme des conductivités molaires de chaque espèce présente dans la solution :

$$\sigma_E = \sum_i \Lambda_{m,i} c_i = \sum_i \frac{z_i^2 F^2}{RT} c_i D_{L,i}. \quad [2.2-2]$$

La conductivité est également liée au courant I (A) par la loi d'Ohm [139] :

$$I = \sigma_E E S \quad [2.2-3]$$

avec E (V/m) le champ électrique appliqué aux bornes du matériau de surface S (m²). On calcule, en première approche grâce à PhreeqC qui intègre ces équations, le courant qui sera présent au début de l'essai de migration. Pour une pâte de ciment CEM V saine de solution porale donnée dans le Tableau 3, on doit ainsi fixer le champ électrique à environ 100V/m pour obtenir un courant de de 20 mA. L'essai dure dans ce cas environ trois semaines afin d'avoir assez de points de mesures.

Ions dans la solution porale	Concentration (mol/m ³)
Na+	94.8
K+	264.8
(SO ₄) ²⁻	4.2
Cl	5.3

Tableau 3 – Concentrations ioniques dans la solution porale CEMV (E/C=0.42) obtenues par mise en suspension (cf. 2.1.6)

On fixe donc une valeur initiale de courant qui sera représentative de l'évolution de la concentration qu'on souhaite obtenir et qui est directement lié au temps d'essai. On obtient alors la valeur de la tension qui sera appliquée aux bornes de l'échantillon. Cette tension sera régulée durant tout l'essai pour les besoins de la modélisation.

2.2.1.2.3 Régulation de la tension

La tension est généralement régulée à l'aide d'un potentiostat [140, 141] qui est un régulateur de type proportionnel couplé à un système d'acquisition de la tension et de l'intensité du courant. Un amplificateur opérationnel de gain A amplifie l'erreur ε , qui est définie comme la différence de tension entre la valeur mesurée par les électrodes de référence $E_{\text{Mesurée}}$ et la tension de consigne que l'opérateur souhaite avoir $E_{\text{Consigne}} = A(E_{\text{Mesurée}} - E_{\text{Consigne}})$ (par exemple 3 V/cm). On ajoute alors la valeur E_{Sortie} à la tension fournie aux électrodes de travail E :

$$E(t_{i+1}) = E_{\text{Sortie}}(t_i) + E(t_i) \quad [2.2-4]$$

En pratique, la tension aux bornes de l'échantillon varie très peu car les pertes électriques dans les bacs sont quasiment constantes. De plus, un potentiostat ne permet pas de modifier la consigne à sa convenance afin d'avoir un courant de 20 mA au départ. Pour optimiser la conduite de ces essais de migration, nous avons besoin de réaliser quatre essais de migration en parallèle dans un souci de comparaison et de redondance de l'essai. Les paramètres de l'essai dont nous avons besoin peuvent se résumer comme suit :

- une tension de 12 V maximum ;
- une résolution à $\pm 0,01$ V ;
- une fréquence d'échantillonnage pour 1 mesure toutes les 12 h ;
- un courant maximal de 30 mA ;
- une résolution à $\pm 0,01$ mA.

Une solution, simple à mettre en place, peu coûteuse et plus facilement personnalisable, consiste à remplacer le potentiostat par :

- une alimentation stabilisée 4 voies contrôlable ;
- une station d'acquisition pour réguler les tensions et mesurer les courants ;
- un ordinateur équipé du logiciel LabVIEW® pour commander l'ensemble, afficher et sauvegarder les données.

L'alimentation choisie est une Hameg HMP4040. Elle est calibrée suivant la norme ISO9001 :2008. Elle peut fournir une tension jusqu'à 32 V (± 1 mV) et un courant de 10 A ($\pm 0,2$ mA si inférieur à 1 A). Elle sera utilisée en configuration « source de tension ». Notons qu'elle a aussi l'avantage d'être facilement réutilisable dans d'autres applications. Une interface HO730 permet de la commander à l'aide de LabVIEW (ou autre logiciel) depuis l'ordinateur.

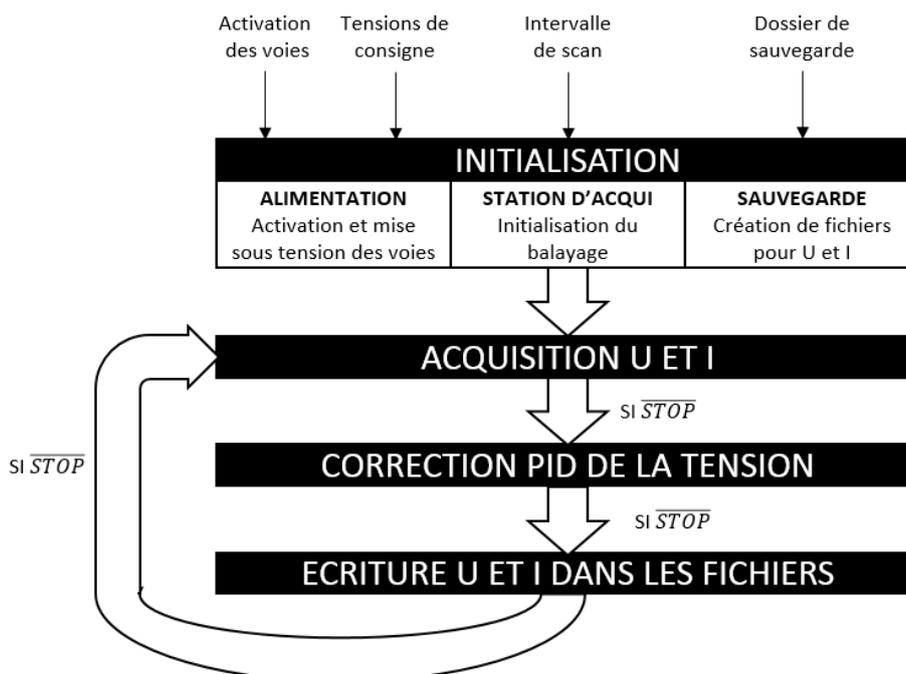


Figure 23 - Architecture du programme mis en œuvre sur LabVIEW

L'acquisition des tensions et des courants peut être faite à l'aide de la station Fluke 2638A Hydra Series III, calibrée suivant la norme ISO9001, qui peut traiter jusqu'à 20 canaux. Afin d'acquérir les intensités, il est possible de placer des résistances de shunt aux bornes de la station mais au vu des faibles courants mesurés par les électrodes de référence, ces résistances peuvent perturber le système. L'utilisation de micro-pinces ampérométriques comme les Chauvin-Arnoux K2 ($I_{max} = 450 \text{ mA DC}$, Résolution $0,1 \text{ mA}$, Conversion 10 mV/mA) est préférable. Enfin, un ordinateur équipé de LabVIEW est relié à l'alimentation et à la station par liaison USB. Il est aussi connecté au réseau pour pouvoir surveiller l'évolution de la manipulation à distance depuis un autre ordinateur (à l'aide d'un logiciel comme TeamViewer). Un programme (comme celui de la Figure 23) peut alors permettre d'afficher en continu l'évolution des tensions et des intensités et de sauvegarder en temps réel les données. La régulation de la tension peut se faire à l'aide d'un correcteur Proportionnel Intégral Dérivée optimisé pour des variations sensibles [142]. Cependant, il a été observé, durant ces travaux, que la tension aux bornes de l'échantillon varie très peu après les premières heures. Il était donc possible de réguler la tension avec la fonction « Sense¹² » de l'alimentation. L'acquisition d'intensité peut aussi se faire avec l'alimentation avec une précision de $0,2 \text{ mA}$ (moins précis que les pinces ampérométriques mais suffisant dans le cadre de notre utilisation).

Lors d'essai préliminaires, une forte augmentation de la concentration en sulfates dans les bacs a été constatée (§2.2.1.2.1). Cela provenait d'une fuite des électrodes de référence (ayant pour solution du K_2SO_4). Pour la suite de nos travaux, nous avons donc fait le choix de n'utiliser les électrodes qu'à titre ponctuel afin de vérifier la régularité du champ électrique et ainsi ne pas perturber l'essai.

2.2.1.3 Solutions à préparer dans les bacs amont et aval

Le bac aval est rempli d'une solution basique composée d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de potassium (KOH). Le bac amont contient le traceur dans le même milieu basique (Tableau 4).

¹² Sense permet de réguler la tension lorsqu'une faible résistance est détectée entre l'alimentation et le composant à alimenter dans le cas de fuite de tension. Il est possible de « détourner » cette fonction afin de réguler la tension aux bornes de l'échantillon sans passer par un logiciel comme LabVIEW. Cela revient alors à utiliser un correcteur proportionnel (comme dans le cas du potentiostat) en branchant les électrodes de référence à cette borne.

Les concentrations en constituants basiques (*KOH* et *NaOH*) sont déterminées par l'étude de la solution porale (§2.1.6) et varient suivant le matériau étudié.

Traceur	Composition du bac amont
Chlorures	NaCl + KOH + NaOH
Césium	CsOH + KOH + NaOH
Lithium	LiOH + KOH + NaOH
D20	D20 + KOH + NaOH

Tableau 4 - Composition du bac amont en fonction du traceur choisi

Comme le laboratoire travaille dans le domaine du Génie Civil sur la dégradation des ouvrages en béton en milieu maritime, les ions chlorures transportés par les embruns marins sont à une concentration de 0,500 mol/L. Dans le cadre de nos travaux, cette concentration est trop importante pour que nous puissions observer des phénomènes seulement visibles aux petites échelles. Nous souhaitons donc diminuer cette concentration au maximum tout en gardant une durée d'expérimentation satisfaisante. Les premiers essais sur pâte de ciment CEM I Blanc (§3.4) permettront de vérifier s'il est possible de diminuer la concentration en traceur sans pour autant perdre en précision ni augmenter de manière trop importante le temps d'essai. Des essais seront réalisés avec 500 mol/m³ de chlorures puis 50 mol/m³.

Les solutions amont et aval sont préparées dans des fioles jaugées de 5 L ($\pm 1,2$ ml). Les sels sont pesés avec une balance de précision $\pm 0,1$ mg. On obtient des concentrations précises à 0,03%¹³. Ces solutions seront analysées au début de l'essai afin de minimiser les incertitudes sur ces valeurs et ainsi obtenir des conditions initiales d'essai les plus fiables possible (seule l'erreur de la chromatographie est donc présente in fine).

2.2.2 PROCEDURE ET MISE AU POINT DE L'ESSAI DE MIGRATION

Une première polarisation aux bornes du matériau est généralement appliquée [136]. Cela permet d'homogénéiser la solution porale et les solutions des bacs entre-elles et d'obtenir une valeur de courant sans le traceur (habituellement des chlorures) pour le calcul du coefficient de diffusion par chrono-ampérométrie [132, 128]. Dans nos travaux, l'échantillon n'étant pas saturé au préalable (pas de saturation forcée à l'aide d'un dessiccateur) et les bacs amont et aval contiennent une solution identique à la solution interstitielle du matériau, nous éviterons donc cette première polarisation afin de gagner du temps.

Il est aussi conseillé de renouveler régulièrement¹⁴ les solutions dans les deux bacs pour assurer la stabilité de leur composition chimique : garder la conductivité et le pH constants et éviter la formation d'hypochlorite [136]. Cela permet également de maintenir des conditions aux limites constantes aux bords du matériau : c_0 en amont et 0 mol/m³ en aval. Cependant, le renouvellement des solutions engendre plusieurs inconvénients :

- Une discontinuité du champ électrique est provoquée lorsque le système est arrêté pour renouveler, ce qui influence le processus de diffusion ;
- Pour de grandes campagnes d'essais, cela peut être contraignant pour l'expérimentateur et ajoute une incertitude sur les concentrations ioniques des bacs puisqu'il faut préparer de nombreuses solutions ;
- L'évolution de la concentration mesurée en aval est une concentration cumulée, on cumule donc les erreurs de précision :

$$c(t_i) = c(t_{(i-1)}) + \dots + c(t_1) + c(t_0). \quad [2.2-5]$$

¹³ Calcul d'incertitude réalisé pour 50 mmol/L de chlorure. Dans ce cas, toutes les concentrations sont au même ordre de grandeur : 2-5 g/L (on se place alors dans le cas le plus défavorable).

¹⁴ Le renouvellement s'effectue lorsque la concentration en chlorure aval atteint 0,6% de la concentration mise en amont.

Il est aussi important de noter que pour une concentration de 500 mol/m^3 de chlorures avec un champ électrique de 300 V/m , on estime qu'il peut se former jusqu'à 100 mol/m^3 d'hypochlorite dans les bacs de la cellule¹⁵. Cependant, la cinétique de cette réaction¹⁶ est très lente : en une vingtaine de jours d'essai, il devrait se former environ $0,7 \text{ mol/m}^3$ d'hypochlorite (avec 50 mol/m^3 de chlorures seulement $0,07 \text{ mol/m}^3$), ce qui est négligeable. Aucune formation d'hypochlorite n'a cependant été observée pour de faibles champs électriques (inférieur à 300 V/m) [137]. Enfin, les conditions aux limites dans notre modèle ne seront pas constantes (comme en [136]), ce sont des conditions de flux qui seront implantés dans le modèle numérique de PhreeqC. Les solutions des compartiments amont et aval ne seront donc pas renouvelées.

Les solutions des bacs de la cellule sont prélevées régulièrement¹⁷ (prélèvements de $2,5 \text{ ml}$) et conservées dans une enceinte réfrigérée (à 3°C) avant d'être analysées par chromatographie ionique (§2.1.7). On vérifie ponctuellement la régularité du champ électrique à l'aide des électrodes de référence et le pH avec un pH-mètre Metrohm pH Meter 913 (Précision $\pm 0,01$). Les cellules de migration, une fois installées sont montrées Figure 24.

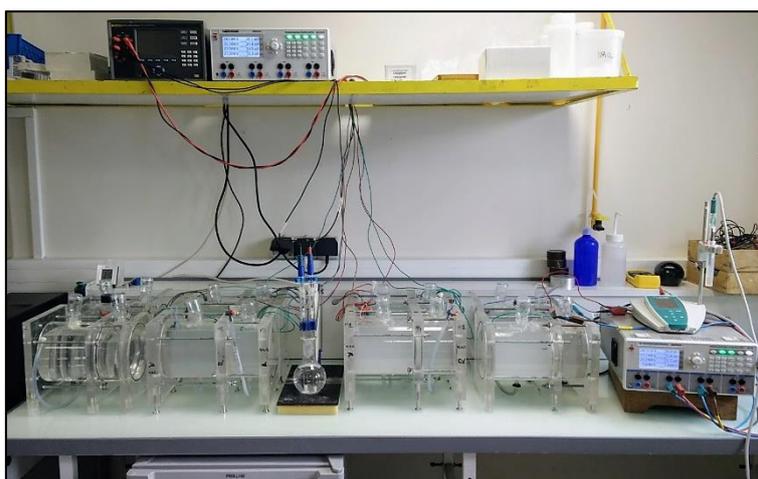


Figure 24 – Les cellules de migration installées

2.2.3 RESULTATS ET PREMIERES ANALYSES DES ESSAIS DE MIGRATION

Pour plus de clarté sur les courbes présentées ci-après, seule la moyenne des deux essais est représentée lorsque les deux essais ont le même comportement. Les erreurs de mesure ne sont pas représentées dans cette partie par des barres d'erreur, c'est la largeur du trait qui fait foi.

2.2.3.1 Migration sur la pâte de ciment CEMV avec différents traceurs

Les essais sur pâtes de ciment CEM V ont été réalisés dans le but d'observer une quelconque différence entre la diffusion des espèces anioniques et des cationiques sur un matériau simplifié avant de passer à

¹⁵ Le potentiel du couple redox de la réaction de formation d'hypochlorite ($\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$ ($E^0 = 0,89 \text{ V}$)) selon la loi de Nernst [55] s'écrit : $E = E^0 - 0,0295 \log ([\text{Cl}^-]/[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^2)$.

On a donc $E = 0,89 - 0,059 \text{ pH} + 0,0295 \log ([\text{ClO}^-]^2 / [\text{Cl}^-])$.

¹⁶ La vitesse de réaction de la formation d'hypochlorite est considérée d'ordre 2 [189] et définie par $1/2 d[\text{ClO}^-]/dt = k_{\text{ClO}} [\text{Cl}^-]^2$

On note k_{ClO} la constante de vitesse de la réaction de la formation d'hypochlorite. $k_{\text{ClO}} = 7e-4 \text{ L/mol/jour}$ pour une température de 25°C , un pH de 13 et en considérant que la force ionique de la solution reste constante [189] (on ne prend donc pas en compte les corrections de non idéalité de la solution et on se place dans le cas le plus défavorable).

¹⁷ La diminution de volume est prise en compte dans le logiciel PhreeqC.

des échantillons de béton. Les tests ont été réalisés avec des concentrations en chlorures et césium (et parfois lithium) de 50 mol/m³ et avec un champ électrique le plus faible possible.

2.2.3.1.1 Pâte de ciment CEMV à l'état sain

Les essais sur pâte de ciment à l'état sain permettent de comparer le comportement diffusif de deux traceurs différemment chargés (césium et chlorures) dans un matériau sorti de cure. Quelques précisions sur les conditions initiales (Tableau 6) :

- Une dizaine de prélèvements a été effectuée durant ces tests ;
- La porosité mesurée à l'eau est de 0.39. On peut observer par analyse cartographique une porosité de seulement 0.35 (S. Gaboreau, Bureau de Recherches Géologiques et Minières) ;
- Par étude de la solution porale avec des rapports massiques Solide/Liquide de 2, on obtient les concentrations données dans le Tableau 5.

Ions (mol/m ³)	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Sain	5.3	4.2	94.8	264.8	0.1

Tableau 5 – Composition de la solution porale de la pâte CEM V à l'état sain

- La température moyenne est de 24.5°C (±3°C) ;
- Les champs électriques appliqués permettent d'avoir un courant initial proche de 30 mA.

Les courbes de courant obtenues (Figure 25a) sont du même ordre de grandeur tout au long de l'essai. Elles suivent les mêmes tendances puisque les matériaux utilisés et les solutions des cellules sont quasiment identiques. Cependant, on remarque que le courant de l'essai avec le césium est plus élevé que celui pour les chlorures. Cela peut s'expliquer par une plus forte concentration du césium en aval (Figure 25b). A ce stade, on ne peut rien conclure de plus sans étude numérique, aux vues des paramètres de l'essai (volumes, épaisseurs, champs électriques...) différents d'un essai à l'autre. Il semble néanmoins que le césium se diffuse plus rapidement que les chlorures bien qu'ils aient des coefficients de diffusion en milieu infiniment dilués très proches.

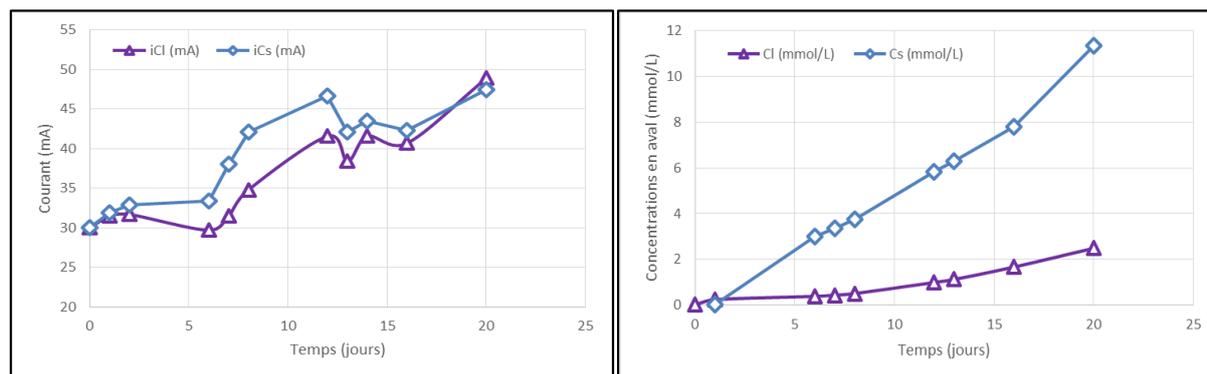


Figure 25 - CEMV sain : Evolution [a] du courant et [b] des concentrations des traceurs en aval

Conditions Initiales	Volume amont (L)	Volume aval (L)	Dimensions échantillon (mm) (Diam / Epaisseur)	Champs électriques (V/m)
Essai Cs+ 1	1.89	1.03	63 x 5.6	147
Essai Cs+ 2	2.10	1.10	63 x 5.8	145
Essai Cl- 1	2.00	1.03	63 x 5.5	169
Essai Cl- 2	2.08	1.10	63 x 7.5	162

Tableau 6 – Résumé des conditions initiales des différents essais de migration réalisés sur pâte de ciment CEMV saine

2.2.3.1.2 Pâte de ciment CEMV à l'état partiellement lixivié

Plusieurs essais sur CEM V partiellement lixivié ont été réalisés afin de pouvoir observer la diffusion de différents traceurs anionique (chlorures), cationique (césium et lithium) et neutre (eau deutérée) dans une pâte de ciment dont la solution porale a été progressivement appauvrie en alcalins. Notons que pour l'eau deutérée, c'est une cellule de diffusion naturelle qui est utilisée (cellule de migration dépourvue d'électrodes). Voici les conditions initiales des essais de migration (Tableau 8) :

- Une dizaine de prélèvements a été effectuée durant ces tests ;
- La porosité mesurée à l'eau est également de 0.39 (par cartographie 0.35) ;
- Par étude de la solution porale avec des rapports massiques Solide/Liquide de 2, on obtient les concentrations données dans le Tableau 7.

Ions (mol/m ³)	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Sain	5.3	4.2	94.8	264.8	0.1
Partiellement lixivié	1.8	1.5	37.5	84	-

Tableau 7 - Composition de la solution porale de la pâte CEM V aux états sain et partiellement lixivié

- La température moyenne est de 20.6°C (±2.5°C) ;
- Les champs électriques appliqués permettent d'avoir un courant initial proche de 24.5 mA.

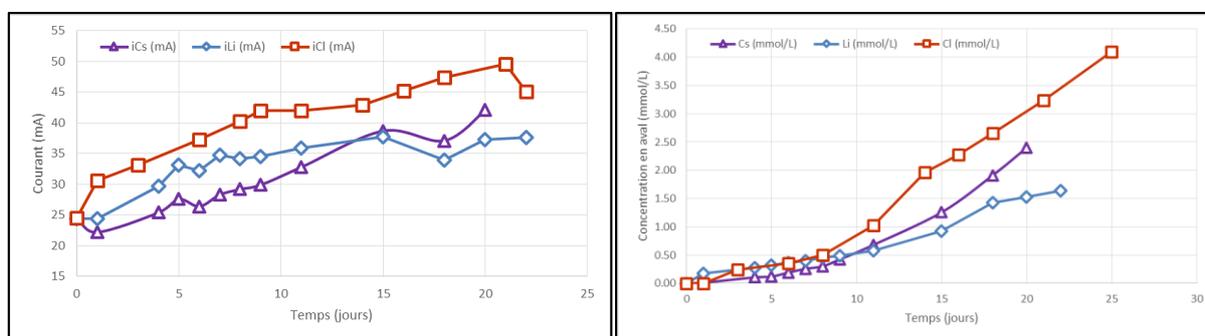


Figure 26 - CEMV partiellement lixivié : Evolution [a] du courant et [b] des concentrations des traceurs en aval

Conditions Initiales	Volume amont (L)	Volume aval (L)	Dimensions échantillon (mm) (Diam / Epaisseur)	Champs électriques (V/m)
Essai Cs+ 1	2.18	1.09	80 x 11.5	100
Essai Cs+ 2	2.04	1.09	80 x 11.5	100
Essai Li+ 1	2.13	1.12	80 x 11.6	108
Essai Li+ 2	2.12	1.16	80 x 11.3	104
Essai Cl- 1	2.18	1.09	80 x 11.6	116
Essai Cl- 2	2.06	1.15	80 x 11.4	121

Tableau 8 - Résumé des conditions initiales des différents essais de migration réalisés sur pâte de ciment CEM V partiellement lixiviée

Les courbes de courant obtenues (Figure 25a) croissent au début de l'essai pour ensuite se stabiliser avec les mêmes tendances. Cependant, les courbes des cations diminuent légèrement avant de remonter. Cette différence pourrait être due à la concentration de sodium plus importante (apporté par le sel NaCl) dans le cas des chlorures. Par chromatographie, on observe l'évolution des concentrations en aval montrés en Figure 25b. Malgré certaines différences entre ces essais (champs électriques appliqués, volumes des

compartiments...), on peut observer une nette différence entre la diffusion des chlorures et du césium par rapport aux essais sur CEM V sain (§2.2.3.1.1). Le césium semble cette fois-ci se diffuser plus lentement que les chlorures. Le lithium, quant à lui, est deux fois moins rapide que le césium et les chlorures en milieu infini, cette différence semble se retrouver sur cette courbe. Il est cependant difficile de conclure à ce stade.

2.2.3.1.3 Pâte de ciment CEMVlixiviée à pH 12.5

Une dernière campagne sur pâte de ciment CEM V a été réalisée sur des matériaux lixiviés par une solution de chaux à pH 12.5 afin de remplacer la solution porale initiale du matériau (riche en alcalins) par une solution fortement concentrée en calcium. Nous ne voulions cependant pas modifier la porosité du matériau en le dégradant trop fortement afin de pouvoir comparer avec les autres résultats sur pâte. Les essais ont été réalisés avec des chlorures, du césium et du lithium de 50 mol/m³. Quelques précisions sur les conditions initiales (Tableau 10) :

- Une quinzaine de prélèvements a été réalisés durant ces tests ;
- La porosité mesurée à l'eau est de 0.405 soit légèrement plus grande que celle du matériau sain (0.39) ;
- Par étude de la solution porale, on obtient les concentrations données dans le Tableau 9.

Ions (mol/m ³)	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Sain	5.3	4.2	94.8	264.8	0.1
Partiellement lixivié	1.8	1.5	37.5	84	-
Lixivié	2.4	0.0	11.5	9.0	17.8

Tableau 9 - Composition de la solution porale de la pâte CEM V aux différents états

- La température moyenne est de 21.0°C (±0.8°C) ;
- Les champs électriques appliquées permettent d'avoir un courant initial proche de 35.0 mA.

Les courbes de courant obtenues (Figure 27) diffèrent suivant les ions. De la même manière que pour le CEM V à l'état sain, les courbes des cations augmentent au début de l'essai alors que la courbe de courant pour les chlorures décroît fortement les premiers jours.

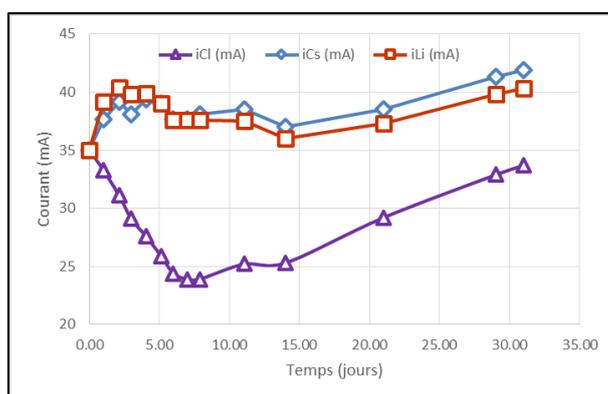


Figure 27 - CEMV lixivié: Evolution du courant

Sur la Figure 28, on peut remarquer une diffusion du lithium moins rapide que celle du césium ce qui est en accord avec la différence entre leurs deux coefficients de diffusion dans l'eau libre de ces deux ions. La deuxième figure montre cependant une courbe de chlorure beaucoup plus importante que celle du césium alors que les deux courbes devraient être superposables puisque le césium et les chlorures ont le même coefficient de diffusion en milieu infini. Le contraire (le césium se diffusant plus rapidement que les chlorures) a été observé sur la pâte de CEM V à l'état sain (§2.2.3.1.1).

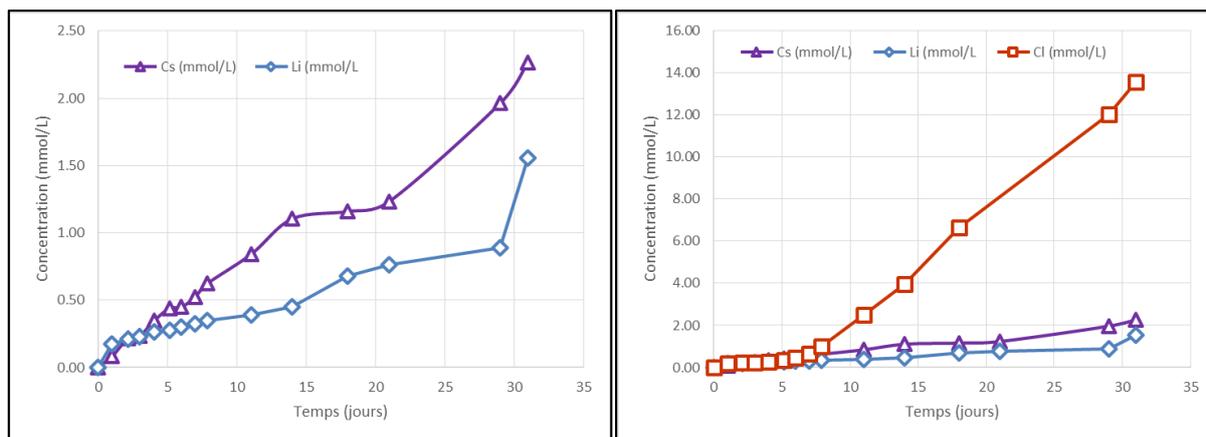


Figure 28 - CEMV lixivié: Evolution de la concentration des traceurs en aval

Les courbes de concentration des traceurs sont données en Figure 28. Sur la première figure, on peut voir l'évolution de la concentration des traceurs Cs et Li. Ces trois campagnes d'essais sur pâte de ciment CEMV à différents états de dégradation seront étudiés en détail dans le dernier chapitre (§4.1) afin de conforter toutes ces observations et quantifier de manière précise les coefficients de diffusion des traceurs utilisés.

Conditions Initiales	Volume amont (L)	Volume aval (L)	Dimensions échantillon (mm) (Diam /Epaisseur)	Champs électriques (V/m)
Essai Cs+ 1	2.34	1.28	63 x 10.7	241
Essai Cs+ 2	2.15	1.10	63 x 10.1	283
Essai Li+ 1	2.22	1.16	63 x 10.9	232
Essai Li+ 2	2.19	1.18	63 x 10.6	228
Essai Cl- 1	1.89	1.06	63 x 10.7	229
Essai Cl- 2	2.20	0.98	63 x 10.0	254

Tableau 10 – Résumé des conditions initiales des différents essais de migration réalisés sur pâte de ciment CEMV lixiviée

2.2.3.2 Migration sur le béton CEMV

La dernière campagne d'essais de migration concerne des échantillons de béton de type CEMV. L'intérêt principal est de pouvoir faire le lien entre la diffusion qu'on peut observer sur pâtes et celle obtenue sur du béton. Les tests ont été réalisés avec des concentrations en chlorures et césium de 50 mol/m³ (comme avec les pâtes de ciment) et avec des chlorures à 500 mol/m³. L'essai à 500 mol/m³ permettra de valider le modèle dans un cas plus simple ou certains effets peuvent être annihilés à cause de la forte concentration en traceur. Quelques précisions sur les conditions initiales (Tableau 12) :

- Une vingtaine de prélèvements a été réalisés durant ces tests ;
- La porosité mesurée à l'eau est de 0.15 ;
- Par étude de la solution porale, on obtient les concentrations données dans le Tableau 11.

Ions (mol/m ³)	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Béton sain	2.1	6.4	33.9	78.4	0.0

Tableau 11 - Composition de la solution porale du béton CEMV à l'état sain

- La température moyenne est de 24.5°C (±2.1°C) ;
- Les champs électriques appliqués sont élevés dans le but d'accélérer le temps d'essai et avoir un courant initial le plus grand possible (soit environ 10 mA, ce qui reste très faible).

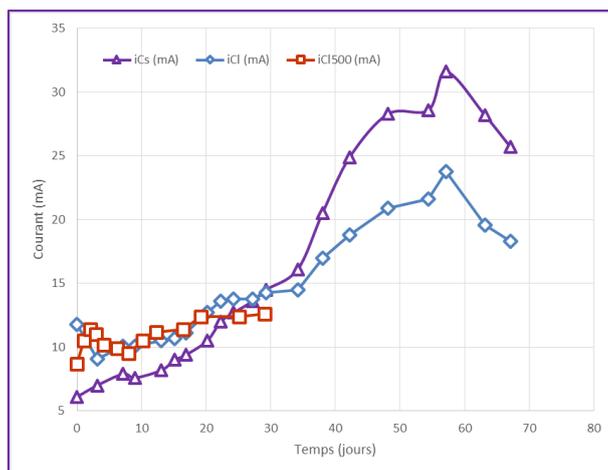


Figure 29 – Béton CEMV : Evolution du courant

Les courbes de courant obtenues pour les traceurs à 50 mol/m^3 (Figure 29 : i_{Cs} et i_{Cl}) ont sensiblement la même tendance. Comme pour la pâte de ciment CEM V, on note un début de courbe différent (augmentation pour le césium et diminution pour les chlorures). Ensuite, au fur et à mesure que le traceur pénètre dans le matériau, la résistance du matériau diminue et le courant augmente. Pour les chlorures à 500 mol/m^3 (Figure 29 : i_{Cl500}), on constate une quasi-constance du courant lorsque le régime permanent semble atteint. En appliquant des potentiels électriques quasiment identiques, on obtient bien des courants de même valeur.

Les courbes des concentrations sont présentées sur la Figure 30. Sur le premier graphique, la diffusion du césium dans le béton semble clairement supérieure à celle des chlorures (alors qu'ils ont le même coefficient en milieu infini). La même remarque a été faite sur pâte de ciment CEMV à l'état sain (§2.2.3.1.1). Le deuxième graphique montre la concentration en aval pour des chlorures fortement concentrés (à 500 mol/m^3). Les courants des essais avec des chlorures sont quasiment identiques mais les concentrations en aval dans les deux cas sont très différentes. On ne peut cependant rien conclure à ce stade : cette campagne d'essais fera l'objet d'une étude numérique dans le dernier chapitre de cette thèse (§4.3)

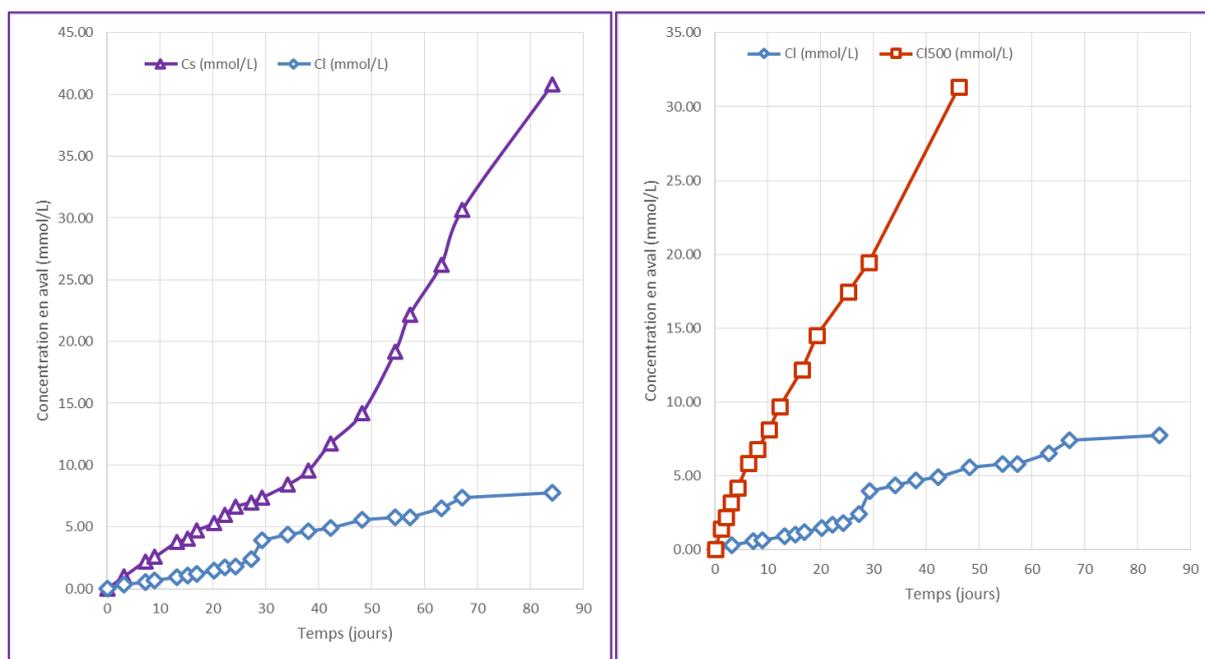


Figure 30 - Béton CEMV : Evolution de la concentration des traceurs en aval

Conditions Initiales	Volume amont (L)	Volume aval (L)	Dimensions échantillon (mm) (Diam /Epaisseur)	Champs électriques (V/m)
Essai Cs+ 1	2.23	9.54	63 x 35.5	84
Essai Cs+ 2	2.07	9.80	63 x 36.1	83
Essai Cl- 1	1.90	1.14	63 x 35.3	85
Essai Cl- 2	1.95	1.10	63 x 34.7	86
Essai Cl-500 1	2.16	0.79	63 x 37.6	78
Essai Cl-500 2	1.77	1.00	63 x 35.4	83

Tableau 12 – Résumé des conditions initiales des différents essais de migration réalisés sur béton CEMV sain

2.3 ESSAI DE LIXIVIATION

Ce type d'essai a été mis en place afin d'obtenir des profils de diffusion d'une manière différente. Il a la particularité de pouvoir observer la diffusion d'ions sans champ électrique, donc dans des conditions naturelles et dont l'étude numérique (sur PhreeqC) qui en découle a été préalablement validée sur d'autres applications de géochimie (§1.4.1.1).

2.3.1 MATERIEL ET PROCEDURE DE L'ESSAI DE LIXIVIATION

Une première approche présentée dans la revue bibliographique (§1.2.4) envisageait de déposer l'échantillon dans un bocal en verre fermé hermétiquement et contenant 100 ml d'eau ultra pure. L'échantillon était posé sur des cales afin de permettre un contact de la solution lixivante avec les deux surfaces du matériau. Cependant, cette installation simple à mettre en place n'empêchait pas une faible carbonatation de la solution lorsqu'on ouvrait le bocal régulièrement pour effectuer les mesures de pH et les prélèvements. Il était donc nécessaire de réaliser cet essai sous atmosphère neutre.

Nous proposons donc le dispositif montré sur la Figure 31 : il est composé d'un récipient en verre fermé comprenant des orifices pour la mesure du pH et de la concentration. La solution et l'air au-dessus sont saturés d'Argon à l'aide d'un bulleur fritté. Notons que l'échantillon est finalement résiné sur trois cotés afin de simplifier ensuite la simulation numérique sur PhreeqC.

Durant la manipulation de cet essai, le pH de la solution lixivante est régulièrement mesuré afin d'obtenir un aperçu de l'évolution de la lixiviation. La solution du récipient devient de plus en plus basique au fur et à mesure de sa mise en équilibre avec la solution porale (pH de 7 à environ 12,5). La température de l'essai est contrôlée : elle doit rester constante à 0,5°C près. On prélève aussi régulièrement 2,5 ml de solution pour analyser les concentrations en anions et cations par chromatographie ionique. On rajoute alors 2,5 ml d'eau ultra pure¹⁸ afin de garder un volume de solution lixivante suffisant et constant (100 ml). Les échantillons sont stockés dans une enceinte réfrigérée à 3°C pour une analyse au terme d'une semaine. L'essai dure en général un mois.

¹⁸ On effectue ainsi une dilution de 2.5%.

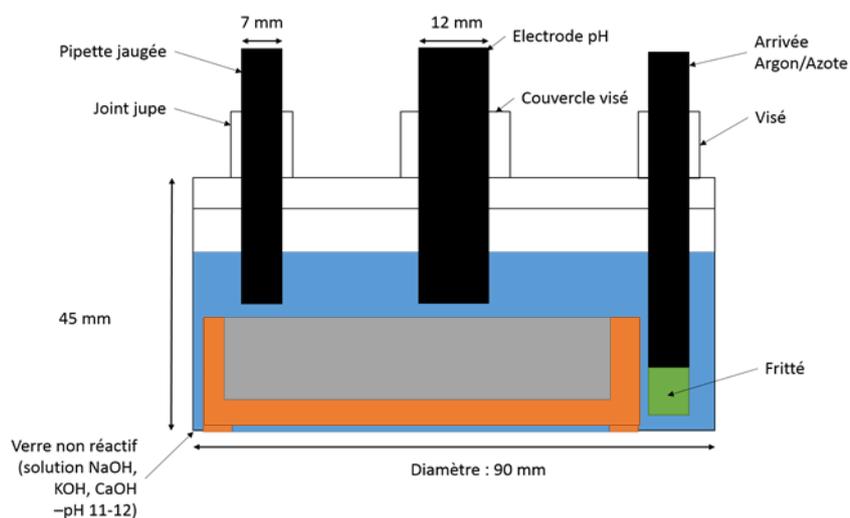


Figure 31 - Matériel de lixiviation

2.3.2 RESULTATS ET PREMIERES ANALYSES DES ESSAIS DE LIXIVIATION

Les essais de lixiviation ont été réalisés sur les pâtes de ciment dont les compositions des solutions porales ont été modifiées afin d'apporter une information supplémentaire. La solution interstitielle du matériau sain est connue à l'avance et reste inchangée puisqu'il est resté en cure pendant un an dans une solution de mêmes concentrations que celles de sa solution porale.

2.3.2.1 Lixiviation sur pâtes de ciment CEM V à l'état partiellement lixivié

L'échantillon a une épaisseur de 10,2 mm. La solution lixivante a un volume de 100,1 ml. Les concentrations des chlorures, sulfates et alcalins sont montrés Figure 32. On peut remarquer que les concentrations de toutes les espèces présentées sont plus faibles dans ce cas. En effet, elles sont moins concentrées dans cette pâte de ciment puisque le matériau a été partiellement lixivié (durant sa préparation).

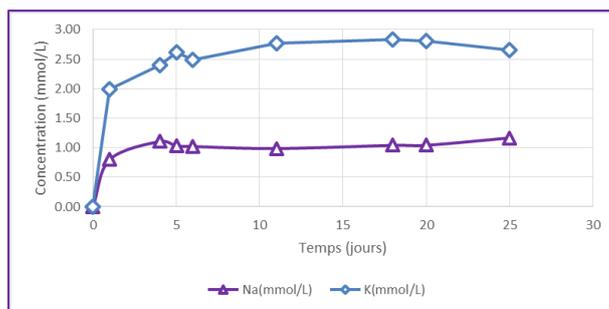


Figure 32 – CEMV partiellement lixivié : Evolution de la concentration des espèces majoritaires

2.3.2.2 Lixiviation sur pâtes de ciment CEM V à l'état lixivié (pH 12.5)

Des essais de lixiviation ont également été réalisés sur pâte de ciment lixiviée. Les concentrations en sodium, chlorures et sulfates étant très faibles, leurs évolutions sont difficiles à estimer. Seules les concentrations de sodium et potassium mesurées dans la solution lixiviante au cours de l'essai sont données en Figure 33. On peut noter des fluctuations de la courbe de concentration du potassium sans doute dues à la dilution qui est faite à chaque prélèvement (et qui est visible à cause de la faible concentration du potassium). On remarque que la diffusion des ions est beaucoup plus faible que dans le cas des autres essais sur pâte de ciment CEM V. Ceci est en accord avec la faible concentration en alcalins qu'on souhaitait en dégradant le matériau.

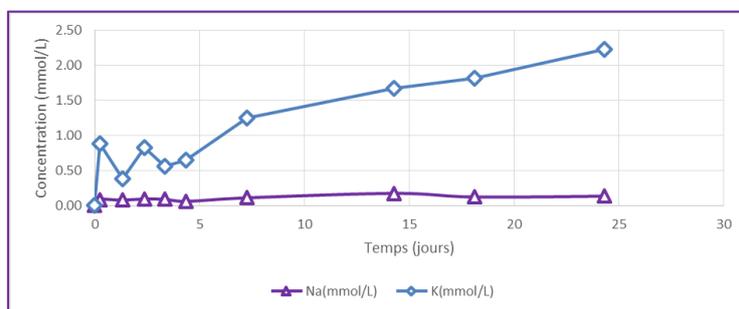


Figure 33 - CEMV lixivié : Evolution de la concentration des espèces majoritaires

2.4 ESSAI D'IMMERSION

Pour comparer les résultats de diffusion obtenus par l'essai de migration sur les échantillons de béton, des essais d'immersion sont réalisés. Cet essai consiste à laisser de manière prolongée un échantillon dans une solution contenant le traceur à étudier. C'est un essai de « dormant » : il ne nécessite aucun suivi particulier durant les 4 mois de cure. A la fin de l'essai, on souhaite récupérer différentes épaisseurs du matériau afin de suivre la profondeur de pénétration du traceur à l'intérieur de manière précise. Cette pénétration est directement liée au coefficient de diffusion (1.2.2.1) et peut être modélisée facilement sur le code de géochimie que nous présenterons par la suite. Il est important de remarquer que l'essai d'immersion est également réalisé en double.

2.4.1 PROCEDURE DE L'ESSAI D'IMMERSION

2.4.1.1 Mise en cure

Au vu de la durée nécessaire de mise en cure, l'essai a seulement été réalisé sur le matériau principal : le béton CEM V. Il permet ainsi d'avoir un essai de diffusion naturelle dans le cas du béton pour le confronter aux résultats de la migration. L'échantillon de béton de 38 mm d'épaisseur et de diamètre 35 mm est résiné sur trois de ses faces et plongé dans une solution d'un volume de 30 L (Figure 34). Un grand volume est nécessaire afin de garder des conditions aux limites constantes à la surface de

l'échantillon. Cette solution contient un traceur anionique (Cl^-) et cationique (Cs^+) afin de suivre les deux traceurs en un seul essai. Cela permet un gain de temps et une comparaison plus fiable entre les deux traceurs (puisqu'elle se fait sur le même échantillon). Ils sont concentrés à environ 500 mol/m^3 .

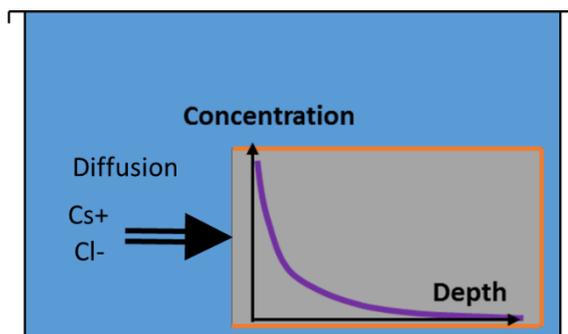


Figure 34 - Mise en immersion du béton CEMV

Des calculs préalables (cf. 1.2.2.1) en simulant un essai d'immersion avec des chlorures permettent de quantifier approximativement la durée nécessaire de l'essai. En effet, les traceurs doivent avoir suffisamment pénétré le matériau mais sans atteindre l'extrémité où la concentration doit rester nulle afin de simuler une condition aux limites semi-infinie. L'essai a duré 264 jours.

2.4.1.2 Obtention des profils de pénétration

Afin de creuser l'échantillon et récupérer la poudre au fur et à mesure, la norme de l'essai d'immersion [35] propose d'utiliser une « grignoteuse¹⁹ ». L'échantillon peut être fixé à la verticale afin de recueillir plus facilement la poudre dans un sac plastique (Figure 35). Cependant, sur un petit échantillon cylindrique comme nous avons, il faut que le diamètre de l'échantillon soit assez grand pour pouvoir être serré entre les mors du système de fixation. Il est possible d'usiner un ajustement afin qu'il soit serré correctement pendant le grignotage mais le serrage reste précaire. Autre point négatif, beaucoup de pièces sont en contact avec la poudre durant le grignotage (sources de pollution) et le système reste difficile à nettoyer entre chaque passe si on souhaite éviter de recueillir des restes de poudre de la passe précédente. Enfin le système de vis tenant une profondeur de grignotage constante est trop imprécis pour notre besoin, il est d'ailleurs difficile de rectifier correctement la face de l'échantillon à chaque passage.



Figure 35 - Grignoteuse PF-1100 Germann Instruments / Installation verticale de l'échantillon

¹⁹ Ou « profile grinder »

Une autre solution envisageable pourrait consister à utiliser, au lieu d'une grignoteuse, une perceuse à colonne²⁰. Cette méthode est plus précise au niveau de la profondeur de chaque perçage. Il est nécessaire d'enlever l'échantillon de l'étau, entre chaque passe, pour le nettoyer et récupérer un maximum de poudre. Il est alors difficile de replacer correctement l'échantillon afin que le foret retrouve sa place initiale et ne vienne pas creuser des couches supérieures, non désirées. On note aussi qu'un seul perçage ne suffit pas à obtenir un volume de béton représentatif de la surface totale du matériau, il faudrait donc :

- Soit en faire plusieurs (Figure 36a), mais les erreurs de répétabilité de positionnement du foret augmentent ;
- Soit percer en longeant plusieurs lignes (Figure 36b), mais la matière que rogne la pointe du foret²¹ augmente les erreurs d'imprécision sur chaque passe.



Figure 36 - Perceuse à colonne : A une profondeur donnée, [a] perçages multiples ou [b] perçage en suivant une ligne

Le choix s'est donc porté sur une solution beaucoup plus précise (tant sur l'enlèvement de matière à une profondeur donnée que sur la propreté du système afin d'éviter un maximum de pollution de la poudre) : aléser l'échantillon sur un tour. Pour ce faire, l'avance de l'outil est effectuée avec une précision au 1/100^e de millimètres. Notons que le système est facile à nettoyer entre chaque passe car seulement deux objets sont en contact avec la poudre : le bac de récupération (Figure 37) et l'outil à aléser. La vitesse d'avance de l'outil est fixée à 0,06 mm/tour²². On effectue un chariotage intérieur sur un diamètre de 53 mm laissant ainsi 6 mm afin d'éviter de récupérer de la matière sur les bords de la pièce²³. Des sous-passes de 5/10^e sont réalisées afin d'aléser tout doucement l'échantillon 2 mm par 2 mm. La poudre (de taille inférieure à 160 microns) est récupérée dans un bac plastique placé sous la pièce tournée. Tout le matériel est nettoyé au pinceau puis à l'air comprimé entre chaque passe de 2 mm. Avant que le matériau ne rompe, de la poudre a pu être recueillie sur 30 mm d'épaisseur.

A chaque passe, une masse précise de poudre (entre 8 et 10g ($\pm 0,01g$)) est mélangée, dans un flacon en verre, à une solution d'acide nitrique concentré à 0,2 mol/L²⁴ afin de dissoudre les composés chlorés. Les solutions sont ainsi moins diluées que dans la littérature [143] afin de pouvoir mesurer des

²⁰ A colonne pour la stabilité lors du perçage.

²¹ Le foret doit nécessairement posséder une pointe pour sa mise en position sur l'élément à percer. Cette pointe, qui a un volume non négligeable, enlève alors de la matière de la passe suivante lorsque le reste du foret perce la passe actuelle.

²² Avec une vitesse plus rapide, la poudre se répand en tombant dans le bac (donc plus de pertes) et le matériau a des risques de fissurer.

²³ Cela permet d'éviter les effets de bord (non représentatifs de l'échantillon) et de fragiliser la pièce qui pourrait alors fissurer et casser avant la fin de son alésage.

²⁴ Le volume d'acide (100 ml pour les deux premiers centimètres puis 50 ml) est ajouté à l'aide d'une pipette jaugée de classe AS.

concentrations en traceurs plus faibles. Les flacons sont agités pendant 20 min. La solution est ensuite prélevée et filtrée pour analyse par chromatographie.



Figure 37 - Alésage de l'échantillon de l'essai d'immersion

2.4.2 RESULTATS ET PREMIERES ANALYSES DE L'ESSAI D'IMMERSION

Les concentrations massiques des espèces ioniques présentes dans l'échantillon sont montrées en Figure 38. On obtient leur concentration massique, notée $[i]_{mg/g_{b\acute{e}ton}}$, de la manière suivante :

$$[i]_{mg/g_{b\acute{e}ton}} = \frac{V_{Sol}}{m_{poudre}} [i]_{mg/L} \quad [2.4-1]$$

Avec $[i]_{mg/L}$ la concentration mesurée dans chaque échantillon par chromatographie, $V_{Sol}(L)$ le volume de solution d'acide préparé et $m_{poudre}(mg)$ la masse de poudre mis dans la solution.

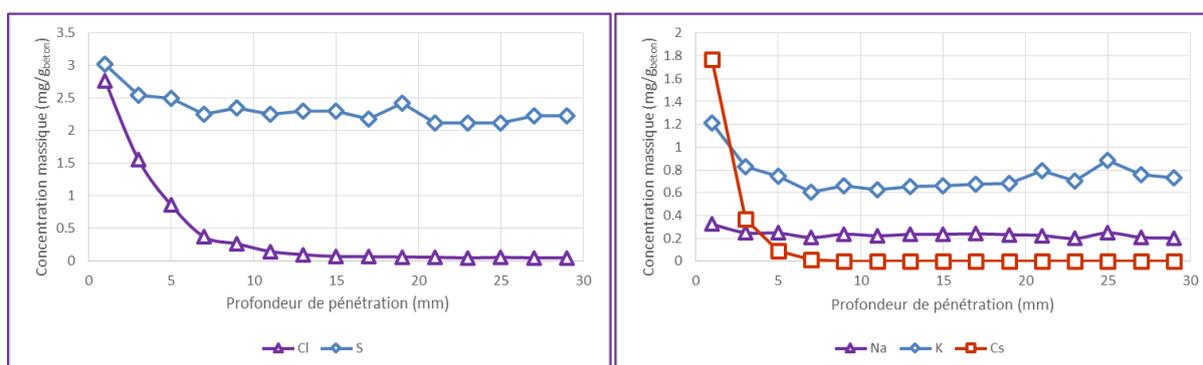


Figure 38 – Immersion Béton CEMV : Profil des concentrations massiques des espèces majoritaires à la fin de l'essai ($t=264$ jours)

Les espèces secondaires comme le potassium, le sodium et les sulfates tendent à se lixivier du matériau. On observe ainsi une courbe de forme exponentielle décroissante pour ces trois ions. Cette évolution reste cependant très faible aux vues de la durée d'immersion. Dans cet essai, les deux traceurs étudiés, les chlorures et le césium, ont été mis ensemble dans le bac de cure. Leur diffusion dans le matériau après les 264 jours d'immersion est comparée sur la Figure 39. La différence de comportement entre ces deux espèces qui semblait être observé en migration se confirme sur cet essai de diffusion naturelle : les deux ions ont le même coefficient de diffusion dans l'eau libre mais ne diffusent pas avec la même cinétique

dans le béton. Il est cependant nécessaire de prendre en compte les réactions chimiques qui ont lieu durant la diffusion pour pouvoir tirer des conclusions plus poussées. L'essai sera donc simulé sous PhreeqC dans le dernier chapitre (§4.3.3).

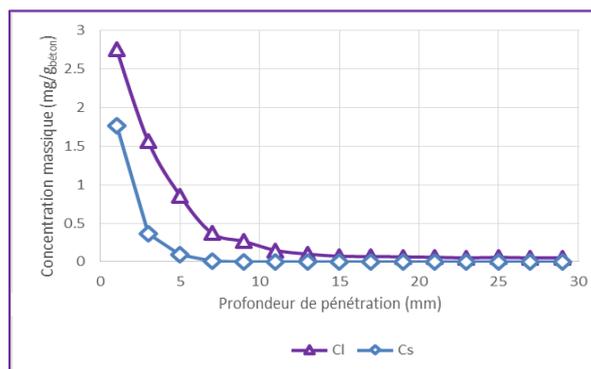


Figure 39 - Immersion Béton CEMV: Comparaison des profils des concentrations massiques des traceurs à la fin de l'essai ($t=264$ jours)

2.5 CONCLUSIONS

L'étude expérimentale vise donc à obtenir des profils de diffusion ioniques de différents traceurs en réalisant des essais de diffusion accélérés. Ces essais ont été complétés par deux autres essais de diffusion naturelle : la lixiviation de pâtes de ciment et l'immersion d'échantillons de bétons. La procédure mise en place pour l'essai d'électro-diffusion s'inspire de celle du laboratoire LaSIE créée dans le but d'étudier le transfert de chlorures (provenant des embruns marins) dans les ouvrages en béton [132, 141, 136]. La procédure a alors été optimisée (en diminuant notamment la concentration en traceur et le champ électrique appliqué) afin de pouvoir observer la diffusion de manière précise tout en s'approchant au mieux des conditions de diffusion naturelle. L'essai de lixiviation a été créé afin d'obtenir des profils de diffusion naturelle sur pâte de ciment d'une manière différente. Il permet d'observer la diffusion d'ions sans champ électrique, donc dans des conditions naturelles et dont l'étude numérique sur le logiciel PhreeqC qui en découle a été préalablement validée sur d'autres applications de géochimie (e.g. [125, 144, 145]). Pour compléter les résultats de diffusion obtenus avec l'essai de migration sur les échantillons de béton, des essais d'immersion ont été mis au point. Ils permettent d'observer la diffusion simultanée de deux traceurs différemment chargés. L'essai de migration mis en place sera calibré avec des pâtes de ciment à base de CEM I, classiquement utilisé en génie civil. L'étape de calibration complètera l'étude expérimentale dans sa démarche d'optimisation. Il permettra notamment de valider le protocole pour une concentration en traceur et un champ électrique plus faible.

Plusieurs campagnes d'essai sur pâte de ciment et béton CEM V (un matériau à l'étude par l'Andra dans le cadre du projet Cigéo) ont été réalisées afin de comparer la diffusion de traceurs différemment chargés. L'étude est d'abord menée sur des pâtes de ciment à différents états de dégradation (sain, partiellement lixivié et lixivié), mais de même porosité. Elle permettra d'observer la diffusion de traceur en fonction de la composition de la solution porale (riche en alcalins, appauvrie en alcalins et riche calcium). Des premiers essais sur du béton à l'état sain auront pour but de comparer les résultats précédents dans le cas d'un matériau de microstructure plus complexe. Les résultats de tous ces essais sur le matériau CEM V ont été présentés dans ce chapitre. Ils permettent de voir un aperçu des profils de diffusion que l'on obtient en suivant notre protocole. Comme les différents paramètres de chaque essai restent sensiblement différents d'un essai à l'autre (volumes des compartiments, épaisseurs, champ électrique appliqué...), il est impossible de comparer directement et de pouvoir conclure à ce stade.

On se propose, pour la suite de l'étude, de développer un modèle de transport réactif afin de réaliser l'étude numérique des essais expérimentaux. Ceci permettra de mieux quantifier les différences de comportement entre espèces qui semblent apparaître en première approche.

Chapitre 3

ETUDE NUMERIQUE

Dans ce chapitre, on se propose de simuler numériquement les phénomènes de transport et les interactions chimiques qui ont lieu durant les essais de migration, de lixiviation et d'immersion. Notons que cette étude numérique se focalise avant tout sur l'essai de diffusion accélérée principalement étudié dans ces travaux de thèse. Ces simulations numériques seront effectuées avec le logiciel de transport réactif multi-espèces PhreeqC qui couple les réactions chimiques et le phénomène de transport. On commencera par présenter l'algorithme général de résolution des équations de transport réactif avec PhreeqC en détaillant la discrétisation par différences finies utilisée. Des exemples de simulations numériques réalisées pour chaque type d'essai sont ensuite montrés. On détaillera enfin la calibration du modèle numérique mis en place grâce aux mesures obtenues sur des essais de migration et de lixiviation sur des pâtes de ciment CEM I, qui est un type de ciment couramment utilisé dans la littérature. Une étude de sensibilité conclut cette partie afin de mieux cerner les différents paramètres qui permettront d'ajuster les simulations numériques.

3.1 PRESENTATION DU LOGICIEL

3.1.1 GENERALITES

PhreeqC est un logiciel de géochimie traitant les systèmes triphasiques : liquides, solides et gaz. Les calculs de spéciations chimiques de ces différents éléments peuvent ensuite être couplés à un modèle de transport réactif unidimensionnel en milieu poreux soumis à un régime hydrique constant. Ce logiciel est présent dans de nombreuses applications courantes, qu'elles soient industrielles où académiques. Il était initialement utilisé pour des équilibres chimiques de solutions aqueuses réagissant avec des minéraux ou des gaz, d'où son nom : pH – Redox – Equilibrium. A l'origine écrit en Fortran et portant le nom de PhreeqE [146], il fut réécrit en langage C/C++ par D Parkhurst et T. Appelo et subit différentes modifications jusqu'à aboutir à sa version 3 actuelle [147].

Ce logiciel libre de droit, et édité par l'institut d'étude géologique des Etats-Unis (USGS), peut être téléchargé gratuitement sur le site internet des créateurs²⁵. Afin de faciliter sa prise en main, divers manuels d'explications et tutoriels sont disponibles [124] [122], ainsi qu'un forum d'entraide pour les utilisateurs.

Les modèles numériques sont créés dans l'éditeur de texte Notepad++²⁶. Son utilisation nécessite deux fichiers : un fichier d'entrée d'extension .pbr qui décrit le système à simuler (constituants présents,

²⁵PhreeqC est disponible sur plusieurs plateformes (Linux, MacOS et Windows) à l'adresse <http://www.hydrochemistry.eu/ph3/index.html>.

²⁶ Il est possible d'installer l'interface graphique appelée Phreeqcl, plus facile à prendre en main.

paramètres du système, réactions chimiques et transport) et un fichier de base de données thermodynamiques d'extension `.dat`. Après l'exécution du logiciel PhreeqC, il crée un fichier de sortie d'extension `.phr.out` qui contient les résultats demandés par l'utilisateur. Un mode graphique est aussi disponible afin de tracer des courbes et de pouvoir visualiser l'évolution des variables en temps réel tout au long de l'exécution du code. Après énumération des éléments chimiques présents dans le système et de différents paramètres comme la température, le pH ou encore la modification de bilan réactifs, certaines routines sont appelées (Figure 106 en annexe) : `SOLUTION`, `MIX`, `EQUILIBRIUM_PHASES`... Il est aussi possible de simuler les dilutions pendant les essais ou encore la dégradation de la portlandite sous l'effet du champ électrique.

Une collaboration avec T. Appelo, dans le cadre de ces travaux de thèse, a permis d'inclure l'application d'un champ électrique dans le modèle de transport diffusif dans la nouvelle version de PhreeqC mise en ligne (version 3.3.12 Ampère). Il est maintenant possible de simuler un essai de diffusion accélérée par champ électrique extérieur imposé grâce à cette nouvelle version.

3.1.2 CAPACITES ET LIMITES

PhreeqC détermine la distribution d'un élément entre ses différentes espèces (qu'elles soient aqueuses, solides ou gazeuses). Le calcul de cette distribution se base sur les lois d'équilibre des réactions potentielles et sur les lois cinétiques qui peuvent prendre en compte :

- La dissolution/précipitation des phases solides présentes dans le matériau ;
- Les réactions d'oxydo-réduction très présentes dans le cas de la migration ;
- L'équilibre entre une phase aqueuse et l'atmosphère qui l'entoure : la totalité des moles de chaque élément dans le système est distribuée dans les phases aqueuses ou gazeuses, les phases pures, les solutions solides, les sites d'échange ou de surface ;
- Les réactions de sorption sur les phases solides : elles sont modélisées comme les réactions de complexation de surface ou échange d'ions.

Un des avantages de ce logiciel est d'offrir une grande liberté aux données d'entrée renseignées par l'utilisateur. Les éléments chimiques peuvent ainsi être définis sous tout état ou combinaison d'état de valence. On peut atteindre l'état d'équilibre du système en ajustant la concentration d'un élément ou encore le pH. Différentes unités peuvent être choisies pour définir la composition des solutions (mol/m^3 , mol/kg d'eau, g/l ...). Enfin, il est possible d'ajouter des éléments non présents dans la base de données directement dans le fichier d'entrée, comme les constituants d'un matériau cimentaire (gels de CSH, portlandite, monosulfoaluminates, ettringite...). PhreeqC offre la possibilité de définir autant de phases, de solutions, d'assemblages de phases que souhaite l'utilisateur et d'en calculer les équilibres correspondants.

Différentes hypothèses simplificatrices sur la modélisation effectuée limitent malheureusement le logiciel PhreeqC :

- Les solutions aqueuses utilisent les expressions de l'activité ionique définies par Debye-Huckel et Davies qui ne sont valides que pour des milieux à faible force ionique. C'est pour cette raison qu'il faut veiller dans les essais, qui servent à valider la modélisation, à avoir des solutions adjacentes de composition similaires et de faibles concentrations ioniques ;
- La simulation numérique d'un essai expérimental complet doit s'appuyer sur un grand nombre de résultats expérimentaux. La modélisation des phénomènes de sorption, par exemple, nécessite de renseigner le nombre de sites d'échange ou de complexation ;
- Il est nécessaire de posséder une base de données thermodynamique (espèces ioniques et phases solides présentes...) complète et fiable pour pouvoir simuler de manière réaliste le comportement du matériau étudié ;

- Le modèle de transport utilisé par PhreeqC est résolu moyennant un schéma explicite par éléments finis. Ce modèle est plus rapide qu'un schéma implicite mais il peut être instable et ainsi ne pas réussir à converger pour des pas d'espace trop grands (§3.2) ;
- Aucune vérification sur la cohérence physique et la consistance de la demande formulée par l'utilisateur n'est faite par le logiciel. Il peut alors rencontrer des problèmes de convergence dans certaines situations si les conditions initiales renseignées ne sont pas physiquement compatibles (car mal connues).

3.2 RESOLUTION NUMERIQUE DU PROBLEME

Avant de présenter les modèles numériques mis au point afin de simuler les différents essais réalisés, une brève description de la résolution numérique qui est faite dans le logiciel PhreeqC est présentée. De façon générale, les travaux de modélisation présentés sont basés sur les hypothèses suivantes :

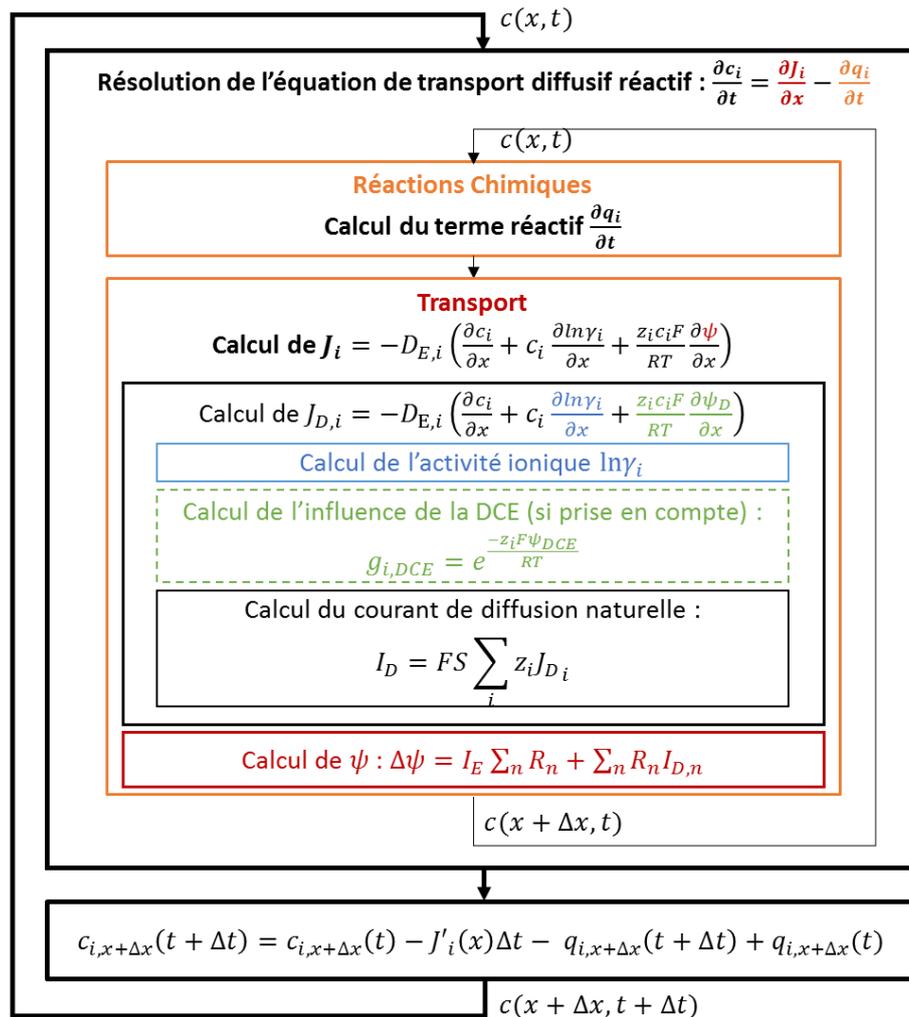


Figure 40 – Algorithme général du transport diffusif réactif dans PhreeqC

- Le transport ionique s'effectue dans des conditions isothermes. Les effets des faibles variations de température observées expérimentalement sur les réactions chimiques dans la matrice seront donc négligés.
- La pâte de ciment a une épaisseur suffisamment grande, ce qui permet de considérer sa microstructure équivalente à une microstructure représentative. Pour un béton ou un mortier, il faudra considérer une épaisseur suffisante.

- La diffusion est unidimensionnelle dans les expériences réalisées, en enduisant de résine les surfaces latérales. Nous nous limiterons donc à une modélisation unidimensionnelle de la diffusion.

Ainsi, on considère que le transport diffusif 1D à l'échelle macroscopique suit la loi de Nernst-Planck macroscopique [52, 53] :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} - \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad [3.2-1]$$

où J_i , défini par [1.3-30], est le flux de l'espèce i et $\partial q_i/\partial t$ le terme réactif de cette espèce avec la phase solide. On discrétise le matériau en n cellules de longueurs Δx .

Afin de trouver l'expression de la concentration $c_i(t + \Delta t)$ en fonction de $c_i(t)$ par un schéma temporel explicite (§3.2.1.4), il est d'abord nécessaire de calculer les deux autres termes de l'équation [3.2-1] : le terme réactif $\partial q_i/\partial t$ et le terme de flux $J'_i = \partial J_i/\partial x$. Les réactions chimiques sont prises en compte dans le terme réactif $\partial q_i/\partial t$ (§3.2.1.1). Si les réactions ont une cinétique, la résolution des équations différentielles décrivant ces cinétiques sont résolues par la méthode de Range-Kutta [1.3-44] en divisant automatiquement le pas de temps. La résolution de l'équation de transport est ensuite effectuée en plusieurs étapes (Figure 40) afin d'obtenir l'expression du flux J_i . Le terme J'_i est calculé par un schéma spatial centré (§3.2.1.4).

3.2.1.1 Calcul des réactions chimiques et obtention du terme réactif $\partial q_i/\partial t$

L'algorithme du module traitant les réactions chimiques et permettant d'obtenir le terme réactif $\partial q_i/\partial t$ est présenté sur la Figure 41.

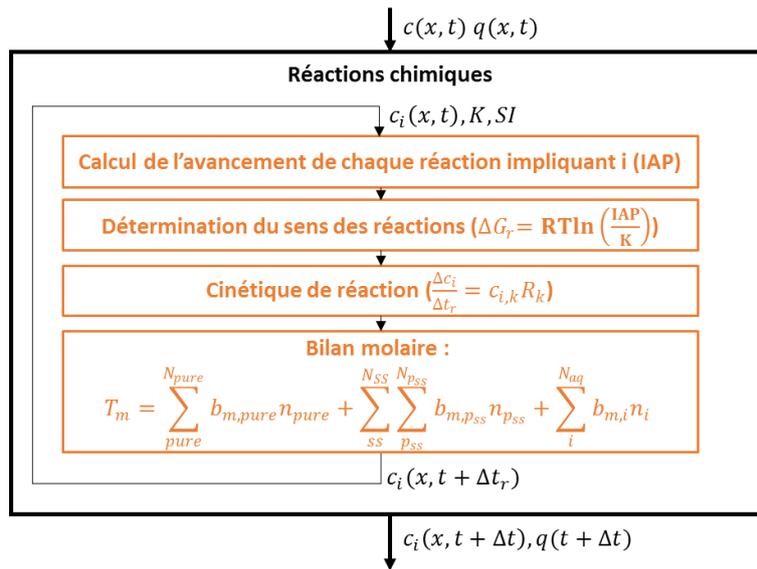


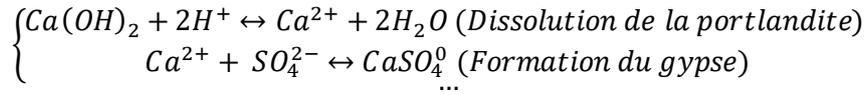
Figure 41 – Algorithme simplifié du module de réactions chimiques permettant d'obtenir $\partial q_i/\partial t$

A chaque itération du module de gestion des réactions chimiques, on détermine les phases présentes (et les équations associées) comme suit :

- Les phases pures sont prises en compte si $n_{pure} > 0$;
- Les solutions solides sont prises en compte si la somme des fractions molaires est supérieure à 1 : $\sum_{p_{ss}}^{N_{p_{ss}}} x_{p_{ss}} > 1$;

- Les valeurs initiales des espèces en solution aqueuse sont celles du pas de temps précédent²⁷.

Prenons comme exemple le calcium Ca^{2+} dont le nombre de moles dans une cellule du matériau sera défini par un système composé de différentes réactions chimiques :



Le total d'ion Ca^{2+} est alors : $\sum Ca^{2+} = n_{Ca^{2+}} + n_{CaSO_4^0} + n_{Portlandite} + \dots$

Grâce aux constantes de réaction renseignées par l'utilisateur (par exemple $\log(K_{portlandite}) = 22.81$ à $25^\circ C$ [148]), on peut déterminer le sens des réactions en calculant ΔG_r :

$$\Delta G_r = RT \ln \left(\frac{IAP}{K} \right) \quad [3.2-2]$$

où IAP représente la constante d'une réaction à un instant donné et K la constante de la réaction à l'équilibre. Si la réaction n'est pas instantanée, l'évolution de la concentration au cours du temps est donnée par l'expression :

$$\frac{\Delta c_i}{\Delta t_r} = c_{i,k} R_k \quad [3.2-3]$$

où $c_{i,k}$ est le coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la réaction et Δt_r (il est nécessairement inférieur ou égal au pas de temps utilisé pour le transport Δt) un pas de temps utilisé pour les réactions chimiques. Le taux de réaction R_k est intégré pour chaque pas de temps Δt_r . On a ainsi un système d'équations, dans lequel des taux de réaction changent rapidement pendant que d'autres réactions ont lieu très lentement. PhreeqC résout alors ce système avec l'algorithme de Runge-Kutta [149].

Le terme réactif $\partial q_i / \partial t$ (qui modélise le changement de concentration dans la phase solide dû aux réactions chimiques) est tout d'abord calculé dans un module séparé en tenant compte de toutes les réactions chimiques équilibrées ou non des espèces aqueuses, des phases pures et des solutions solides. Il est pour cela nécessaire de résoudre le bilan molaire d'un élément m dans le système :

$$T_m = \sum_{pure}^{N_{pure}} b_{m,pure} n_{pure} + \sum_{SS}^{N_{SS}} \sum_{p_{SS}}^{N_{p_{SS}}} b_{m,p_{SS}} n_{p_{SS}} + \sum_i^{N_{aq}} b_{m,i} n_i \quad [3.2-4]$$

où T_m est le nombre total de moles de l'élément m , N_{pure} le nombre de phases pures, N_{SS} le nombre de solutions solides, $N_{p_{SS}}$ le nombre de composants dans chaque solution solide, N_{aq} le nombre de phases aqueuses, n_{pure} (respectivement $n_{p_{SS}}$ et n_i) le nombre de moles de l'élément m dans les phases pures (respectivement dans les solutions solides et dans les phases aqueuses). Enfin, la fraction molaire b_m représente le nombre de moles de l'élément m par mole de chaque entité.

Le bilan molaire [3.2-4] est mis sous forme d'une fonction (notée $f_{tot,m}$) qui est nulle lorsque l'équilibre est atteint. Pour plus de détail sur les fonctions utilisées dans PhreeqC, le lecteur se reportera au manuel [124]. Le logiciel PhreeqC, assigne des valeurs initiales aux espèces inconnues et utilise la méthode itérative de Newton-Raphson [150] afin de trouver une solution qui annule les fonctions résiduelles r_m définies comme suit :

²⁷ Issues de la distribution des espèces dans la solution au pas de temps précédent.

$$r_m = - \sum_m^M \frac{\partial f_m}{\partial x_m} dx_m. \quad [3.2-5]$$

Ce jeu d'équations est linéaire et peut être résolu simultanément pour les inconnues dx_m . Les nouvelles valeurs des inconnues (à l'itération $k + 1$) sont alors calculées suivant :

$$x_m^{k+1} = x_m^k + dx_m. \quad [3.2-6]$$

Le processus est répété jusqu'à convergence. Cependant, cette méthode ne converge que pour des valeurs initiales suffisamment proches de l'équilibre et des matrices singulières peuvent apparaître si des réactions chimiques ne sont pas linéairement indépendantes. Dans ce cas, on peut utiliser une méthode d'optimisation [151] qui consiste à minimiser la somme des valeurs absolues des résidus par un jeu d'équations linéaires soumises à des contraintes sur le nombre total de moles présent dans les phases et solutions solides qui peuvent réagir.

3.2.1.2 Calcul du gradient de flux J'_i

On rappelle l'expression du flux J_i associé à l'équation de transport macroscopique de Nernst-Planck prenant en compte l'activité :

$$J_i = -D_{E,i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} + \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right). \quad [1.3-30]$$

où le tenseur de diffusion effectif $D_{E,i}$ peut être relié au coefficient de diffusion en milieu infiniment dilué $D_{L,i}$ grâce au facteur de formation F_i :

$$D_{E,i} = F_i D_{L,i}. \quad [1.3-29]$$

Le modèle numérique de PhreeqC a l'avantage de modéliser les réactions chimiques qui ont lieu durant le transport diffusif mais propose une représentation simplifiée du matériau. L'échantillon est, en effet, défini comme une série de cellules de microstructures homogènes et la prise en compte des phénomènes de double couche électrique repose sur une représentation de Donnan qui suppose le potentiel ψ_{DCE} constant dans toute la couche diffuse (comme nous le verrons plus tard §3.2.1.2.2).

Au vu de ces hypothèses établies par les développeurs de PhreeqC, il est possible de réécrire l'expression du tenseur de diffusion effectif $D_{E,i}$ sous la forme :

$$D_{E,i} = \phi g_i G \cdot D_{L,i}. \quad [3.2-7]$$

où ϕ est la porosité ouverte interconnectée du matériau, G un paramètre représentant la géométrie de la microstructure du matériau (tortuosité, constrictivité...) à l'échelle macroscopique [107] et g_i un paramètre faisant intervenir les phénomènes microscopiques présents dans le matériau (DCE, hydratation des espèces...). On définit ainsi le facteur de formation F_i :

$$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}} = \phi G g_i. \quad [3.2-8]$$

On fait l'hypothèse dans ces travaux que les solutions considérées (solutions amont, aval et interstitielles) sont équivalentes à de l'eau pure où le coefficient de diffusion d'une espèce i est $D_{L,i}$. En effet, très peu d'approches dans la littérature prennent en compte l'activité des ions (où la force ionique). Dans la suite, afin de simplifier la terminologie, on appellera G le paramètre géométrique macroscopique et g_i le paramètre prenant en compte les phénomènes microscopiques. Afin de calculer le flux J_i , il est nécessaire de déterminer l'activité ionique $\ln \gamma_i$ et le potentiel de double couche électrique ψ_{DCE} inclus dans l'expression du potentiel ψ . C'est l'objet de ce qui suit.

3.2.1.2.1 Calcul de l'activité ionique $\ln \gamma_i$

Soit $c(x, t)$ donnée, F_I la force ionique de la solution est définie par [85] :

$$F_I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad [3.2-9]$$

Différentes options sont disponibles dans PhreeqC afin de calculer de l'activité γ_i d'une espèce en fonction de la force ionique de la solution :

- Pour les ions majoritaires ($F_I \geq 0.1$), la base de données *phreeqc.dat* utilise les équations de Truesdell-Jones [152], une version modifiée de l'équation de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{F_I}}{1 + Ba_i \sqrt{F_I}} + b_i F_I. \quad [3.2-10]$$

A et B sont des constantes dépendant de la température [153]. A 25°C par exemple, $A = 0,5085$ et $B = 0,3285 \cdot 10^{10} / \text{m}$. Les coefficients a_i et b_i sont quant à eux des paramètres empiriques (pour Ca^{2+} , $a = 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ et $b = 0,165$).

- Pour les ions minoritaires ($F_I < 0.1$), on utilise simplement l'équation de Debye-Hückel [74] :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{F_I}}{1 + Bd_i^0 \sqrt{F_I}} \quad [3.2-11]$$

où d_i^0 est une mesure du diamètre effectif de l'ion hydraté [154] (pour l'ion Ca^{2+} , par exemple, $d_{Ca}^0 = 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

- Si aucun paramètre (A, B, \dots) n'est donné par l'utilisateur pour calculer γ_i , celui-ci est calculé avec la loi de Davis [75] :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{F_I}}{1 + \sqrt{F_I}} - 0.3F_I \right) \quad [3.2-12]$$

où A est également une constante dépendante de la température [153] (à 25°C : $A = 0,5085$). Il est à noter que des travaux ont été réalisés par Samson et al. [109] afin d'améliorer l'expression de l'activité chimique en modifiant l'équation de Davies. Ces deux approches donnent des résultats équivalents pour de faibles concentrations ioniques.

3.2.1.2.2 Calcul du potentiel de double couche électrique ψ_{DCE}

Il est possible de prendre en compte les phénomènes de double couche électrique dans PhreeqC. Le potentiel de la double couche électrique ψ_{DCE} est habituellement calculé à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann [1.3-26]. Dans PhreeqC, les effets de double couche électrique sont représentés par un modèle simplifié de Donnan [144]. Dans ce dernier, le volume de liquide dans un pore est divisé en deux parties : une couche de Donnan de volume v_{DC} influencée par la charge de surface (DCE) et une zone libre au centre du pore de volume v_{libre} dans laquelle on suppose l'électroneutralité (Figure 42).

Dans le modèle simplifié de Donnan utilisé dans PhreeqC, le potentiel ne suit pas la loi de Poisson-Boltzmann classique [1.3-26] dans la DCE. Pour s'affranchir de la non-linéarité de cette équation, ψ_{DCE} est supposé constant [107] dans tout le volume de la couche diffuse d'une cellule, à un pas de temps donné. Il est calculé à l'aide de l'équation de Gouy-Chapman [155] :

$$\psi_{DCE} = \frac{2RT}{F} \operatorname{asinh}\left(\frac{F\sigma}{0.117\sqrt{F_I}}\right). \quad [3.2-13]$$

Ainsi, ψ_{DCE} dépend de la force ionique de la solution F_I [3.2-9] et de la charge de surface σ (considérée comme donnée).

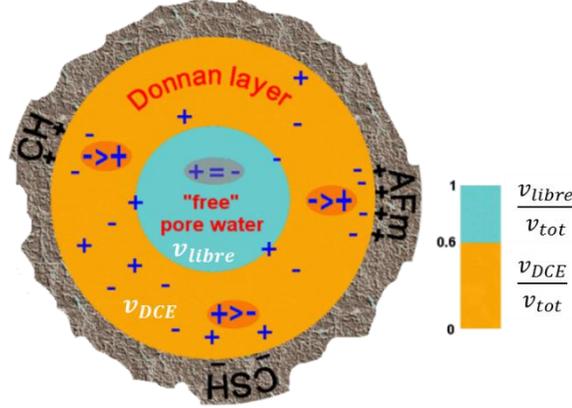


Figure 42 – Représentation d'une section d'un pore découpée en deux volumes: un volume libre et un volume appartenant à la couche de Donnan [144]

La concentration totale de l'espèce i dans un volume de pore qui contient un volume de Donnan v_{DC} et un volume libre v_{libre} est donc donnée par :

$$c_i = \frac{v_{libre}c_{i,libre} + v_{DCE}c_{i,DCE}}{v_{tot}}. \quad [3.2-14]$$

En notant $g_{i,DCE} = e^{-\frac{z_i F \psi_{DCE}}{RT}}$ le facteur correctif prenant en compte les effets de double couche électrique et en utilisant la distribution de Boltzmann [1.3-13], on en déduit l'expression suivante :

$$c_i = \left(1 + \frac{(g_{i,DCE} - 1)v_{DCE}}{v_{tot}}\right) c_{i,libre} \quad [3.2-15]$$

On notera par la suite :

$$c_i = \hat{G}_i c_{i,libre} \quad [3.2-16]$$

où $\hat{G}_i = 1 + \frac{(g_{i,DCE} - 1)v_{DCE}}{v_{tot}}$ est un coefficient prenant en compte la division bipartite d'un pore et les effets de double couche électrique. Dans PhreeqC, son auteur (T. Appelo) a rajouté un coefficient de viscosité $\eta_{DCE,i}$ [107] et utilise plutôt la notation suivante :

$$c_i = \mathcal{G}_i c_{i,libre} \quad \text{où } \mathcal{G}_i = 1 + \frac{(g_{i,DCE}/\eta_{i,CD} - 1)v_{DCE}}{v_{tot}} \quad [3.2-17]$$

Le volume de la couche de Donnan v_{DCE} (Figure 42) peut être déterminé à partir de l'équilibre global des charges donné par l'équation de Poisson dans une cellule de discrétisation (cf. [1.3-10]) :

$$\int_{\Gamma_{sf}} \sigma ds + \int_{\Omega_{DCE}} F \sum_i z_i c_{i,libre} e^{-\frac{z_i F \psi_{DCE}}{RT}} dx = 0. \quad [3.2-18]$$

En supposant la charge de surface constante dans tout le matériau, ψ_{DCE} étant supposé constant [107] dans la couche diffuse d'une cellule, l'équation devient :

$$\sigma S_{chargée} + F \sum_i z_i g_{i,DCE} c_{i,libre} v_{DC} = 0 \quad [3.2-19]$$

où $S_{chargée}$ est la surface chargée de la cellule (renseignée par l'utilisateur).

3.2.1.2.3 Calcul du gradient de flux $J'_{D,i}$ de diffusion naturelle

Rappelons la formule du flux J_i en 1D utilisé dans PhreeqC²⁸ :

$$J_i = -D_{E,i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} + \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right). \quad [3.2-20]$$

L'équation de Nernst-Planck en 1D est résolue par la méthode des différences centrées [156] dans laquelle l'approximation d'une fonction est obtenue en combinant les deux développements de Taylor de cette fonction à l'ordre 2 :

$$\begin{cases} J_i(x + \Delta x) = J_i(x) + J'_i(x) \Delta x + O(x) \\ J_i(x - \Delta x) = J_i(x) - J'_i(x) \Delta x + O(x) \end{cases} \quad [3.2-21]$$

avec Δx le pas de discrétisation. On calcule la dérivée première $J'_i(x)$ à partir du pas précédent et du pas suivant (c'est ce qui définit la méthode des différences centrales) :

$$J'_i(x) = \frac{J_i(x + \Delta x) - J_i(x - \Delta x)}{2 \Delta x} + O(x). \quad [3.2-22]$$

Prenons deux cellules adjacentes (Figure 43) de longueur $2\Delta x$, où $S(x)$ représente l'interface entre les deux cellules.

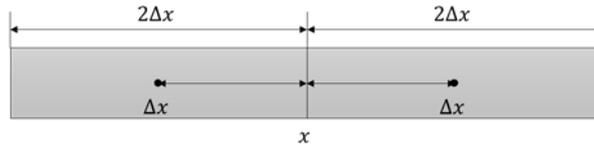


Figure 43 - Schématisation de la discrétisation spatiale sur 2 cellules A et B

En considérant que la surface disponible permettant la diffusion de l'espèce i est la même pour toutes les cellules, les flux J_i dans les deux cellules en direction de l'interface $S(x)$ sont alors :

$$\begin{cases} J_i(x) - J_i(x - \Delta x) = -D_{E,i} \Delta x \left((c_{i,x} - c_{i,x-\Delta x}) \left(1 + \frac{\ln \gamma_{i,x} - \ln \gamma_{i,x-\Delta x}}{\ln c_{i,x} - \ln c_{i,x-\Delta x}} \right) + \frac{z_i c_{i,x-\Delta x} F}{RT} (\psi_x - \psi_{x-\Delta x}) \right) \\ J_i(x + \Delta x) - J_i(x) = -D_{E,i} \Delta x \left((c_{i,x+\Delta x} - c_{i,x}) \left(1 + \frac{\ln \gamma_{i,x+\Delta x} - \ln \gamma_{i,x}}{\ln c_{i,x+\Delta x} - \ln c_{i,x}} \right) + \frac{z_i c_{i,x+\Delta x} F}{RT} (\psi_{x+\Delta x} - \psi_x) \right) \end{cases} \quad [3.2-23]$$

A l'état stationnaire, $J'_i(x) = 0$ (les flux transférés dans les cellules A et B sont équivalents). Cela permet de trouver l'expression de $c_{i,AB}$ à l'interface des deux cellules par calcul formel (avec un logiciel comme Maxima [157]). On obtient alors l'équation du gradient de flux $J'_i(x)$ par la relation [3.2-23] (qui représente le flux diffusif de la cellule A à la cellule B) :

$$J'_i(x) = -D_{E,i} \Delta x \frac{\mathcal{G}_{i,x+\Delta x} \mathcal{G}_{i,x-\Delta x}}{\mathcal{G}_{i,x+\Delta x} + \mathcal{G}_{i,x-\Delta x}} \left((c_{i,x+\Delta x} - c_{i,x-\Delta x}) a_i + \frac{z_i \bar{c}_{i,x} F}{RT} (\psi_{x+\Delta x} - \psi_{x-\Delta x}) \right) \quad [3.2-24]$$

²⁸ Formule déduite de l'équation (20) de l'article [108] de T. Appelo.

où $a_i = \left(1 + \frac{\ln \gamma_{i,x+\Delta x} - \ln \gamma_{i,x-\Delta x}}{\ln c_{i,x+\Delta x} - \ln c_{i,x-\Delta x}}\right)$ est un coefficient prenant en compte l'activité de l'ion et G_i un coefficient prenant en compte la division bipartite d'un pore et les effets de double couche électrique [3.2-17]. Dans l'équation [3.2-24], $\bar{c}_{i,x}$ est une moyenne des concentrations $c_{i,x-\Delta x}$ et $c_{i,x+\Delta x}$ et peut aussi être calculée pour un état stationnaire. C'est une simple moyenne arithmétique qui est utilisée dans le code ($\bar{c}_{i,x} = (c_{i,x+\Delta x} + c_{i,x-\Delta x})/2$).

On obtient donc une expression du flux qui dépend de deux variables : la concentration c_i et le potentiel électrique ψ qui comprend le potentiel dans la double couche électrique ψ_{DCE} (calculé en [3.2-13]) et le potentiel ψ_{libre} dans la zone libre du pore qui reste inconnu. Afin de résoudre ce problème, on utilise l'hypothèse de courant ouvert [84]. Le courant électrique dû à la diffusion naturelle, noté I_D , est considéré nul [144, 107]. Ainsi, on a :

$$I_D(x) = FS \sum_i z_i J_i(x) = 0 \quad [3.2-25]$$

où S représente la surface des cellules disponible à la diffusion. De l'équation [3.2-24], on en déduit la différence de potentiel [158]:

$$\frac{F}{RT} (\psi_{x+\Delta x} - \psi_{x-\Delta x}) = \frac{-\sum_i D_{E,i} \Delta x \frac{G_{i,x+\Delta x} G_{i,x-\Delta x}}{G_{i,x+\Delta x} + G_{i,x-\Delta x}} (c_{i,x+\Delta x} - c_{i,x-\Delta x}) a_i}{-\sum_i D_{E,i} \Delta x \frac{G_{i,x+\Delta x} G_{i,x-\Delta x}}{G_{i,x+\Delta x} + G_{i,x-\Delta x}} z_i^2 \bar{c}_{i,x}} \quad [3.2-26]$$

En réinjectant [3.2-26] dans [3.2-24], on obtient ainsi le flux de diffusion naturelle $J_{D,i}$ (utilisé dans PhreeqC [107]):

$$J'_{D,i}(x) = -D_{E,i} \Delta x \frac{G_{i,x+\Delta x} G_{i,x-\Delta x}}{G_{i,x+\Delta x} + G_{i,x-\Delta x}} \left((c_{i,x+\Delta x} - c_{i,x-\Delta x}) a_i + e_{i,x} \right) \quad [3.2-27]$$

en notant $e_{i,x}$ le paramètre d'électro-neutralité (d'après la terminologie de T. Appelo [159]):

$$e_{i,x} = z_i \bar{c}_{i,x} \frac{-\sum_i D_{E,i} \Delta x \frac{G_{i,x+\Delta x} G_{i,x-\Delta x}}{G_{i,x+\Delta x} + G_{i,x-\Delta x}} (c_{i,x+\Delta x} - c_{i,x-\Delta x}) a_i}{-\sum_i D_{E,i} \Delta x \frac{G_{i,x+\Delta x} G_{i,x-\Delta x}}{G_{i,x+\Delta x} + G_{i,x-\Delta x}} z_i^2 \bar{c}_{i,x}} \quad [3.2-28]$$

On obtient alors le courant induit par la diffusion naturelle parcourant la cellule n :

$$I_{D,n} = FS \left(\sum_i z_i J_{D,i} \right)_n \quad [3.2-29]$$

3.2.1.3 Calcul du flux J_i avec prise en compte du potentiel électrique appliqué

Cette partie du code constitue notre apport dans PhreeqC et elle a fait l'objet d'une collaboration avec un des développeurs du logiciel (T. Appelo). Cet ajout permet de simuler les essais de diffusion accélérée avec l'application d'un champ électrique extérieur aux bornes du matériau. Dans le cadre de cette originalité, nous présenterons les équations utilisées et les hypothèses effectuées par le développeur du code [107].

Le calcul du flux électro-diffusif J_i est effectué à l'aide de l'expression [3.2-20]. Il nécessite de connaître la différence de potentiel aux bornes de chaque cellule j (de longueur Δx) notée :

$$\nabla\psi_{Cellule\ j} = \frac{(\psi_j - \psi_{j-1})}{\Delta x} \quad [3.2-30]$$

Dans cette expression, le potentiel électrique ψ comprend maintenant le potentiel électrique naturel (ψ_{DCE} et ψ_{libre}) et le potentiel électrique appliqué ($\psi_n - \psi_0$) aux bornes de tout l'échantillon (Figure 44).

Le courant $I_{tot,j}$ parcourant une cellule j provient à la fois de la diffusion naturelle ($I_{D,j}$) qui a lieu dans une cellule j et de l'application d'un potentiel électrique extérieur ($I_{E,j}$) aux bornes de cette cellule²⁹. Chaque cellule peut donc être représentée comme deux résistances en parallèle (définie par la loi d'Ohm [139]) :

- Une résistance modélisant la diffusion naturelle $R_{D,j} = (\psi_j - \psi_{j-1})/I_{D,j}$ dont la valeur de $I_{D,j}$ a été calculée précédemment en [3.2-29] ;
- Une résistance électrique $R_{E,j} = (\psi_j - \psi_{j-1})/I_{E,j}$ qui dépend de la concentration des espèces dans la solution porale de la cellule j et de leurs coefficients de diffusion [160, 138] à travers l'expression :

$$R_{E,j} = \frac{RT}{F^2 \sum_i z_i^2 D_{E,i} c_i} \quad [3.2-31]$$

Il est donc nécessaire de calculer $I_{E,j}$ afin d'obtenir la différence de potentiel ($\psi_j - \psi_{j-1}$) aux bornes de chaque cellule.

La modélisation simplifiée qui a été adoptée considère qu'en appliquant un potentiel électrique ($\psi_n - \psi_0$) aux bornes du matériau, ce dernier se comporte comme une série de n cellules résistives en série (représentant les n cellules de la discrétisation spatiale) (Figure 44) parcourue par un courant électrique total $I_{tot,j}$.

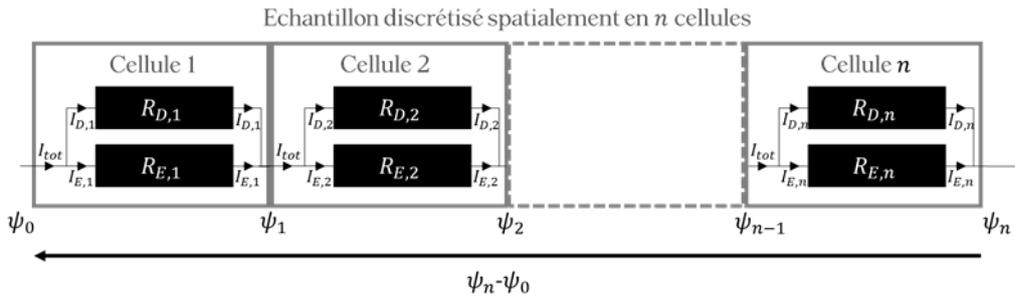


Figure 44 – Représentation du matériau composé de n cellules soumis à un potentiel électrique

On fait de plus l'hypothèse que le courant électrique I_{tot} est le même pour toutes ces cellules en suivant la démarche de Krabbenhoft et al. [129], ce qui revient à dire qu'il n'y a pas d'accumulation de charge dans le matériau. Par analogie électrique, cela revient à supposer qu'il n'y a pas de condensateur dans le circuit :

$$I_{tot} = I_{D,1} + I_{E,1} = \dots = I_{D,n} + I_{E,n} \quad [3.2-32]$$

De manière à simplifier la modélisation dans PhreeqC, le matériau est saturé de façon homogène dans le modèle, le potentiel électrique est ainsi supposé être réparti uniformément dans les cellules. On peut alors définir le courant électrique parcourant la première cellule $I_{E,1}$ par la loi d'Ohm [139] :

²⁹ Il provient de la répartition du potentiel extérieur total ($\psi_n - \psi_0$) entre les n cellules.

$$I_{E,1} = \frac{\psi_1 - \psi_0}{R_1} = \frac{(\psi_n - \psi_0)/n}{R_1} \quad [3.2-33]$$

On obtient ainsi, à chaque pas de temps, l'expression de I_{tot} à partir de l'expression de $I_{D,1}$ calculée en [3.2-29] et de celle de $I_{E,1}$ calculée en [3.2-33] en négligeant le terme diffusif dans la première cellule (cellule la plus proche du potentiel électrique imposé).

D'après la loi de Kirchhoff (ou loi des nœuds) [85], il est possible de calculer le courant $I_{E,j}$ dans chaque cellule et ainsi obtenir la différence de potentiel ($\psi_j - \psi_{j-1}$):

- A l'interface de la cellule 1 et le bac amont : $I_{E,1} = I_{tot} - I_{D,1}$. D'où,

$$\psi_1 - \psi_0 = R_1(I_{tot} - I_{D,1}) \quad [3.2-34]$$

- A l'interface des cellules 1 et 2 : $I_{E,2} = I_{tot} - I_{D,2}$. D'où,

$$\psi_2 - \psi_1 = R_2(I_{tot} - I_{D,2}) \quad [3.2-35]$$

- Par récurrence pour la cellule i :

$$\psi_i - \psi_{i-1} = R_i(I_{tot} - I_{D,i}) \quad [3.2-36]$$

Le gradient de flux électro-diffusif $J'_i(x)$ peut alors être calculé grâce à l'expression [3.2-36] de la différence de potentiel $\psi_i - \psi_{i-1}$ en utilisant [3.2-24] et [3.2-30].

3.2.1.4 Calcul de la nouvelle concentration $c_{i,x}(t + \Delta t)$

Dans le code, la méthode de discrétisation temporelle qui a été choisie afin de calculer la nouvelle concentration de chaque espèce $c_{i,x}(t + \Delta t)$ au pas de temps suivant est une méthode explicite [124]. En intégrant entre les cellules A et B de distance Δx et entre les temps t et $t + \Delta t$, on a :

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial(c_{i,x} + q_{i,x})}{\partial t} dt = - \int_t^{t+\Delta t} J'_i(x) dt \quad [3.2-37]$$

on obtient l'expression de la concentration $c_{i,x}(t + \Delta t)$:

$$c_{i,x}(t + \Delta t) = c_{i,x}(t) - J'_{i,x}(t)\Delta t - q_{i,x}(t + \Delta t) + q_{i,x}(t) \quad [3.2-38]$$

Pour que la solution soit stable et n'oscille pas, le pas de temps et le pas spatial doivent respecter la condition de Von Neumann [161] :

$$\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} D_{L,i} \leq \frac{1}{3} \quad [3.2-39]$$

ou encore³⁰,

$$\Delta t \leq \frac{(\Delta x)^2}{3D_{L,i}} \quad [3.2-40]$$

L'équation [3.2-38] peut être mise sous forme matricielle : $A.C(t + \Delta t) = C(t)$. Pour résoudre ce système, la matrice A est décomposée en une matrice triangulaire inférieure L et triangulaire supérieure U [156] :

³⁰ Dans notre cas, si on découpe l'échantillon de 1 cm en 25 solutions, le pas de temps Δt doit être inférieur à 2h.

$$L.U.C(t + \Delta t) = C(t) \quad [3.2-41]$$

3.3 PRESENTATION DU MODELE NUMERIQUE

Cette partie du chapitre présente de manière détaillée la façon de simuler numériquement un essai de migration, de lixiviation ou d'immersion avec PhreeqC. On présente tout d'abord de manière générale les éléments figurant dans les modèles numériques de diffusion qui seront utilisés dans cette thèse pour modéliser les essais de migration, lixiviation et d'immersion. Dans un second temps, on détaillera les spécificités de chacun des trois types de modèles numériques développés.

Le modèle numérique PhreeqC développé dans ces travaux est un modèle macroscopique 1D. Il est constitué de l'équation de transport présentée précédemment ([3.2-1] et [1.3-30]) et des réactions chimiques ayant lieu durant la diffusion.

Le coefficient de diffusion effectif $D_{E,i}$ d'une espèce ionique est ainsi lié à son coefficient de diffusion dans l'eau libre $D_{L,i}$ à travers un facteur de formation F_i :

$$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}} = \phi G g_i. \quad [3.2-8]$$

Le facteur F_i nous permettra de comparer la diffusion de différentes espèces dans le dernier chapitre de ce mémoire.

Il est important de noter que, dans un premier temps, afin de découpler les différents phénomènes et d'essayer de quantifier les phénomènes microscopiques, nous ne prendrons pas en compte ces derniers dans la modélisation. La DCE ne sera donc pas prise en compte de manière précise (en renseignant les sites d'adsorption, le potentiel DCE... comme présenté §3.2.1.2.2). L'influence des phénomènes microscopiques seront ajoutées, si besoin, de manière phénoménologique dans le modèle numérique à travers le terme correctif g_i du facteur de formation.

Dans l'expression [3.2-8], la porosité ϕ du matériau peut être mesurée à l'eau, il cependant impossible de déterminer expérimentalement G . Dans le facteur de formation F_i défini dans PhreeqC, il est nécessaire d'ajuster deux paramètres :

- Un paramètre donné dans la routine **TRANSPORT** qui affecte la diffusion de toutes les espèces ioniques ;
- Un paramètre donné dans la définition de l'espèce i (**-dw**) n'affectant que la diffusion de l'espèce i .

La solution qui a été envisagée dans ces travaux est de déterminer ces deux paramètres à l'aide de deux courbes :

- La courbe de courant (qui représente la somme des flux ioniques) et qui est liée au paramètre de la routine **TRANSPORT**. On le notera : $P_{Courant}$.
- La courbe de concentration en aval de l'espèce i qui dépend de $P_{Courant}$ et du paramètre défini dans **-dw** qu'on notera $P_{[i]}$. Une fois la courbe de courant ajustée (à l'aide de $P_{Courant}$), on déterminera le paramètre $P_{[i]}$ afin de régler la courbe de concentration en aval de l'espèce i .

On obtiendra alors de façon numérique, sous PhreeqC, la valeur du facteur de formation de l'espèce i (Figure 45) suivant la formule :

$$F_i = \phi P_{Courant} P_{[i]}. \quad [3.3-1]$$

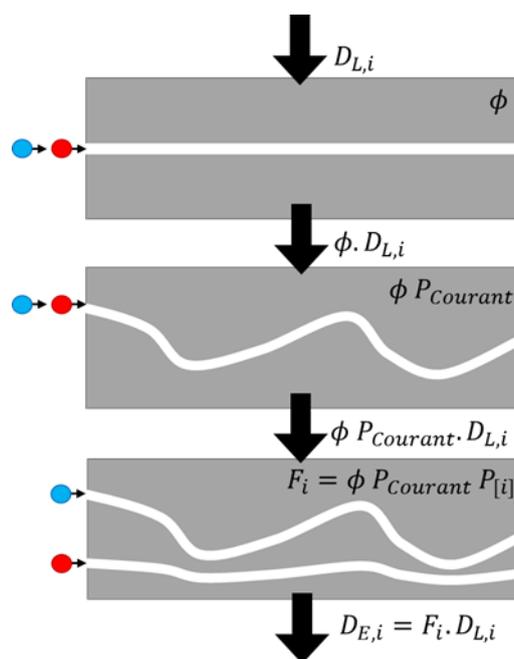


Figure 45 – Détermination numérique sous PhreeqC du facteur de formation F_i de l'espèce i

3.3.1 PRISE EN COMPTE DE LA CHIMIE COMMUNE AUX TROIS MODELES

Afin de gérer les réactions chimiques, PhreeqC utilise la base de données *phreeqc.dat* qui a été validée et testée de nombreuses fois depuis la création du logiciel [162]. Cette base de données est très complète en ce qui concerne l'étude des roches mais ne contient malheureusement pas les constituants nécessaires à la modélisation des matériaux cimentaires. Nous avons donc ajouté à cette base les composants principaux d'un matériau cimentaire, tels que la portlandite, le gypse, la calcite et les gels CSH³¹ grâce à la routine PHASES. Ces références proviennent de la base thermochimique de l'Andra Thermochimie [163] (Blanc et Bourbon [164] [148]). A cause de nombreux problèmes de convergence rencontrés en utilisant l'ettringite et les monosulfoaluminates de la base Thermochimie, la dénomination de ces deux composants est extraite de la base CEMDATA07 (*Concrete_3T_v_07_02.dat*) [165]. Enfin, à cela s'ajoute la prise en compte de la formation de sels de Friedel et de sels de Kuzel, à partir des phases AFm par mécanisme de solutions solides, qui sont indispensables dans les essais mettant en jeu des chlorures [166]. On présente ci-dessous les phases cimentaires intervenant dans la modélisation du transfert des chlorures lors des essais de diffusion qui sont définis dans la routine PHASES. Pour chaque réaction, la valeur de la constante d'équilibre ($-\log_K$) [1.3-35] est renseignée, ainsi que la valeur de l'enthalpie libre de réaction ($-\Delta H$) [1.3-42].

PHASES

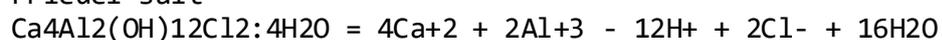
Monosulfoaluminate



Ettringite



Friedel-salt



³¹ Les CSH sont sous plusieurs formes : 1.6, 1.42, 1.06 et 0.7

```
-log_k 73.750 # constante d'équilibre kJ/mol
-delta_h -486.200 # enthalpie libre de réaction kJ/mol
```

Kuzel-salt

Ca4Al2(SO4)0.5(OH)12Cl:6H2O = 4Ca+2 + 2Al+3 + 0.5SO4-2 - 12H+ + 1Cl- + 18H2O

```
-log_k 74.0 # constante d'équilibre kJ/mol
-delta_h -486.200 # enthalpie libre de réaction kJ/mol
```

Les traceurs cationiques (césium et lithium) sont ajoutés dans les routines `SOLUTION_MASTER_SPECIES` et `SOLUTION_SPECIES` avec leurs coefficients de diffusion en milieu infini D_{Li} (-dw) [167] [168].

SOLUTION_MASTER_SPECIES

```
Cs Cs+ 0 Cs 132.9054 # Masse molaire en g/mol
Li Li+ 0 Li 6.939 # Masse molaire en g/mol
```

SOLUTION_SPECIES

```
Cs+ = Cs+
-dw 2.06e-9 # Coefficient de diffusion en milieu infini  $D_{Li}$ 
```

```
Li+ = Li+
-gamma 6.0 0
-dw 1.03e-9 80 # Coefficient de diffusion en milieu infini  $D_{Li}$ 
-Vm -0.419 -0.069 13.16 -2.78 0.416 0 0.296 -12.4 -2.74e-3 1.26
# Volume molaire en m3/mol à différentes températures
```

Dans ces travaux³², le paramètre $P_{[i]}$, qui permet d'ajuster la courbe de concentration de l'espèce i , est injecté directement dans l'expression $-dw$. Dans l'exemple suivant, on considère que le terme $P_{[Cl]} = 0.1$:

SOLUTION_SPECIES

```
Cl- = Cl-
-dw 0.2032e-9 #  $P_{[Cl]} \cdot D_{L,Cl} = 0,2032 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $P_{[Cl]} = 0.1$ )
```

```
SO4-2 = SO4-2
-dw 1.065e-9 #  $P_{[SO_4]} \cdot D_{L,SO_4} = 1,065 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $P_{[SO_4]} = 1$ )
```

Dans le cas des chlorures, la principale interaction provient de la réaction avec les monosulfoaluminates et les sels de Kuzel et Friedel présents sous forme de solutions solides. Pour le césium, il peut être nécessaire d'ajouter une réaction de surface avec les CSH grâce aux routines `SURFACE_MASTER_SPECIES` et `SURFACE_SPECIES` [95] :

SURFACE_MASTER_SPECIES

```
Surf_si Surf_siOH+0.15 # Définition de la surface chargée appelée Surf_si
```

SURFACE_SPECIES

³² En détournant la fonction de la ligne de code $-dw$ qui permet à l'origine de renseigner D_{Li} , on peut y affecter le coefficient $P_{[i]}$ qui permet de ne ralentir la diffusion que de l'ion i indépendamment des autres espèces et d'ajuster ainsi sa courbe de concentration.

```

Cs+ + Surf_siOH+0.15 = Surf_siOCs+0.15 + H+ # Adsorption de l'ion césium
-log_k      -3.6      # Constante de réaction d'adsorption du césium

```

Cette étape termine les déclarations des éléments nécessaires pour la prise en compte des réactions chimiques intervenant dans les trois modèles numériques d'essais de diffusion.

3.3.2 SIMULATION NUMERIQUE D'UN ESSAI DE MIGRATION

La cellule de migration est composée de deux compartiments amont et aval et de l'échantillon placé entre les deux. Le compartiment amont est représenté par une **SOLUTION** notée 0. On indique à l'intérieur de la routine le volume de solution (**-water**) en kg d'eau (kgw), la température moyenne mesurée durant l'essai et les concentrations des éléments présents (en mmol/kgw dans l'exemple ci-dessous). Si on souhaite par exemple que le pH soit calculé automatiquement par le logiciel en fonction des espèces présentes, on utilise la fonction **charge** à côté de la déclaration du pH.

```

SOLUTION 0 # Compartiment amont de la cellule de migration

```

```

-water 2.12      # Volume en L
-temperature 22.2 # Température en °C
-units mmol/kgw

pH 13.40 charge
Cl 50.95        # Concentration initiale en mol/m³
Na 69.79       # Concentration initiale en mol/m³
K 124.81      # Concentration initiale en mol/m³

```

```

END

```

Il est nécessaire de prendre en compte la réaction d'oxydation ou de réduction qui a lieu au niveau de l'électrode avec **EQUILIBRIUM_PHASES**. L'indice de saturation du dihydrogène $I_S = \log P_{gaz}/P_0$ (où P_{gaz} est la pression du gaz en atm et $P_0 = 1 \text{ atm}$ la pression de référence) et sa molalité initiale sont définis à zéro :

```

EQUILIBRIUM_PHASES 0 # Réaction à l'électrode

```

```

H2(g) 0 0      # Indice de saturation et molalité du gaz (mol)
END

```

L'échantillon de matériau mis en place pour l'essai de migration est discrétisé en plusieurs cellules (25 cellules dans notre exemple³³). Chaque cellule comporte une partie de la solution porale du matériau (**SOLUTION**) et une partie de la phase solide du matériau (**EQUILIBRIUM_PHASES**, **SOLID_SOLUTIONS** et **SURFACE**).

Dans chaque sous-solution porale, les concentrations initiales des espèces ioniques, obtenues par l'étude de la solution porale (§2.1.6), sont renseignées. Les concentrations des espèces n'ayant pas pu être mesurées (car trop faiblement concentrées) comme l'aluminium et le calcium sont calculées par **PhreeqC** en fonction des phases solides présentes (**Portlandite** et **Monosulfoaluminate**). Le volume de chaque sous-solution porale $V_{Solution1-25}$ est calculé en fonction du volume total de l'échantillon $V_{Echantillon}$ et de la porosité \emptyset de la solution mesurée par porosité à l'eau (§2.1.5), puis divisée en nombre de solutions :

³³ Ce choix a été fait à la suite de nombreuses exécutions du code. C'est un bon compromis entre rapidité et convergence du code dans la plupart des simulations effectuées. Ce choix permet d'avoir des temps de calculs raisonnables sans pour autant diminuer la précision du résultat numérique.

$$V_{\text{Solution1-25}} = \emptyset \frac{V_{\text{Echantillon}}}{25}. \quad [3.3-2]$$

SOLUTION 1-25 # Solution porale du matériau

```

-water 8.09e-4      # Volume de chaque sous-solution porale en L,
                    # incluant la porosité du matériau  $\emptyset$ 
-temperature 22.2   # Température en °C
-units mmol/kgw

pH 13.5 charge
Na 23               # Concentration initiale en mol/m3
Ca 0.03 Portlandite # Concentration initiale ajustée avec la molalité de
                    # la portlandite renseignée dans EQUILIBRIUM_PHASES
K 52               # Concentration initiale en mol/m3
S(6) 0.22         # Concentration initiale en mol/m3
Al 0.18 Monosulfoaluminate # Concentration initiale ajustée avec la
                    # molalité des monosulfoaluminates
Cl 2.0            # Concentration initiale en mol/m3

```

END

Chaque sous-solution porale est en contact avec une phase solide **EQUILIBRIUM_PHASES** contenant des CSH, de la Portlandite, des monosulfoaluminates et de l'ettringite. On y renseigne les indices de saturation [1.3-36] et la molalité initiale des phases solides. Les ordres de grandeurs des concentrations renseignées sont ceux relevés par cartographie du milieu. Il est possible d'ajuster légèrement la molalité des monosulfoaluminates et de l'ettringite réagissant avec les chlorures (et régissant le flux de sulfates provenant de la lixiviation du matériau sous champ électrique).

EQUILIBRIUM_PHASES 1-25 # Phase solide du matériau

```

CSH1.6 0 1e-3      # Indice de saturation et molalité initiale
                    # (Très rarement modifiée)
CSH1.42 0 0        # Phase non présente initialement
CSH1.06 0 0        # Phase non présente initialement
CSH0.7 0 0         # Phase non présente initialement
Portlandite 0 1e-3 # Indice de saturation et molalité initiale
                    # (Très rarement modifiée)
Ettringite 0 4e-5  # Molalité : ordre de grandeur déterminé par la
                    # littérature et modifiable si besoin pour l'ajustement du modèle avec le flux
                    # de sulfates mesuré
Monosulfoaluminate 0 15e-5 # Molalité : ordre de grandeur déterminé par la
                    # littérature et modifiable si besoin pour l'ajustement du modèle avec le
                    # retard des chlorures mesuré en aval

```

END

Afin de simuler la totalité des réactions chimiques ayant lieu avec les chlorures³⁴, il est important de compléter le modèle par des solutions solides **SOLID_SOLUTIONS**. Elles sont créées dans un groupe nommé **cement** et se composent (-comp) de monosulfoaluminates, de sels de Friedel et de sels de Kuzel [166] initialement nuls. Elles sont présentes dans les 25 cellules définies ci-dessus.

SOLID_SOLUTIONS 1-25 # Solutions solides présentes dans le matériau cement

³⁴ Dans le cas du césium et du lithium, la quantité de monosulfoaluminates et les solutions solides n'ont aucune influence.

```
-comp Monosulfoaluminate 0 # Molalité initiale mol
-comp Friedel-salt 0 # Molalité initiale mol
-comp Kuzel-salt 0 # Molalité initiale mol
```

END

Enfin, les réactions surfaciques **SURFACE** avec les CSH peuvent être prises en compte de manière précise ; elles influencent les effets de double couche électrique (cf. §3.2.1.2.2). La surface s'équilibre avec les solutions 1 à 25. Dans la définition de la surface, il n'est nécessaire de renseigner que deux paramètres³⁵ : le nombre de site et leur volume. La densité des sites est fixée à 4,8 sites par nm² [12, 169]. Il est important de noter que lorsque la routine **SURFACE** est utilisée dans le code, le volume de la couche de Donnan [11] est soustrait du volume renseigné dans le paramètre **-water** des solutions 1-25. Il est important de noter que la routine **SURFACE** ne sera pas utilisée dans ces travaux, les effets de DCE seront pris en compte de manière phénoménologique dans le terme g_i de l'équation [3.2-8] si besoin.

SURFACE 1-25 # Possibilité de prise en compte de la DCE

```
-equilibrate 1
-sites_units density
-donnan debye_lengths 3.4 # Longueur de Debye
Surf_siOH+0.15 4.8 200 0.5 # Nombre de sites par nm² / Volume DCE  $v_{DCE}$ 
/ Redondant avec l'option -sites_units density
```

END

Enfin, de façon similaire au compartiment amont, on retrouve une **SOLUTION 26** qui représente le compartiment aval de la cellule de migration. Une réaction d'oxydo-réduction a aussi lieu à l'électrode. Dans le cas des chlorures³⁶, on renseigne dans la solution aval la valeur du potentiel électrique extérieur appliqué (**-potential**) ($\psi_{25} - \psi_0$) qui est constant durant tout l'essai (§3.2.1.3).

EQUILIBRIUM_PHASES 26 # Réaction à l'électrode

```
O2(g) 0 0 # Indice de saturation et molalité du gaz (mol)
```

END

SOLUTION 26 # Compartiment aval de la cellule de migration

```
-water 1.1215 # Volume en L
-temperature 22.2 # Température en °C
-units mmol/kgw

pH 13.40 charge
Na 62.01 # Concentration initiale en mol/m³
K 156.59 # Concentration initiale en mol/m³
-potential 13.65 # Potentiel électrique extérieur appliqué en V ( $\psi_n - \psi_0$ )
```

END

La dernière partie du code définit le phénomène de transport **TRANSPORT** qui a lieu dans les 25 cellules (**-cells**). On donne la longueur de chaque cellule (**-lengths**) en m (soit 1/25ème de l'épaisseur de l'échantillon) et les conditions aux limites du matériau (le changement de concentration des espèces dans

³⁵ En réalité il y en a trois mais deux d'entre eux sont liés

³⁶ Pour un cation, le potentiel est renseigné dans la cellule amont SOLUTION 0.

les bacs amont et aval est pris en compte) (`-boundary_conditions`). Le transport est seulement diffusif (`-flow_direction`) dans notre cas, il n'y a pas d'advection.

TRANSPORT

```
-cells 25 # Nombre de cellules
-lengths 0.432e-3 # Longueur de chaque cellule en m
-boundary_conditions flux flux # Conditions de flux aux bornes
-flow_direction diffusion_only # Transport seulement diffusif
-multi_d true 1e-9 0.007 0.0 1 true # Diffusion multi-espèces :
#  $D_{L,i}$  par défaut /  $P_{Courant}$  / Inutile x2 / Prise en compte de la force
ionique dans  $D_{L,i}$ 
```

La diffusion est paramétrée par l'option `-multi_d` qui permet de prendre en compte le coefficient propre à chaque espèce en milieu infini $D_{L,i}$ à 25°C précédemment renseigné au début du modèle grâce au paramètre `-dw`³⁷. Les autres paramètres de la ligne de commande définissent le paramètre $P_{Courant}$ qui va affecter la diffusion de tous les ions ; la porosité limitante au-dessous de laquelle la diffusion s'arrête (on la laissera toujours à zéro) ; et enfin un exposant noté n laissé à 1 pouvant affecter $P_{Courant}$ (car il n'a aucune utilité dans notre cas). Enfin le dernier paramètre de cette ligne de commande (`true`) est une nouvelle fonction qui permet de corriger le coefficient de diffusion d'une espèce en fonction de la force ionique de la solution et de sa température (le lecteur pourra se référer pour plus de détail à l'article de C.A.J. Appelo [107]). Cette option n'est pas prise en compte dans la suite de ces travaux car il était difficile de cerner rigoureusement son impact sur les résultats de diffusion et notamment ceux du césium et du lithium. On considère pour la suite que les activités ioniques des solutions sont négligeables dans le calcul des coefficients de diffusion effectifs.

Le pas de temps (`-time_step`) et la durée de simulation (`-shifts`) sont aussi donnés dans la routine `TRANSPORT`. Le modèle numérique étant explicite, il est utile de rappeler que le pas de temps doit être suffisamment petit pour que le schéma numérique converge (condition de Von Neumann [161]).

```
-time_step 1 hour 5 # Pas : 1 heure découpée en 5 sous pas de temps38
-shifts 24 # Durée de la première sous simulation avant le 1er
prélèvement de la solution aval
```

END

La simulation est divisée en plusieurs sous-simulations qui correspondent aux durées des essais de migration entre chaque prélèvement de la solution aval. Entre chaque sous-simulation, il est nécessaire de prendre en compte la diminution de volume du compartiment aval lors de chaque prélèvement de 2,5 ml. On ne garde à chaque fois que 99.8% du volume et on sauvegarde la nouvelle solution aval notée `SOLUTION 26` :

MIX 999

```
26 0.998 # Prélèvement de 2.5 ml dans le bac aval de volume 1 L
```

END

SAVE SOLUTION 26

END

TRANSPORT

³⁷ S'il n'est pas donné dans la base, il est par défaut égal à $1e-9$ m²/s.

³⁸ Seuls les pas de temps sont affichés dans la fenêtre de visualisation. Les sous pas de temps ne sont donc utilisés que pour le calcul et les pas de temps pour le calcul et l'affichage des variables.

```
-shifts 24 # Durée de la deuxième sous-simulation
```

```
END
```

```
...
```

3.3.3 SIMULATION D'UN ESSAI DE LIXIVIATION

La simulation numérique d'un essai de lixiviation avec PhreeqC utilise la chimie et la représentation de l'échantillon comme détaillée au §3.3.1 et §3.3.2. La solution lixivante de 100 ml (récipient contenant initialement de l'eau ultrapure) est représentée par la **SOLUTION 0**.

```
SOLUTION 0 # Solution lixivante
```

```
-temperature 20 # Température en °C
-water 0.1      # Volume en L
pH 7 charge
```

```
END
```

On retrouve de la même manière notre échantillon avec les solutions, les phases d'équilibre et les solutions solides utilisées dans le modèle de migration. L'essai de lixiviation est dit semi-accélééré puisqu'on remplace la solution prélevée de 2,5 ml par le même volume d'eau ultrapure. La solution d'eau ultrapure est représentée dans PhreeqC par la **SOLUTION 999** qui va être diluée dans le récipient contenant la solution lixivante (avec la routine **MIX**) à chaque prélèvement.

```
SOLUTION 999 # Solution d'eau ultrapure
```

```
-temperature 20 # Température en °C
-water 2.5e-3  # Volume en L
pH 7 charge
```

```
END
```

La seule différence avec l'essai de migration dans la déclaration du transport se situe au niveau des conditions aux limites. Une condition de flux sur la surface de l'échantillon en contact avec la solution lixivante prend en compte l'évolution des concentrations dans cette dernière solution. L'autre surface de l'échantillon est résinée durant l'essai (condition fermée dans le modèle : closed). De plus, dans la nouvelle version du logiciel, il est nécessaire de fixer un très faible courant I_E (**-fix_current**) afin de d'activer la diffusion naturelle sinon le potentiel aux bornes de la première cellule reste nul (cf. [3.2-33]).

```
TRANSPORT
```

```
...
```

```
-boundary_conditions flux closed # Conditions aux bornes de l'échantillon
-fix_current -1e-10             #  $I_E$  en A
```

```
...
```

```
END
```

3.3.4 SIMULATION D'UN ESSAI D'IMMERSION

La simulation numérique d'un essai d'immersion s'effectue avec le même type de modèle que pour la lixiviation. Dans ce type d'essai, on a une solution d'immersion définie par la routine **SOLUTION 0** où sont renseignées les concentrations initiales des espèces ioniques.

SOLUTION 0 # Solution d'immersion

```

-water 30      # Volume en L
-temperature 25 # Température en °C
-units mmol/kgw

pH 13.40 charge
Cl 465        # Concentration en mol/m3
Cs 525        # Concentration en mol/m3
Na 70         # Concentration en mol/m3
K 195         # Concentration en mol/m3

```

END

L'échantillon est alors discrétisé en un nombre de solutions correspondant au nombre de passes effectuées, donc de solutions prélevées lors de l'essai expérimental³⁹ que l'on souhaite modéliser. Les conditions aux limites associées à la diffusion sont définies dans la routine **TRANSPORT** et sont identiques à celles de l'essai de lixiviation (échantillon enduit sur sa circonférence et un des deux bords latéraux). Un faible courant électrique est également appliqué.

Notons que dans cet essai, on visualise la concentration massique des espèces ioniques (mg/g_{béton}) en fonction de la profondeur de pénétration. La visualisation n'est possible qu'à la fin de la simulation (à 264 jours).

3.4 CALIBRATION DE L'ETUDE NUMERIQUE

L'objectif de ces simulations numériques est d'observer de faibles variations de comportement diffusif entre les ions (dont l'interprétation physique sera donnée plus tard). Pour cela, nous proposons de réaliser une campagne numérique sur des matériaux simples et connus : des pâtes de ciment CEM I Blanc. Des compositions de pâtes à différents rapports Eau/Ciment (E/C) sont ainsi testées afin de vérifier s'il est possible de mesurer des coefficients de diffusions différents suivant la composition de la pâte, même lorsque les concentrations en traceurs sont diminuées.

A cause de contraintes de temps et de matériel, les essais expérimentaux et numériques présentés dans ce chapitre ont seulement été réalisés en double. Cela ne permet pas d'obtenir une moyenne statistique des différents essais, mais de vérifier un dysfonctionnement possible ou une éventuelle fuite grâce à un deuxième essai. Un seul des essais est à chaque fois présenté accompagné des incertitudes de mesures qui comprennent :

- La préparation de la solution mère (à 5% près)
- L'erreur de la courbe de calibration (de 1 à 6 % suivant l'ion et la concentration mesurée)
- L'erreur de répétabilité de la machine précise à environ 0,9 à 3,9% près suivant l'ion et la dilution effectuée par la chromatographie.

3.4.1 MIGRATION AVEC TRACEUR FORTEMENT CONCENTRE A 500 MOL/M³

La première étape consiste à effectuer des essais de migration, habituellement réalisés en génie civil, avec une concentration en chlorure correspondant à celle de l'eau de mer (soit 500 mol/m³). Notons que l'utilisation de cette forte concentration a l'avantage de simplifier la modélisation car elle rend négligeable certains effets à très petites échelles qui pourraient avoir lieu (comme les effets de DCE⁴⁰). Les essais de

³⁹ De la poudre a été prélevée 2 mm par 2 mm sur un échantillon de 36 mm, on a ainsi 18 solutions.

⁴⁰ En effet, pour de fortes concentrations, la longueur de Debye l_D de la DCE est très petite et les effets de DCE sont très faibles pour des pores de rayon supérieurs à l_D .

migration sont réalisés sur des ciments CEM I Blanc de rapport E/C 0,35 ; 0,42 et 0,5. Les conditions initiales qui seront utilisées sont les suivantes (Tableau 14) :

- Les porosités à l'eau sont données dans le Tableau 13.

E/C	0.35	0.42	0.5
Porosité Eau	0.36	0.40	0.45

Tableau 13 – Porosité des pâtes de ciment CEMI Blanc

- La température moyenne est de 20.1°C (± 3.9°C) ;
- Les tensions appliquées permettent d'avoir un courant initial proche de 20 mA.
- On observe aucune variation des volumes des compartiments amont et aval durant l'essai : on peut considérer les effets osmotiques et électroosmotiques négligeables.

Les courbes de courant obtenues (Figure 46) commencent d'abord par décroître puis se stabilisent. La baisse de courant au début des essais signifie que la résistance électrique du matériau augmente. Les ions à l'intérieur des pores (et principalement les alcalins) lixivient.

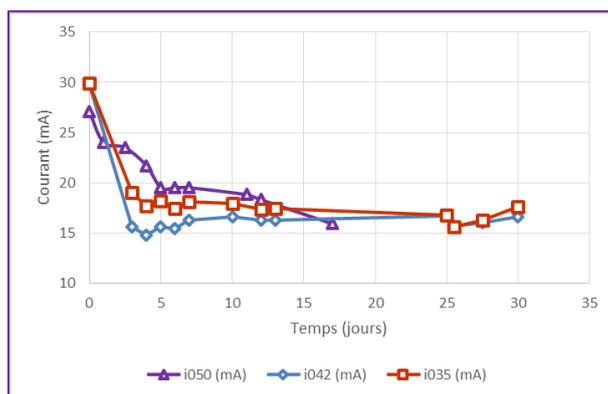


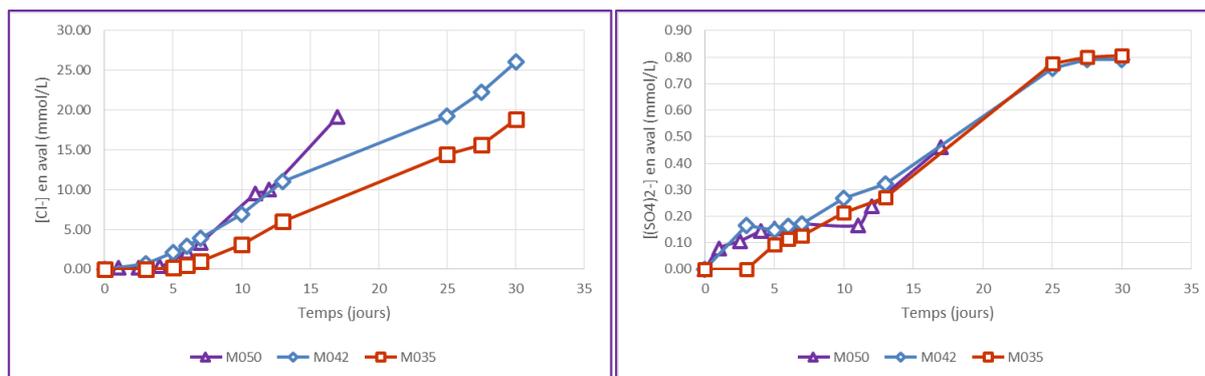
Figure 46 - Cas 500 mol/m³ : Evolution du courant dans les pâtes de ciment CEMI Blanc

Les concentrations en chlorure et en sulfate⁴¹ évoluent de la même manière quel que soit le matériau (Figure 47). Ceci est sans doute dû au courant parcourant les différents échantillons qui est de même ordre de grandeur (15-20 mA). Même si les différences entre les courbes sont très faibles, on peut tout de même remarquer que la diffusion semble plus rapide pour le ciment le plus poreux (le ciment CEM I Blanc E/C 0.50) et plus faible pour le ciment le moins poreux (E/C 0.35). On ne peut cependant rien conclure de plus pour l'instant car les champs électriques appliqués, les épaisseurs et les concentrations diffèrent légèrement d'un essai à l'autre. Afin de pouvoir être plus pertinent dans l'analyse, nous proposons de simuler numériquement ces essais avec le logiciel PhreeqC, en s'approchant au mieux des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'élaborer un modèle numérique afin de simuler ces différents essais.

On quantifiera notamment la diffusion des chlorures dans les différentes simulations à l'aide du facteur de formation $F_{Cl} = \frac{D_{E,Cl}}{D_{L,Cl}}$ défini en [3.2-7], ajusté numériquement de la manière suivante avec les paramètres $P_{Courant}$ et $P_{[Cl]}$:

$$F_{Cl} = \phi P_{Courant} P_{[Cl]} \quad [3.3-1]$$

⁴¹ L'évolution des sulfates provient de leur lixiviation accélérée sous champ électrique. Les courants étant quasiment les mêmes, les courbes de sulfates se superposent donc les unes aux autres.


 Figure 47 - Cas 500 mol/m^3 : Evolution de la concentration en chlorure et sulfate en aval

Conditions Initiales	Volume amont (L)	Volume aval (L)	Dimensions échantillon (mm) (Diam / Epaisseur)	Champ électriques (V/m)
Essai 050 1	2.17	1.17	63 x 11.3	14
Essai 050 2	2.20	1.16	63 x 11.7	14
Essai 042 1	2.10	1.21	63 x 11.8	12
Essai 042 2	2.11	1.15	63 x 9.60	14
Essai 035 1	2.12	1.15	63 x 10.3	21
Essai 035 2	2.02	1.11	63 x 11.0	26

 Tableau 14 – Résumé des conditions initiales des différents essais de migration réalisés sur pâte de ciment CEM I Blanc avec 500 mol/m^3 de chlorures en amont

3.4.1.1 Modèle numérique de diffusion dans une pâte de ciment CEM I Blanc E/C 0.50 (CB050)

Commençons par considérer la pâte de ciment de plus haut rapport E/C qui présente, a priori, le moins de contraintes géométriques (tortuosité faible, porosité forte...). Dans la solution porale, on a mesuré par précipitation les concentrations données dans le Tableau 15⁴².

Ions (mol/m^3)	Cl	SO ₄	Na	K
CB050	0.8	0.18	245	206

Tableau 15 – Composition de la solution porale de la pâte de ciment CEM I Blanc E/C 0.50

On considère que l'échantillon est composé de CSH et de portlandite (valeur fixée à 0.07 mmol/m^3 de matériau) et d'ettringite (0.013 mmol/m^3 de matériau). Leurs quantités correspondent à ce que l'on peut observer dans ce type de pâte de ciment. Le matériau est découpé en 25 cellules dans lesquelles diffusent les espèces avec un pas de temps de 10 min pour une durée d'essai de 18 jours. La porosité \emptyset mesurée à l'eau est $\emptyset = 0.45$.

3.4.1.1.1 Ajustement du retard des chlorures en aval

L'évolution du courant et des concentrations obtenus pour cet essai sont représentés sur la Figure 48. On observe clairement les deux phases d'un essai classique de diffusion : une partie stationnaire dans laquelle le traceur n'a pas encore atteint l'aval (pendant les quatre premiers jours) et un régime permanent avec un flux de chlorures constant. Il est important de noter que ce type d'essai avec cette concentration en chlorure (500 mol/m^3) est particulièrement intéressant car il ne met en jeu que très peu de réactions

⁴² Les concentrations de Ca et Al n'ayant pas été mesurées, elles sont réglées par le logiciel en mettant ces deux ions en équilibre avec respectivement la portlandite et les monosulfoaluminates.

avec la matrice cimentaire⁴³. La durée de la phase transitoire va donc dépendre essentiellement de la géométrie du matériau (épaisseur, porosité, tortuosité...). Il permet également de montrer clairement les deux régimes de diffusion (Figure 48a).

Commençons tout d'abord par ajuster le retard des chlorures dans le compartiment aval qui provient principalement de la réaction de l'espèce ionique avec les monosulfoaluminates de la phase solide (et sels de Friedel et Kuzel)⁴⁴. Sur la courbe expérimentale du courant, on observe bien deux tendances : une décroissance rapide qui semble être due au relargage des sulfates et à la mise en équilibre du système et une deuxième partie quasiment invariante dans laquelle le courant reste constant. On peut aussi remarquer que la limite entre ces deux étapes correspond à l'apparition des chlorures dans le bac aval. Pour notre matériau, la quantité de monosulfoaluminates que l'on peut trouver dans la littérature pour ce type de matériau peut être comprise entre 1 et 3 mmol/m³. On ajuste cette valeur à 1.5 mmol/m³.

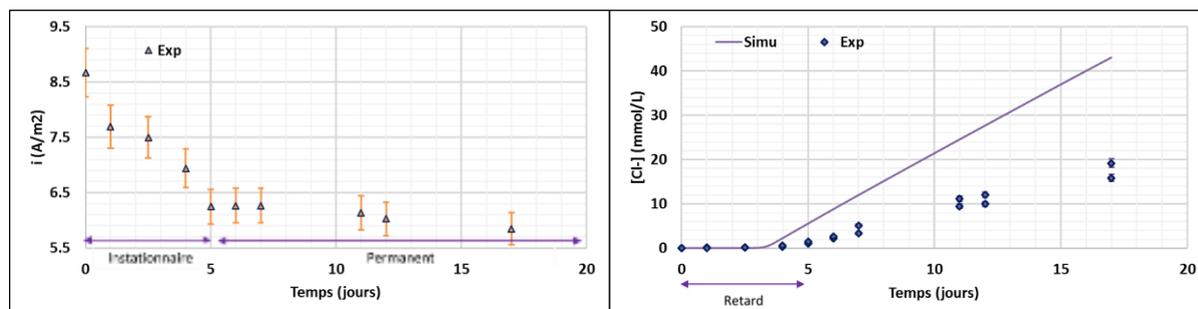


Figure 48 - CB050 $[Cl^-]$ 500 mol/m³: [a] Evolution de la densité de courant expérimentale [b] Evolution de la concentration expérimentale en chlorures

3.4.1.1.2 Ajustement du paramètre $P_{Courant}$

A ce stade, la courbe de courant numérique ne contient pas clairement les deux tendances observées expérimentalement (Figure 49a). Après une diminution sur la première partie, le courant remonte fortement au lieu de rester constant. Ce phénomène est dû à une migration des cations trop importante par rapport aux anions. En effet, les concentrations des ions sodium et potassium dans la cellule aval du modèle numérique diminuent très rapidement à cause du fort champ électrique alors que dans l'expérimental, elles ne bougent pratiquement pas. Pour réajuster ce comportement, on diminue les paramètres des alcalins $P_{[Alcalins]}$ ⁴⁵. D'autre part, afin d'ajuster la courbe de courant dans sa seconde partie (le régime permanent semble correspondre à environ 6.4 A/m²), on ajuste le paramètre $P_{Courant} = 9,90 \cdot 10^{-3}$. On obtient alors la courbe finale de courant en Figure 49b.

⁴³ Comme déjà remarqué en notes de bas de page 40.

⁴⁴ Seuls la molalité des monosulfoaluminates est un paramètre d'ajustement dans notre modèle. Les sels de Kuzel et Friedel sont inclus dans les solutions solides et ne sont pas considérés initialement présents dans le matériau.

⁴⁵ Les simulations des essais de migration ne permettent pas d'obtenir une valeur précise de $P_{[Na]}$ et $P_{[K]}$ car il manque des informations sur les alcalins (comme une courbe de concentration de ces ions). On détermine ces deux valeurs grâce aux simulations des essais de lixiviation (cf. §3.4.1.2).

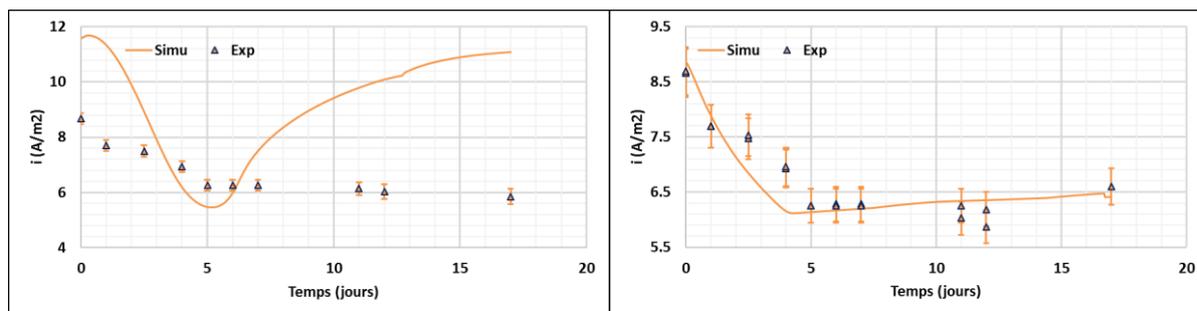


Figure 49 - CB050 $[Cl^-]$ 500 mol/m^3 ; $[a] \rightarrow [b]$ Ajustement de la densité de courant avec le paramètre $P_{Courant}$ et en diminuant $P_{[Na]}$ et $P_{[K]}$

3.4.1.1.3 Ajustement de la valeur de l'ettringite

L'étape suivante consiste à reproduire l'évolution des sulfates. Ces ions ne provenant que de la lixiviation du matériau sous champ électrique, leur diffusion vers le compartiment aval⁴⁶ de la cellule de migration ne peut être influencée que par le paramètre global $P_{Courant}$ ($P_{[SO_4]} = 1$) et les molalités de l'ettringite et des monosulfoaluminates. $P_{Courant}$ ayant déjà été ajusté avec la courbe de courant (Figure 49b) et la molalité des monosulfoaluminates avec le retard des chlorures, il ne reste plus qu'un seul paramètre à ajuster : la molalité de l'ettringite.

La courbe expérimentale des sulfates semble montrer deux tendances (Figure 50a) : deux augmentations de concentration à des pentes différentes. Ces deux évolutions sont sans doute régulées par chacune des deux phases composées de sulfates (monosulfoaluminates et ettringite). A ce stade de l'élaboration du modèle numérique du ciment CEM I Blanc CB050, on peut observer le même comportement dans la simulation, mais la première tendance n'évolue pas assez rapidement et termine beaucoup trop tard (vers 14 jours au lieu de 4 jours). Or cette première évolution est régulée par l'ettringite. Sa molalité rentrée dans le modèle est correcte mais sa précipitation tarde. L'indice de saturation de l'ettringite est donc réajusté afin de forcer sa précipitation (Figure 50b). La précipitation accélérée de cette phase modélisée numériquement pourrait s'expliquer par l'application du champ électrique extérieur ou la forte concentration en chlorures qui pénètrent dans l'échantillon.

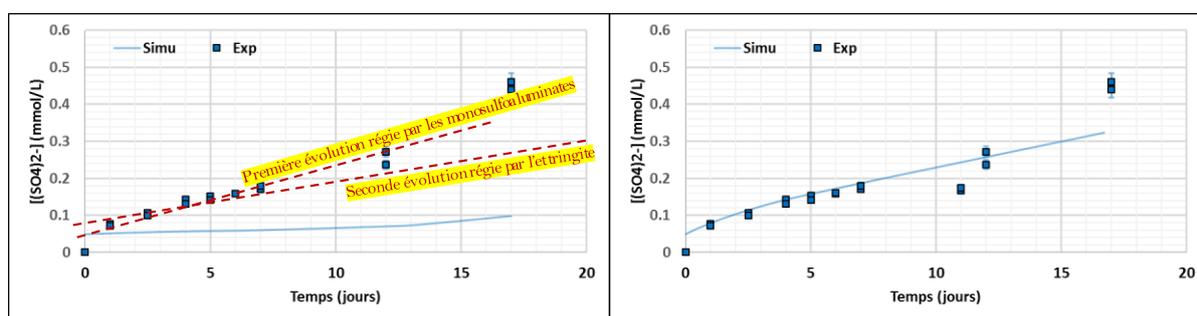


Figure 50 - CB050 $[Cl^-]$ 500 mol/m^3 ; $[a] \rightarrow [b]$ Ajustement de la concentration en sulfates avec l'ettringite

3.4.1.1.4 Ajustement du paramètre $P_{[Cl]}$

La dernière étape, la plus importante pour notre étude consiste à reproduire la courbe du traceur anionique qui à ce stade est représentée Figure 48b. On constate que la progression des chlorures pendant l'essai semble également freinée par des facteurs qui ne sont pas pris en compte dans le paramètre global $P_{Courant}$ et qui ont seulement un impact sur les chlorures puisque la courbe numérique de courant et celle des sulfates correspondent bien à l'expérimental. Ce ralentissement de la diffusion constaté va donc

⁴⁶ Aucune présence de lixiviation des sulfates en amont de la cellule n'a été observée.

être pris en compte directement dans le coefficient de diffusion effectif des chlorures (à travers le paramètre propre aux chlorures $P_{[Cl]}$) pour ne pas affecter les autres ions, ni modifier la courbe de courant. Le paramètre des chlorures est ainsi diminué⁴⁷ ($P_{[Cl]} = 0.39$) par rapport aux paramètres appliqués aux autres espèces ioniques. On obtient ainsi un coefficient de diffusion effectif pour les chlorures $D_{E,Cl} = 7,92 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Cette procédure d'ajustement, qui sera utilisée par la suite de façon récurrente, permet d'ajuster les trois paramètres liés entre eux (quantité molaire de monosulfoaluminates, $P_{Courant}$ et $P_{[Cl]}$). Elle permet de retrouver les valeurs expérimentales de la Figure 51b.

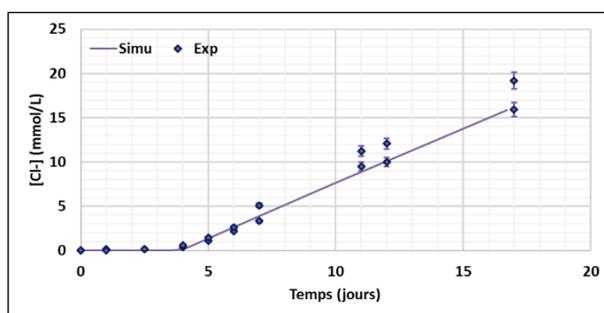


Figure 51 - CB050 $[Cl^-]$ $500 \text{ mol}/\text{m}^3$: $[a] \rightarrow [b]$ Ajustement de la concentration en chlorures avec leur paramètre $P_{[Cl]}$

3.4.1.1.5 Détermination des incertitudes numériques sur le facteur de formation F_{Cl}

Il est important de souligner le faible nombre de paramètres (seulement 3) à ajuster numériquement afin de reproduire les expériences de migration. Ce jeu de paramètre pourrait encore être réduit en connaissant précisément les quantités molaires des phases solides (monosulfoaluminates et ettringite) par imagerie. Les deux derniers paramètres $P_{Courant}$ et $P_{[Cl]}$ sont équivalents aux paramètres de tortuosité et de constrictivité que l'on peut retrouver dans la plupart des modèles de transport et qui restent très difficile à obtenir expérimentalement.

Notons cependant que la procédure d'ajustement dans notre approche semble robuste : chaque paramètre d'ajustement influe sur une autre courbe s'il est modifié. On constate, par exemple, que changer la molalité des monosulfoaluminates décale la courbe des sulfates et modifie le coefficient de diffusion des chlorures et le courant.

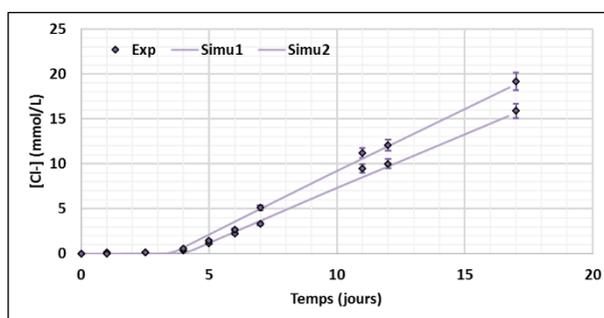


Figure 52 - CB050 $[Cl^-]$ $500 \text{ mol}/\text{m}^3$: Etude paramétrique sur la courbe des chlorures comparativement à deux essais expérimentaux

Une étude paramétrique est menée sur les paramètres ajustables influençant la courbe de concentration des chlorures⁴⁸ (Figure 52) afin de mieux cerner la marge d'erreur. On constate que le coefficient de

⁴⁷ $P_{[Cl]} = 1$ par défaut. Il est diminué à $P_{[Cl]} = 0.39$ dans cette simulation.

⁴⁸ On fait varier $P_{[Cl]}$ et la quantité molaire des monosulfoaluminates tout en respectant les courbes de sulfates et de courant.

diffusion $D_{E,Cl}$ varie entre $7,92 \cdot 10^{-12}$ et $8,91 \cdot 10^{-12}$ m²/s pour un facteur de formation $F_{Cl} = D_{E,Cl}/D_{L,Cl}$ variant entre $3,9 \cdot 10^{-3}$ et $4,38 \cdot 10^{-3}$.

3.4.1.2 Vérification du modèle CB050 avec l'essai de lixiviation

L'étape précédente (§3.4.1.1) a permis de créer un modèle numérique permettant de simuler le transport diffusif d'un traceur dans une pâte de ciment CEM I Blanc de E/C 0,50. Ce modèle comprend :

- La prise en compte de la chimie ;
- Une discrétisation de l'échantillon composé de sous-solutions porales, de phases d'équilibre solides et de solutions solides ;
- Un réglage des paramètres influençant le transport de toutes les espèces ioniques via les paramètres \emptyset et $P_{Courant}$.

Il est maintenant nécessaire de valider ce modèle avec un autre type d'essai, avant de l'adapter ensuite aux autres pâtes de ciment étudiées dans ce chapitre. Il est également important de quantifier plus précisément la diffusion des alcalins (via $P_{[Na]}$ et $P_{[K]}$) afin de compléter notre modèle numérique de migration. Des essais expérimentaux de lixiviation ont ainsi été réalisés sur la pâte de ciment CEM I Blanc de E/C 0.50 (10.0 mm d'épaisseur) afin d'obtenir des profils de diffusion par un essai de diffusion naturelle.

Avec une solution lixiviante de volume 100.1 ml et une température moyenne de 19.5°C, on obtient les évolutions de pH et de concentration en alcalins présentées en Figure 53. Le pH se stabilise très rapidement vers 12.5. On note que les concentrations du calcium, des chlorures et des sulfates lixiviant sont trop faibles pour être mesurées, seules les courbes des alcalins sont donc étudiées.

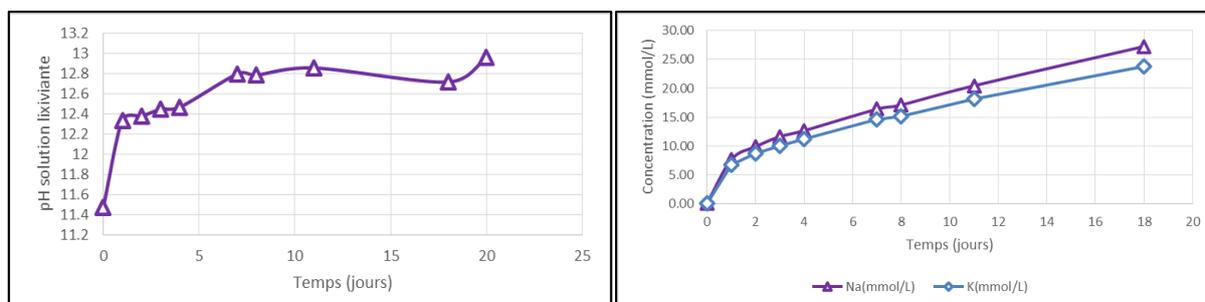


Figure 53 – CB050 H₂O : Evolution [a] du pH de la solution lixiviante et [b] de la concentration en alcalins

En utilisant le modèle numérique CB050 mis au point pour l'essai de migration et adapté pour un essai de lixiviation, la simulation est lancée avec un pas de temps de dix minutes. On rappelle que la simulation de l'essai de lixiviation prend en compte la dilution de la solution lixiviante lors de chaque prélèvement (ce qui explique les paliers visibles sur les courbes numériques). Sans changer aucun paramètre par rapport au modèle CB050 de migration⁴⁹ et sans prendre en compte de paramètres propres aux alcalins ($P_{[Na]} = P_{[K]} = 1$), on obtient les courbes de concentration en sodium et potassium montrées sur la Figure 54a.

Afin d'améliorer la courbe de concentration des alcalins, on se propose d'ajuster les paramètres spécifiques aux alcalins $P_{[Na]}$ et $P_{[K]}$ (Figure 54), de la même manière que pour les chlorures dans les simulations de migrations, cela permet de prendre en compte les phénomènes qui semblent ralentir la diffusion des alcalins. Notons que la diminution des paramètres numériques de alcalins $P_{[Na]}$ et $P_{[K]}$ est en accord avec ce qui a été observé dans l'essai de migration (§3.4.1.1.2). En effet, afin d'ajuster le régime permanent de la courbe de courant, il a été nécessaire de diminuer les coefficients de diffusion des alcalins. En réinjectant

⁴⁹ On garde les mêmes concentrations dans la solution porale, les mêmes phases solides dans l'échantillon et les mêmes paramètres de transport (G, \emptyset).

les valeurs de $P_{[Na]}$ et $P_{[K]}$ déterminée grâce à l'essai de lixiviation, on obtient une courbe de courant simulée pour l'essai de migration plus stable.

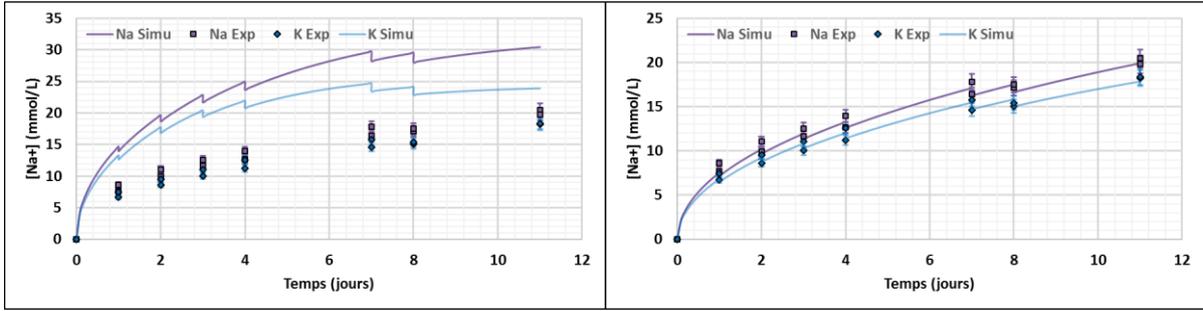


Figure 54 - CB050 Lixiviation : Evolution des concentrations en alcalins $[a]$ avec le modèle CB050 adapté à la lixiviation $[b]$ en ajustant $P_{[Na]}$ et $P_{[K]}$

On obtient finalement les facteurs de formation F_i présentés dans le Tableau 16.

CB 0.50	Na+ (Lixiviation)	K+ (Lixiviation)	Cl- (Migration)
$D_{E,i}(10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	2.97-3.96	7.92-8.91	7.92-8.91
$D_{L,i}(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	1.334	1.957	2.032
$F_i = \frac{D_{E,Cl}}{D_{L,Cl}} (10^{-3})$	2.23-2.97	4.05-4.55	3.90-4.38

Tableau 16 – Lixiviation CB050 : Facteurs de formation appliqués aux différents ions

On remarque que les facteurs de formation des alcalins sont très proche de celui des chlorures. Compte tenu des incertitudes de mesure, on peut considérer que F_K et F_{Cl} sont égaux, ce qui est en accord avec les résultats attendu pour ce type de matériau. En effet pour une pâte de ciment de rapport E/C 0.50, la taille de pores est trop grande pour que des effets microscopiques (comme la DCE notamment) soient significatifs. Si on revient maintenant à l'expression du facteur de formation $F_i = \phi G g_i$ donné par [3.2-8], on peut donc considérer que les phénomènes microscopiques sont négligeables ($g_K = g_{Cl} = 1$). Il est alors possible d'en déduire le paramètre géométrique macroscopique de cette pâte de ciment : $G \approx 4,1.10^{-3}$.

On peut cependant noter une légère différence pour le facteur de formation du sodium, qui semble plus ralenti que les autres ions (Figure 55). Nous ne pouvons rien conclure à ce stade sans réaliser d'autres essais complémentaires. Nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre 4.

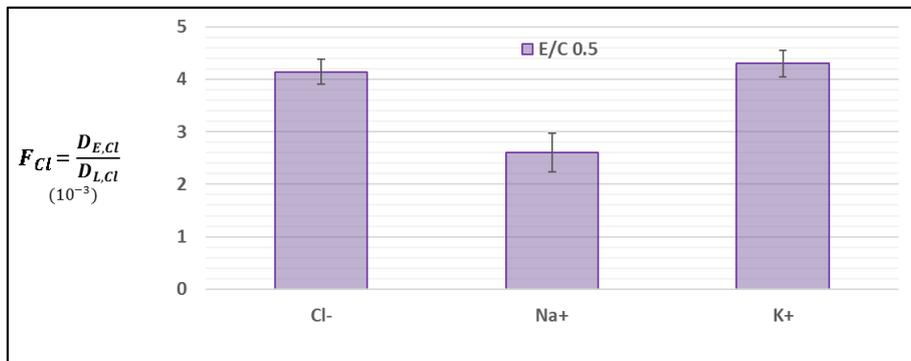


Figure 55 – Comparaison des facteurs de formation des espèces étudiées sur pâte de ciment CEMI Blanc E/C 0.50 en migration et lixiviation

A cette étape de la calibration, cet essai de lixiviation permet avant tout de vérifier la bonne conformité des concentrations en alcalins renseignés dans la solution porale et l'adaptation du modèle de migration

à un modèle de diffusion naturelle. Etant donné que le logiciel PhreeqC a déjà été validé à de nombreuses reprises dans le cas d'une diffusion naturelle, on peut valider le modèle numérique en ce qui concerne les essais accélérés sous champ électrique.

3.4.1.3 Adaptation du modèle CB050 pour les pâtes E/C 0.42 (CB042) et 0.35 (CB050)

Reprenons le modèle numérique créé sous PhreeqC pour la pâte de ciment CB050 et adaptons-le à des pâtes de ciment CEM I Blanc de rapport E/C plus faible (soit 0.42 et 0.35). Pour cela, il est nécessaire de réajuster les paramètres de calage (notamment $P_{Courant}$ et $P_{[Cl]}$). Les solutions porales des matériaux CB042 et CB035 sont légèrement différentes de la pâte de ciment CB050 (Tableau 17).

Ions (mol/m ³)	Cl	SO ₄	Na	K
CB042	1.0	0.22	327	180
CB035	2.0	0.21	387	259

Tableau 17 - Composition de la solution porale des pâtes de ciment CEMI Blanc E/C 0.42 et 0.35

Tout d'abord, le même constat que pour le CB050 lors de la première simulation est fait : il est nécessaire de diminuer les coefficients de diffusion effectifs des alcalins afin de rendre stable la deuxième partie de la courbe de courant. On abaisse ensuite de quelques mA/m² les deux courbes de courant en diminuant le paramètre global $P_{Courant}$ pour toutes les espèces⁵⁰ afin d'obtenir les évolutions de courant de la Figure 56.

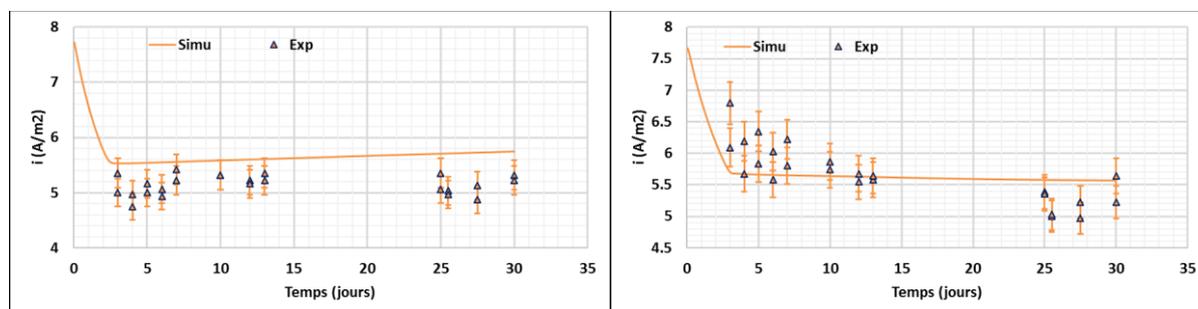


Figure 56 – [a] CB042 [b] CB035 [Cl^-] 500 mol/m³: Evolution de la densité de courant après ajustement de $P_{Courant}$

Il est également nécessaire de forcer la précipitation de la portlandite afin que la concentration en calcium converge. Pour cela, on augmente aussi légèrement l'indice de saturation de l'ettringite par rapport au modèle CB050. Enfin, le retard des chlorures dans le compartiment aval est réglé grâce à la quantité molaire de monosulfoaluminates⁵¹ (non représenté ici). Les courbes de concentrations en sulfates sont montrées Figure 57.

Notons que les courbes de diffusion des chlorures (Figure 58) sont déjà très représentatives avec les paramètres de transport et la molalité des monosulfoaluminates ajustés précédemment (et de valeurs très proches de celle du modèle CB050).

⁵⁰ On a ainsi un paramètre géométrique $G = 3,35 \cdot 10^{-3}$ pour le CB042 et G de $3,85 \cdot 10^{-3}$ pour le CB035 (au lieu de $4,38 \cdot 10^{-3}$ pour le CB050).

⁵¹ La molalité des monosulfoaluminates doit respecter les ordres de grandeur que l'on trouve sur ce type de matériau étudié (ayant un rapport E/C de 0.42 ou 0.35). Dans le code, la molalité des monosulfoaluminates dans le CB050 est plus faible que dans le CB042, elle-même plus faible que dans le CB035.

Pour terminer, une étude paramétrique⁵² a été menée sur ces deux pâtes de ciment. Pour le CB042, le facteur de formation des chlorures F_{Cl} peut varier de $3,15 \cdot 10^{-3}$ à $3,54 \cdot 10^{-3}$ et le coefficient de diffusion effectif des chlorures $D_{E,Cl}$, ainsi estimé, de $6,4 \cdot 10^{-12}$ et $7,2 \cdot 10^{-12}$ m²/s. Pour le CB035, F_{Cl} peut varier de $1,36 \cdot 10^{-3}$ à $1,46 \cdot 10^{-3}$ et $D_{E,Cl}$ de $2,77 \cdot 10^{-12}$ à $2,97 \cdot 10^{-12}$ m²/s.

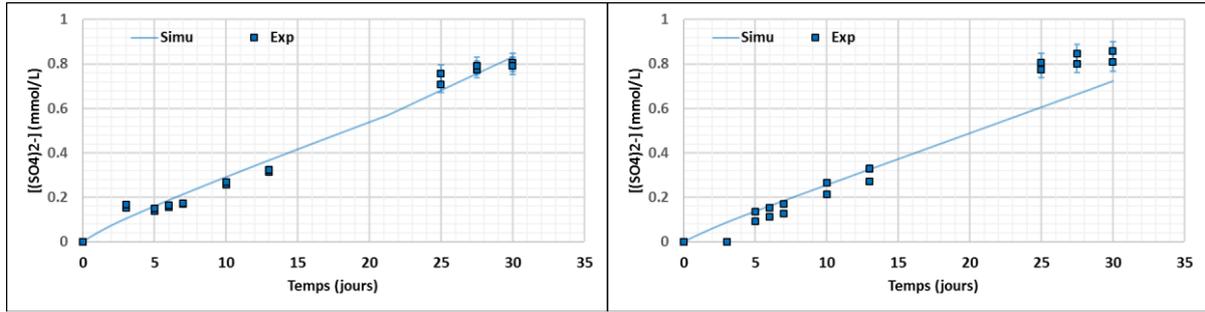


Figure 57 - [a] CB042 [b] CB035 [Cl⁻] 500 mol/m³: Evolution des concentrations en sulfate après ajustement de l'ettringite et des monosulfoaluminates

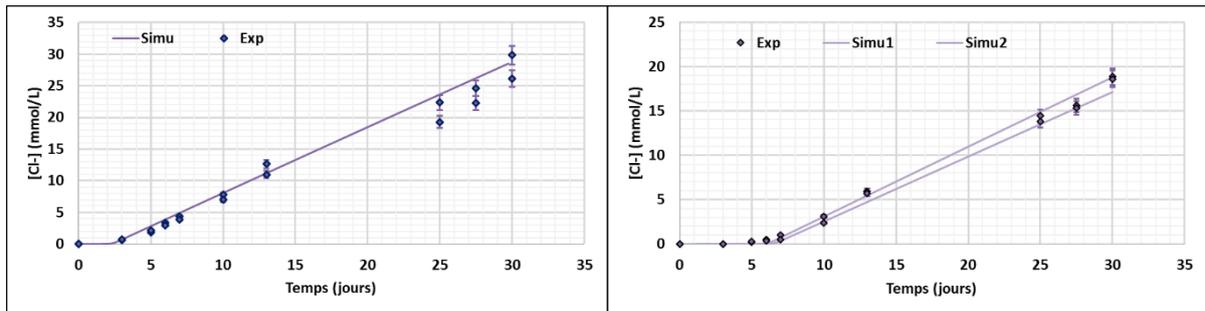


Figure 58 - [a] CB042 [b] CB035 [Cl⁻] 500 mol/m³: Etude paramétrique sur la courbe des chlorures

3.4.1.4 Conclusions des essais de diffusion sur pâte de ciment avec 500 mol/m³ de chlorures

Le Tableau 18 permet de résumer les résultats obtenus sur les trois essais de diffusion sur des pâtes de ciment CEM I Blanc avec 500 mol/m³ de chlorures et des rapports E/C différents. On constate qu'il est possible d'observer des différences de comportements diffusifs des chlorures au sein de ces matériaux qui pourtant ont une microstructure proche (les rapports E/C ne sont pas très éloignés les uns des autres et les coefficients de diffusion effectifs obtenus sont de même ordre de grandeur). Les coefficients obtenus par les simulations numériques $D_{E,Cl Phreeqc}$ sont dans la moyenne des valeurs expérimentales pour un CEM I de même rapport E/C figurant dans la littérature : entre 10^{-11} et 10^{-12} m²/s pour une pâte de ciment CEM I de E/C compris entre 0.35 et 0.5 [170]. Ces valeurs sont cohérentes avec celle calculées expérimentalement par mesure du flux⁵³ en utilisant l'équation analytique (§1.2.3.1.2) [78, 171] :

$$D_{E,Cl \text{ Expérimental}} = \frac{V_{Aval} dc}{S} \frac{RTL}{dt Fc_0 U} \left(1 - e^{-\frac{zFU}{RT}}\right). \quad [3.4-1]$$

Cependant, les incertitudes sur les $D_{E,Cl Phreeqc}$ obtenus avec le modèle numérique sont plus petites.

⁵² Comme pour le CB050, on fait varier $P_{[Cl]}$ et la quantité molaire des monosulfoaluminates tout en respectant les courbes de sulfates et de courant.

⁵³ Une méthode d'obtention du coefficient de diffusion très répandu dans la littérature, notamment en génie civil. Notons que les solutions amont et aval doivent être renouvelées régulièrement afin que les conditions aux limites restent constantes ($[Cl^-]$ 500 mmol/L en amont et $[Cl^-]$ 0 mmol/L en aval). Au vue des faibles évolutions des concentrations dans les solutions amont et en aval (environ 1%), on les considère négligeables.

E/C	0.50	0.42	0.35
$D_{E,Cl} PhreeqC$ ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	7.92-8.91	6.40-7.20	2.77-2.97
$D_{E,Cl} Experimental$ ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	6.6-8.1	4.7-5.1	2.3-2.7
$D_{L,Cl}$ ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)	2.032		
$F_{Cl} = \frac{D_{E,Cl}}{D_{L,Cl}}$ (10^{-3})	3.90-4.38	3.15-3.54	1.36-1.46

Tableau 18 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus avec PhreeqC sur pâtes de ciment CEM I Blanc avec 500 mol/m^3 de chlorures en amont

Le paramètre le plus significatif dans cette étude est le facteur de formation des chlorures $F_{Cl} = D_{E,Cl}/D_{L,Cl}$, qui représente de manière imagée le « chemin disponible » pour la diffusion des chlorures. Ce chemin tient compte, non seulement de la géométrie de la microstructure (porosité, tortuosité, constrictivité...), mais également des phénomènes microscopiques comme les effets de DCE.

Compte tenu de la forte concentration en chlorure utilisée (500 mol/m^3) pour les essais de migration, on peut considérer que les phénomènes microscopiques sont négligeables ($g_{Cl} = 1$). On peut alors supposer que la diffusion des chlorures dans ces trois pâtes de ciment est seulement ralentie par la géométrie de la microstructure des matériaux. On en déduit alors de F_{Cl} , le paramètre géométrique macroscopique (Tableau 19) :

$$G = F_{Cl}/\phi. \quad [3.4-2]$$

E/C	0.50	0.42	0.35
G (10^{-3})	4.1	3.3	1.4

Tableau 19 – Paramètre géométrique macroscopique G obtenu pour les trois pâtes de ciment CEM I Blanc étudiées

On obtient ainsi des résultats cohérents, tant sur les valeurs de coefficients de diffusion que sur les différences de comportements observés entre les trois matériaux cimentaires étudiés. En effet, lorsque le rapport E/C est grand (et que le volume de liquide dans le matériau est grand), le chemin disponible pour la diffusion des chlorures est grand. A l'inverse, il est plus petit pour un rapport E/C plus faible.

En gardant cette même calibration, cherchons maintenant à savoir si cette différence de comportement est toujours visible pour des concentrations plus faibles en traceurs sur les mêmes types de pâtes de ciment CEM I Blanc. Dans ce cas, les effets microscopiques (notamment l'influence de la DCE) devraient être perceptibles de façon plus importante.

3.4.2 MIGRATION AVEC TRACEUR FAIBLEMENT CONCENTRE A 50 MOL/M^3

Le but des essais suivants est de pouvoir valider notre modélisation numérique de la diffusion accélérée avec des concentrations en traceur plus faibles (50 mol/m^3 de chlorures en amont) que celles généralement utilisées en génie civil. Cette concentration est susceptible de faire apparaître des phénomènes supplémentaires visibles seulement aux petites échelles, en particulier l'influence de la DCE⁵⁴. Les essais de migration réalisés expérimentalement que nous allons simuler numériquement avec PhreeqC ont les caractéristiques suivantes (Tableau 21) :

- La température moyenne est de $25.4^\circ\text{C} (\pm 2.7^\circ\text{C})$;
- Les champs électriques appliqués sont de l'ordre de 35 V induisant des courants initiaux cette fois-ci très différents (Tableau 20). Cela permet ainsi d'observer visuellement les différences de flux ioniques suivant les types de matériaux.

⁵⁴ On rappelle que d'après [1.3-14], la longueur de Debye, qui représente l'influence de la DCE est inversement proportionnelle aux concentrations des traceurs. Pour de faibles concentrations, elle sera plus grande et la zone d'influence de la DCE également.

E/C	0.35	0.42	0.5
Courant Initial (mA)	20	40	80

Tableau 20 – Courant initial des essais de migration sur pâtes de ciment CEM I Blanc

On obtient les évolutions de courant très différentes, représentées en Figure 59. La première phase diffère fortement suivant le type de ciment : elle dépend de l'homogénéité entre la solution interstitielle et les solutions des bacs amont et aval de la cellule de migration⁵⁵. Ainsi, en appliquant la même tension aux bornes des matériaux, le courant diffère d'un cas à l'autre. Ce courant dépend notamment des paramètres géométriques de l'échantillon (porosité, tortuosité...) qui influent sur la mobilité des ions à l'intérieur des pores. Il est donc lié au rapport E/C du matériau. La diffusion du traceur est ainsi clairement plus rapide sur un ciment CEM I Blanc de rapport E/C plus grand (E/C 0.5) et plus faible pour le rapport E/C le plus faible (0.35).

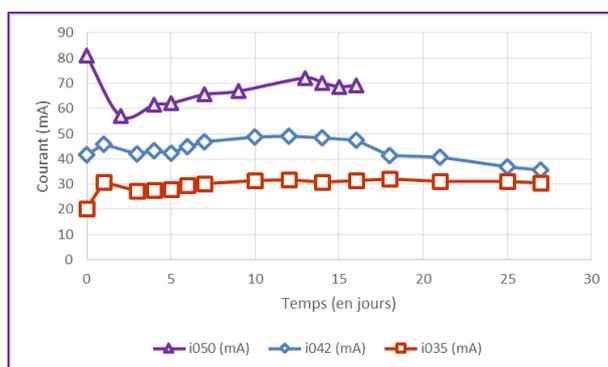


Figure 59 - Cas 50 mol/m^3 : Evolution du courant dans les trois pâtes de ciment CEM I Blanc testées (E/C 0.50, 0.42 et 0.35)

Les profils de diffusion des chlorures (Figure 60a) sont très différents suivant la pâte de ciment. On observe une diffusion plus rapide des chlorures sur une pâte de ciment de rapport E/C plus grand. Cette observation est en accord avec celle des courbes de courant mesuré. Enfin notons des tendances semblables pour l'évolution des concentrations en sulfates (Figure 60b) qui semblent lixivier le matériau avec la même cinétique.

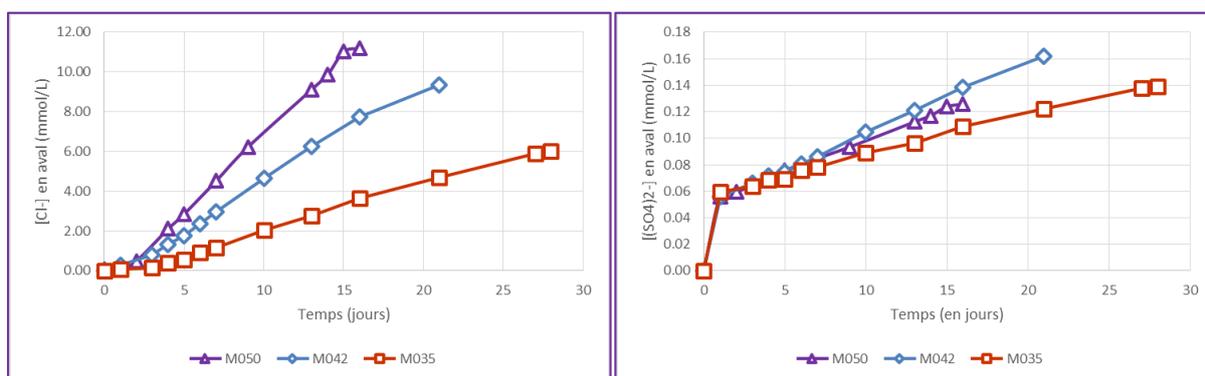


Figure 60 - Cas 50 mol/m^3 : Evolution de la concentration en chlorures et sulfates en aval dans les trois pâtes de ciment CEM I Blanc testées (E/C 0.50, 0.42 et 0.35)

⁵⁵ Une augmentation du courant au début signifie que le matériau est moins concentré en alcalins que les bacs de la cellule de migration : les ions migrent donc à l'intérieur et augmentent ainsi le courant qui traverse le matériau (et font donc baisser sa résistance électrique). Au contraire, une diminution du courant signifie une lixiviation du matériau au sein duquel les alcalins sont dans ce cas plus concentrés que dans les bacs de la cellule.

Conditions Initiales	Volume amont (L)	Volume aval (L)	Dimensions échantillon (mm) (Diam /Epaisseur)	Champ électriques (V/m)
Essai 050 1	2.04	1.07	63 x 9.4	36
Essai 050 2	1.89	1.02	63 x 9.5	37
Essai 042 1	1.95	1.05	63 x 12.0	27
Essai 042 2	1.99	1.07	63 x 12.0	27
Essai 035 1	1.95	1.05	63 x 12.4	26
Essai 035 2	1.86	0.90	63 x 12.8	27

Tableau 21 – Résumé des conditions initiales des différents essais de migration réalisés sur pâte de ciment CEM I Blanc avec 50 mol/m³ de chlorures en amont

3.4.2.1 Adaptation des modèles CB050, CB042 et CB035 pour 50 mol/m³ de chlorures

Nous proposons maintenant de simuler avec PhreeqC le comportement diffusif des chlorures sur ces mêmes pâtes de ciment par une étude numérique, mais avec des concentrations plus faibles (50 mol/m³ au lieu de 500 mol/m³). Nous allons réutiliser la même procédure d'ajustement des paramètres du modèle numérique que précédemment.

Les courbes de concentrations et de courant expérimentales ont une allure similaire (un régime instationnaire les premiers jours puis un régime permanent), à une exception près : on observe une légère augmentation du courant expérimental (Figure 61b) non négligeable pendant la seconde étape (correspondant au régime permanent) alors qu'il était constant sur les autres essais à 500 mol/m³. La concentration en sulfate étant très faible en aval, les incertitudes de mesures sont trop importantes pour être significatives. Elle n'est donc pas représentée.

On utilise les mêmes paramètres $P_{Courant}$ que pour les modèles numériques précédents (CB050, CB042 et CB035 pour 500 mol/m³). Les courbes de courant numériques respectent alors les ordres de grandeur (Figure 61a). On constate, en revanche, une trop forte augmentation de sulfates en utilisant les paramètres des modèles précédents (dans lequel la précipitation de l'ettringite avait été forcée). Cela pourrait s'expliquer par une concentration ionique en chlorure et sodium beaucoup plus forte dans le cas précédent et donc une force ionique beaucoup plus forte qui aurait alors provoqué une accélération de la dissolution de l'ettringite dans les modèles avec 500 mol/m³ de chlorures. L'indice de saturation de l'ettringite est donc remis à zéro, sans ajuster la molalité des phases sulfatées⁵⁶.

⁵⁶ L'échantillon ayant une épaisseur légèrement plus petite que dans l'essai à 500 mmol/L, la valeur de monosulfate aluminates est bien sûr adaptée en conséquence.

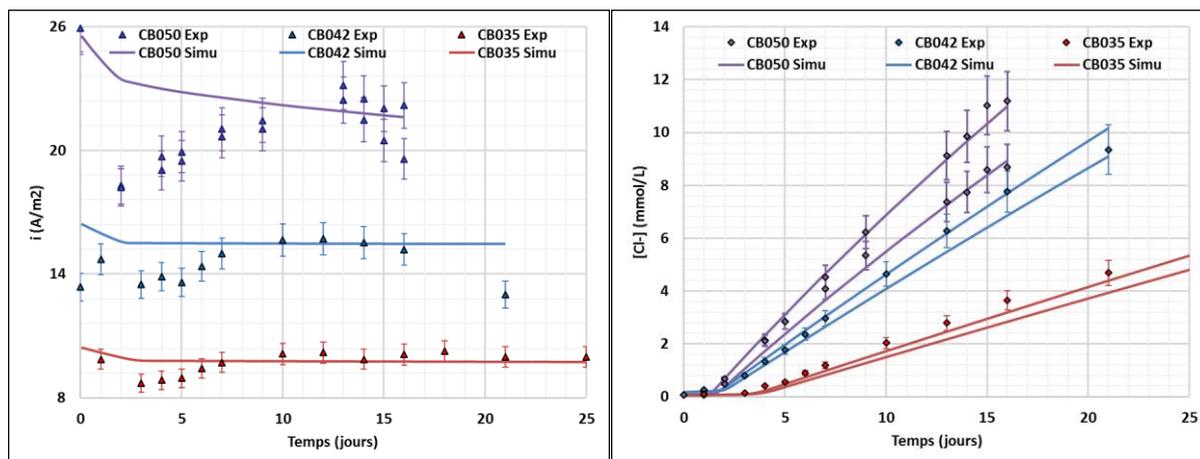


Figure 61 - CB $[Cl^-]$ 50 mol/m^3 : Evolution $[a]$ de la densité de courant et $[b]$ des concentrations en chlorures pour des concentrations en chlorures de 50 mol/m^3 en amont

Pour le CB050, il n'est pas nécessaire de modifier le paramètre $P_{[Cl]}$ afin d'ajuster la courbe de concentration en chlorures (Figure 61b). L'ion chlore semble avoir le même coefficient de diffusion effectif qu'il soit concentré à 50 mol/m^3 ou à 500 mol/m^3 en amont de la cellule de migration dans le cas du ciment de plus haut rapport E/C (CB050). Le paramètre des chlorures F_{Cl} pour la pâte CB050 peut alors varier⁵⁷ entre $4,38 \cdot 10^{-3}$ et $5,36 \cdot 10^{-3}$ et son coefficient de diffusion effectif associé entre $8,91 \cdot 10^{-12}$ et $10,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Le paramètre des chlorures F_{Cl} est légèrement réajusté pour les deux autres pâtes (CB042 et CB035) afin de mieux respecter les intervalles d'incertitudes de la courbe expérimentale. Il est alors compris entre $3,15 \cdot 10^{-3}$ et $3,74 \cdot 10^{-3}$ pour le CB042 ; et entre $0,97 \cdot 10^{-3}$ et $1,15 \cdot 10^{-3}$ pour le CB035. Le coefficient de diffusion du traceur $D_{E,Cl}$ varie entre $6,40 \cdot 10^{-12}$ et $7,60 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le CB042 et entre $1,98 \cdot 10^{-12}$ à $2,34 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le CB035. On remarque que les incertitudes sur ces deux valeurs semblent légèrement plus grandes que dans le cas à 500 mol/m^3 de chlorures.

3.4.2.2 Conclusions des essais de diffusion sur pâte de ciment avec 50 mol/m^3 de chlorures

Le Tableau 22 résume les résultats obtenus sur les trois essais avec 50 mol/m^3 de chlorures.

E/C	0.50	0.42	0.35
$D_{E,Cl} \text{ Phreeqc} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	8.91-10.9	6.40-7.60	1.98-2.34
$D_{E,Cl} \text{ Expérimental} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$ ⁵⁸	4.0-5.6	3.4-6.2	1.0-2.8
$D_{L,Cl} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	2.032		
$F_{Cl} = \frac{D_{E,Cl}}{D_{L,Cl}} (10^{-3})$	4.38-5.36	3.15-3.74	0.97-1.15

Tableau 22 - Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur pâtes de ciment CEMI Blanc avec 50 mol/m^3 de chlorures en amont

On peut tout d'abord conclure qu'il est possible d'observer des différences de comportement entre ces matériaux en ayant diminué la concentration en traceur en amont. Les incertitudes de mesures des coefficients de diffusion sont légèrement plus grandes que dans le cas précédent (500 mol/m^3 de chlorures), mais nous sommes toujours capables de conclure sur des comportements diffusifs différents pour les trois rapports E/C, bien que ces matériaux aient une microstructure (et une porosité) relativement proche (les rapports E/C des trois matériaux ne sont pas très éloignés les uns des autres). Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus en Tableau 22 restent très proches de ceux obtenus avec

⁵⁷ En effectuant la même étude paramétrique que précédemment pour 500 mmol/L de chlorures.

⁵⁸ Calculé à l'aide de l'expression [3.4-1].

500 mol/m³ (Tableau 18), et sont toujours dans les ordres de grandeur que l'on a pour une pâte de ciment CEM I de même rapport E/C dans la littérature [170].

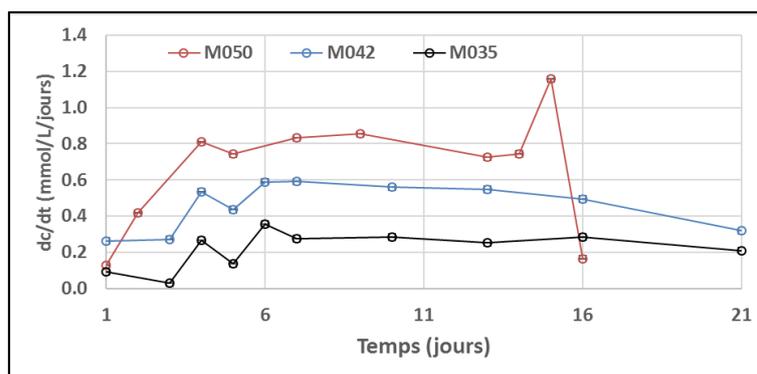


Figure 62 – Flux de chlorures dc/dt en aval au cours du temps lors des essais de migration sur pâtes de ciment CB050, CB042 et CB035 avec 50 mol/m³

Il est également possible de calculer des coefficients de diffusion expérimentalement par mesure du flux à l'aide de l'expression [3.4-1]. Il faut cependant noter que cette formule n'est valide que pour des conditions aux limites constantes ($[Cl^-]$ 50 mol/m³ en amont et $[Cl^-]$ 0 mol/m³ en aval) ce qui requiert de renouveler les solutions des compartiments amont et aval régulièrement. Or ce n'est pas le cas dans notre procédure : le flux de chlorures en aval ne sera donc constant que sur une très courte période⁵⁹ (Figure 62). On remarque que les valeurs $D_{E,Cl}^{Expérimental}$ calculées ne sont pas assez précises pour apercevoir une quelconque différence entre les trois pâtes. Il est donc nécessaire d'utiliser un modèle numérique (comme celui élaboré sur PhreeqC) dans notre cas si l'on souhaite utiliser des concentrations en traceur plus faible sans renouveler les solutions amont et aval.

Comparons maintenant les facteurs de formation des chlorures $F_{Cl} = D_{E,i}/D_{L,i}^{60}$ obtenus avec les deux concentrations différentes de chlorures en amont (Tableau 23). Une représentation plus visuelle des différents facteurs F_{Cl} (avec les incertitudes de mesures associées) est donnée en Figure 63. On peut constater que pour les pâtes de ciment CEM I Blanc ayant les volumes de phases liquides les plus grands (CB050 et CB042), les paramètres F_{Cl} semblent égaux quel que soit la concentration initiale en chlorures, compte tenu des incertitudes. On observe cependant une légère différence pour le CB035 qui ne semble pas due aux incertitudes de mesures. Pour cette pâte de ciment ayant une plus faible porosité, des phénomènes microscopiques semblent ainsi apparaître et ralentir la diffusion des chlorures : $g_{Cl,CB035} \leq 1$. Ces phénomènes pourraient être liés principalement à la double couche électrique (DCE) (§ 1.3.1.3). Pour les deux autres rapports E/C, compte tenu de la forte porosité associée, les effets de DCE semblent négligeables.

E/C	0.50		0.42		0.35	
$[Cl^-]$ (mol/m ³)	500	50	500	50	500	50
$F_{Cl} = \frac{D_{E,Cl}}{D_{L,Cl}} (10^{-3})$	3.90-4.38	4.38-5.36	3.15-3.54	3.15-3.74	1.36-1.46	0.97-1.15

Tableau 23 – Comparaison des facteurs de formation obtenus sur pâtes de ciment CEM I Blanc

⁵⁹ Les valeurs de flux utilisé pour le calcul sont ceux relevés sur cette courte période.

⁶⁰ Qui représente le chemin disponible à la diffusion de cet ion

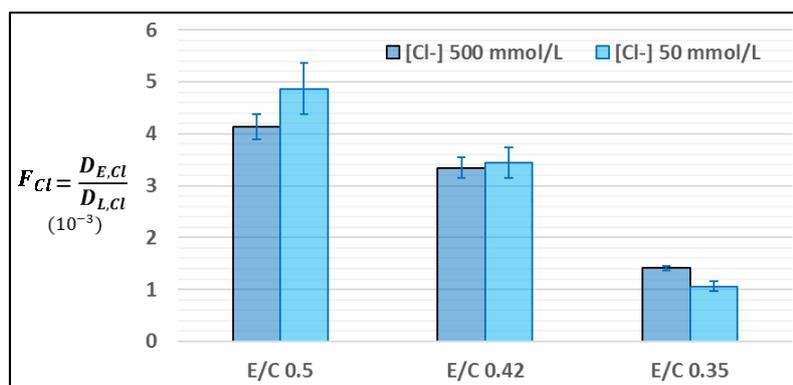


Figure 63 – Comparaison des facteurs de formation des chlorures en fonction des rapports E/C et de leur concentration en amont

En mesurant la distribution de la taille des pores par porosité au mercure dans les pâtes de ciment CEM I Blanc de rapport E/C 0.35 et 0.50, on observe clairement des pores de diamètres plus petits pour le rapport E/C le plus faible (Figure 64). Ceci peut expliquer des effets de DCE significatifs pour un rapport E/C de 0.35.

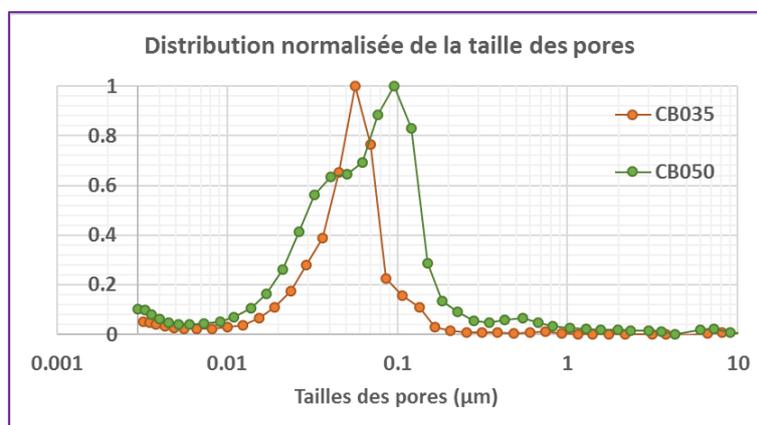


Figure 64 – Distribution normalisée de la taille des pores pour des pâtes de ciment CEMI Blanc de rapport E/C 0.35 et 0.50

Le facteur de formation F_{Cl} pour le CB050 reflète donc seulement la géométrie macroscopique de la pâte de ciment : $F_{Cl,CB050} = \Phi G_{CB050}$. Les chlorures diffusant à l'intérieur ont un comportement équivalent à une espèce neutre. Pour les CB042 et CB035, les essais avec des chlorures à 500 mol/m³ permettent également d'obtenir le comportement d'une espèce neutre et ainsi de quantifier l'influence de la géométrie de la microstructure (via G). On note cependant une différence de comportement pour le CB035 en fonction de la concentration en chlorures mise en amont qui nécessite des essais complémentaires. Ce n'est cependant pas l'objet de cette étude de calibration. Nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre 4.

Afin de valider définitivement notre modèle et de mieux quantifier les paramètres influençant la valeur du facteur de formation F_i , qui nous permettra de comparer les comportements diffusifs de différents traceurs, il est nécessaire de terminer cette étape de calibration par une étude de sensibilité.

3.5 ETUDE DE SENSIBILITE DU MODELE NUMERIQUE

Nous proposons maintenant de déterminer la sensibilité de notre modèle en fonction des paramètres important influençant sur le facteur de formation des chlorures $F_{Cl} = D_{E,Cl} / D_{L,Cl}$. Pour cela, il est nécessaire d'identifier les paramètres d'ajustement du code qui présentent des incertitudes de

détermination (notamment expérimentales) et d'observer les conséquences sur le résultat final. L'étude de sensibilité est réalisée sur le cas le plus représentatif pour la suite de nos travaux : la pâte de ciment CEM I Blanc de rapport E/C 0.50 (CB050) avec 50 mol/m^3 de chlorures en amont. Seuls les paramètres les plus influents ou comportant les plus grandes incertitudes expérimentales sont montrés dans cette section.

3.5.1.1 Influence de la porosité

Un des paramètres déterminant dans le processus de diffusion est la porosité du matériau. Elle est mesurée par porosité à l'eau, qui est une méthode simple et rapide à mettre en place, mais qui reste assez imprécise. Dans le code PhreeqC, elle détermine le volume de chaque sous-solution représentant la solution porale de l'échantillon (-water).

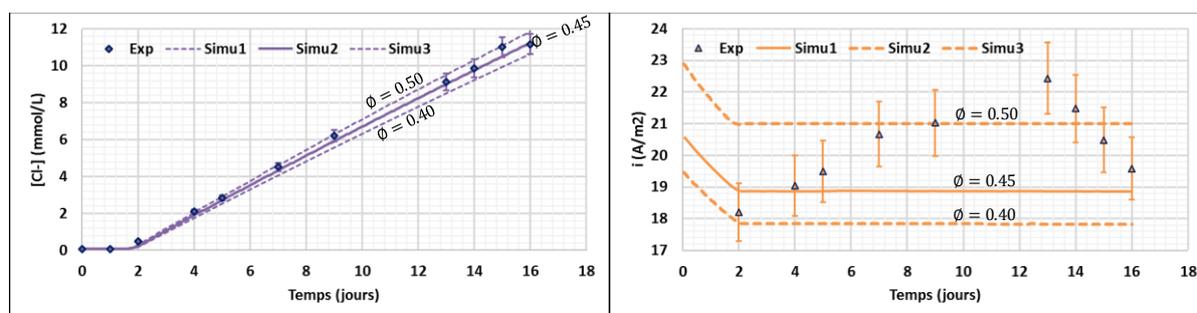


Figure 65 – Etude de sensibilité : variation de la porosité de 0.4 à 0.5

Dans la pâte de ciment CB050, la porosité mesurée à l'eau est de $0.45 (\pm 0.05)$. Faisons varier la porosité ϕ de 0.4 à 0.5 dans PhreeqC pour la simulation de l'électro-diffusion sur cette pâte et observons les résultats. On constate que cela a très peu d'influence sur les concentrations calculées des sulfates (non représentées ici). Cependant, les courbes de chlorures et de courant (Figure 65) varient sensiblement puisque la variation de la porosité ϕ influe sur la valeur de $F_{Cl} = \phi P_{Courant} P_{[Cl]}$.

Prenons comme porosité dans notre simulation PhreeqC la valeur $\phi = 0.5$ et essayons de réajuster la courbe des chlorures. La courbe numérique du courant (pour $\phi = 0.5$) est alors trop élevée : il est nécessaire de diminuer le paramètre global $P_{Courant}$ en conséquence. On retombe alors sur le comportement de départ (avec $\phi = 0.45$) pour les courbes de courant et de concentrations en chlorures. L'erreur de mesure faite sur la porosité peut donc être corrigée dans le paramètre $P_{Courant}$ et n'a pas de conséquence directe sur la valeur de F_{Cl} dans le code puisque le produit $\phi P_{Courant}$ reste constant. Notons que des études de sensibilité dans la littérature corroborent ces résultats [172].

3.5.1.2 Influence de la concentration de la solution porale en $[OH]^-$

Modifions maintenant la composition de la solution porale et plus particulièrement les concentrations des ions hydroxydes qui ont le plus d'influence sur la valeur du courant durant l'essai. Une certaine incertitude est en effet possible sur les valeurs des concentrations en alcalins qui ont été mesurées par mise en suspension (§2.1.6). Le pH a été mesuré à $13.3 (\pm 0.2)$ pour cette pâte de ciment. En faisant varier le pH de la solution interstitielle de 13.1 à 13.5, on obtient les courbes de concentration en chlorures et sulfates et de courant représentées sur la Figure 66. On observe, cette fois-ci, des changements beaucoup plus importants qu'en faisant varier la porosité du matériau.

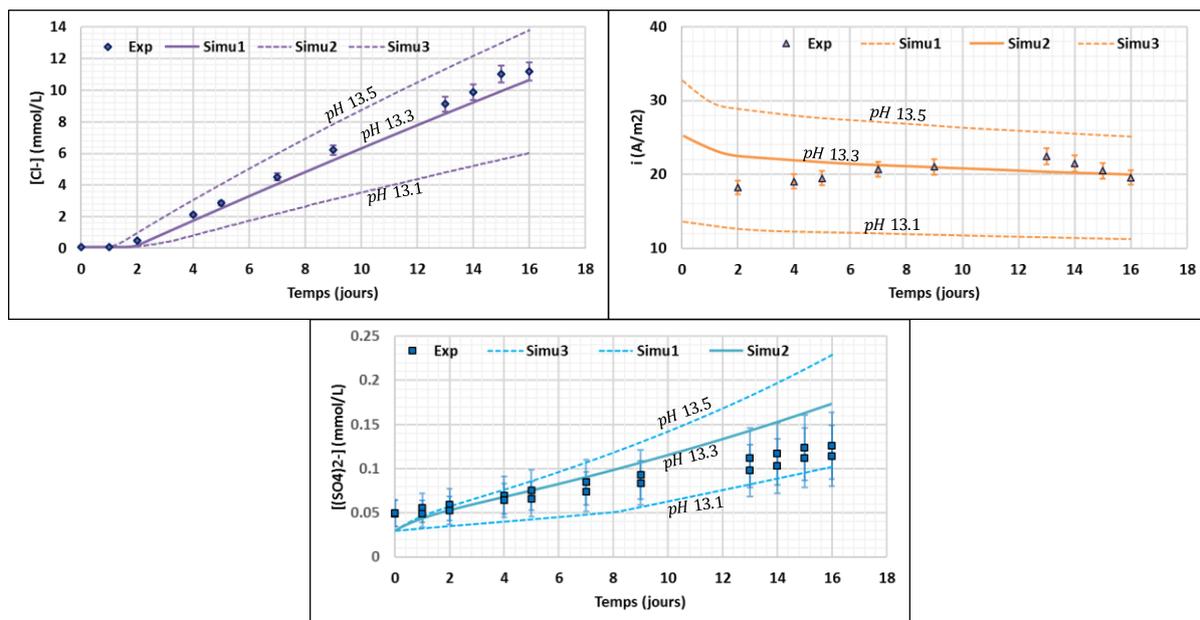


Figure 66 - Etude de sensibilité : variation du pH de la solution porale de 13.1 à 13.5

Si nous prenons la solution porale à pH 13.5, il est possible de diminuer le paramètre global $P_{Courant}$ afin de réajuster la courbe de chlorures comme dans le cas initial (pH 13.3). Dans ce cas, les courbes de courant et de sulfates ne se superposent pas mais peuvent être considérées comme correctes puisqu'elles sont encore dans les marges d'incertitudes (Figure 67). Le facteur de formation des chlorures F_{Cl} passerait alors de $4,38.10^{-3}$ à $3,15.10^{-3}$, soit une incertitude supplémentaire d'environ 13% qui n'est pas négligeable⁶¹.

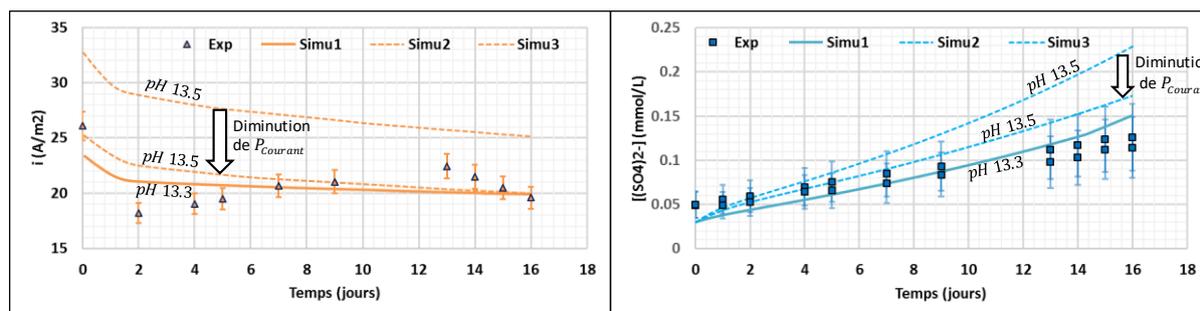


Figure 67 - Etude de sensibilité (pH) : Réajustement des courbes en diminuant $P_{Courant}$

Cependant, grâce à l'essai de lixiviation qui a été réalisé sur ce même type de matériau, il est possible de vérifier la cohérence de cette nouvelle solution porale de pH 13,5 (Figure 68). En remplaçant la nouvelle solution dans le modèle numérique de l'essai de lixiviation, on s'aperçoit que les courbes de concentration en alcalins n'évoluent pas tout à fait de la même manière : les concentrations atteignent une valeur finale beaucoup plus rapidement, et cette valeur finale est plus basse que celle obtenue expérimentalement.

Ainsi, on remarque que le couplage des simulations numériques de l'essai de migration et de la lixiviation augmente la robustesse du modèle numérique dans la mesure où il est possible de « croiser » les résultats pour affiner le choix des paramètres ajustables du modèle dans PhreeqC.

⁶¹ Le coefficient de diffusion des chlorures passe de $8,91.10^{-12}$ à $7,65.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

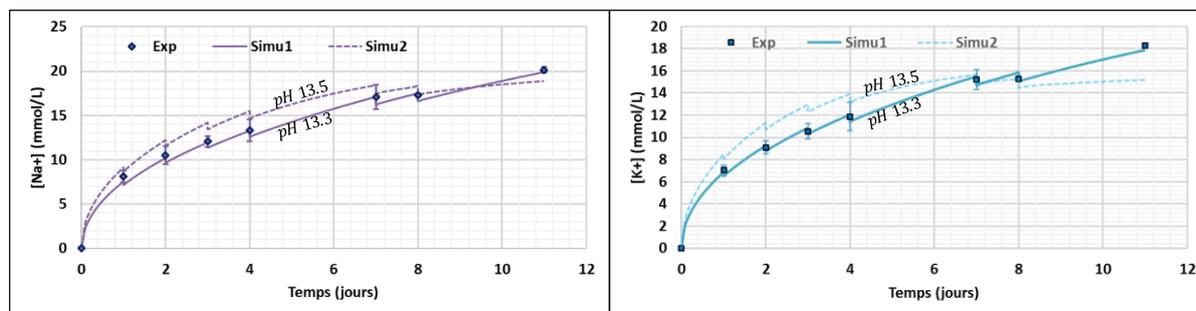


Figure 68 - Etude de sensibilité (pH): vérification avec l'essai de lixiviation

3.5.1.3 Influence du retard du traceur

Dans le cas des chlorures, le retard observé en aval ne dépend pas que de la géométrie du matériau (comme ce sera le cas pour le césium ou le lithium) mais également des réactions chimiques avec la matrice cimentaire. Le modèle numérique élaboré prend en compte les réactions des chlorures avec le matériau à travers les valeurs renseignées pour les sels de Friedel et Kuzel dans les solutions solides et pour les monosulfoaluminates dans la phase solide. La solution solide est un paramètre fixe dans notre modèle et la quantité molaire en sels de Friedel et Kuzel est supposée nulle au début de l'essai⁶². Le seul paramètre ajustable afin de faire varier le retard du traceur est la molalité initiale en monosulfoaluminates (AFm). Cette valeur détermine le changement de tendance au début de chaque essai pour les courbes de courant et de concentration en chlorures. Dans l'exemple de la Figure 69, on se propose de faire varier la molalité en AFm de 3 à 13 mmol. Il est cependant nécessaire de rester cohérent avec les points de mesure de la courbe de chlorures au début de l'essai (en prenant en compte les incertitudes expérimentales). En effet, le taux de monosulfoaluminates détermine le moment où la concentration en chlorures en aval n'est plus nulle (à environ 1 jour et demi d'essai dans l'exemple de la Figure 69. Grâce à cette information complémentaire, l'incertitude sur la quantité molaire des AFm diminue drastiquement de 8 à 9 mmol pour rester cohérent avec la courbe de concentration des chlorures.

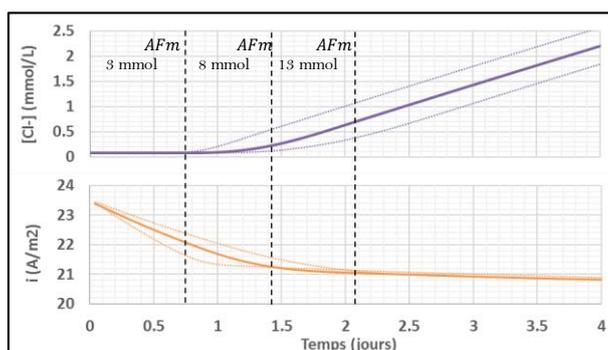


Figure 69 - Etude de sensibilité (AFm): variation de la molalité initiale en AFm de 3 à 13 mmol

La concentration en AFm est donc ajustable grâce à deux informations : le courant et la concentration en chlorure. Sa précision dépend principalement de la fréquence des mesures au début de l'essai (qui permettront d'observer plus ou moins clairement le changement de tendance des courbes de courant et de concentrations) et du nombre de points de mesure sur la courbe de chlorures (et de leur incertitudes associées).

3.5.1.4 Influence du nombre de points de mesure

Dans le cas où la concentration en traceur est importante (500 mol/m^3), on atteint un régime permanent très rapidement et le coefficient de diffusion effectif est obtenu à partir du comportement en régime stationnaire. On peut cependant se demander si les résultats obtenus avec une concentration plus faible (à 50 mol/m^3) sont fiables et si le nombre de prélèvements effectué (ou points de mesure) est suffisant

⁶² Car la concentration en chlorures dans la solution porale est très faible (inférieure à 0.1 mmol/L).

pour pouvoir simuler correctement la courbe de concentration en chlorures de telle sorte que les bornes incluent tous les points de mesures.

La Figure 70 montre un exemple d'étude de sensibilité qui a été menée sur l'essai CB050 avec 50 mol/m^3 de chlorures. Sur cette figure, l'histogramme représente l'incertitude obtenue sur le facteur de formation des chlorures $F_{Cl} = D_{E,Cl}/D_{L,i}$ en fonction du nombre de points de mesure expérimentaux qu'on utilise afin de caler le modèle numérique sur les résultats expérimentaux (on a également superposé la courbe expérimentale de concentration en chlorure sur cette figure pour rappel). Les variables d'ajustement dans cette étude sont :

- La quantité molaire de monosulfoaluminates qui influence le retard des chlorures en aval ;
- Le paramètre propre aux chlorures $P_{[Cl]}$ qui influence la pente de la courbe de concentration des chlorures en régime permanent.

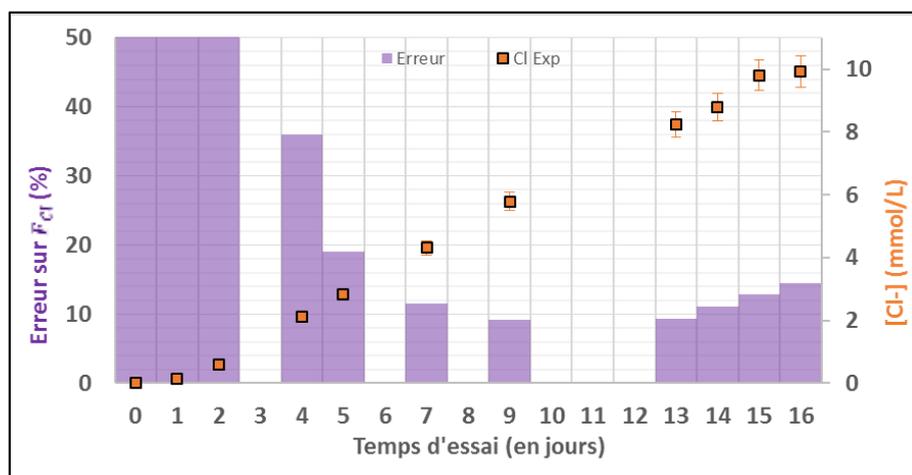


Figure 70 – CB050 $[Cl^-]$ 50 mol/m^3 : Etude de sensibilité du modèle numérique

On peut observer que l'incertitude reste très élevée lorsque la simulation est calée seulement grâce aux premiers prélèvements. Il est nécessaire d'avoir au moins six points de mesure, après que les chlorures soient apparus dans le compartiment aval de la cellule de migration pour obtenir la plus faible incertitude. On note aussi que cette incertitude augmente légèrement après un certain temps d'essai, alors qu'il y a plus de points de mesure disponibles (donc plus d'information). Cela pourrait s'expliquer par un temps d'essai trop long qui pourrait engendrer de la carbonatation, un écart de température plus important ou une faible dégradation du matériau causée par le champ électrique.

On estime ainsi l'incertitude minimale sur le facteur de formation des chlorures à environ 10%.

3.6 CONCLUSIONS

Un modèle numérique sur le logiciel PhreeqC a été élaboré permettant de simuler des essais de migration sur des matériaux cimentaires. Ce modèle permet de simuler les phénomènes de transports et les interactions qui ont lieu durant les essais de migration. Cela a été possible grâce à une collaboration avec un des développeurs de PhreeqC (T. Appelo), qui a permis d'inclure l'application d'un champ électrique dans le code du logiciel pour simuler les essais de migration.

Les modèles numériques de migration, de lixiviation et d'immersion possèdent une base physico-chimique commune prenant en compte les phases cimentaires (non présentes initialement dans PhreeqC), en particulier les plus réactives avec les chlorures (monosulfoaluminates et sels de Friedel et Kuzel) qui permettent de simuler le retard des chlorures en aval de la cellule de migration. Notons que l'influence de la force ionique sur le coefficient de diffusion des espèces ioniques est également intégrée dans le logiciel.

La modélisation numérique effectuée, une fois calibrée, a permis de comparer de manière précise le comportement diffusif des chlorures dans des pâtes de ciment CEM I Blanc de rapport E/C différents, à l'aide d'un paramètre unique : le facteur de formation F_{Cl} . Il représente de manière imagée le chemin disponible à la diffusion des chlorures. Il inclue la géométrie complexe de la microstructure et les effets physico-chimiques pouvant avoir lieu aux petites échelles (DCE notamment). Nous avons ainsi pu observer une différence de comportement entre les pâtes de ciment de différentes compositions, en diminuant la concentration en traceur et en appliquant un champ électrique extérieur raisonnable.

Une étude de sensibilité a également mis en évidence un faible jeu de paramètres dans le modèle numérique : la molalité des monosulfoaluminates qui permet de caler le retard des chlorures (paramètre absent dans le cas du césium ou du lithium), un paramètre $P_{Courant}$ qui permet d'ajuster la courbe de courant et le paramètre des chlorures $P_{[Cl]}$ qui permet d'ajuster le flux de traceurs en aval. Le nombre d'informations disponibles, complétées entre elles, qui permettent d'ajuster le modèle numérique (concentrations du traceur et des sulfates déterminés avec précision par chromatographie, courbe de courant, pH des solutions et composition de la solution porale) couplé à l'essai de lixiviation, augmente la robustesse du modèle.

Des allers-retours successifs entre les expériences et les simulations permettent ainsi d'affiner la modélisation de la physico-chimie (réactions chimiques complexes entre les différents constituants dans la pâte de ciment ou le béton) à l'aide de PhreeqC. Cela nous permet de disposer d'un outil plus réaliste et plus fiable que la détermination expérimentale du coefficient de diffusion par mesure de flux, pour les essais de migration et de lixiviation notamment.

Le dernier chapitre de cette thèse consiste à simuler les résultats expérimentaux obtenus sur les matériaux à base de CEM V à l'aide du modèle numérique mis au point et calibré dans ce chapitre sur les pâtes de ciment CEM I Blanc. Le comportement diffusif des différents traceurs sera comparé à l'aide du facteur de formation F_i sur des pâtes de ciment à différents états de dégradation (sain, partiellement lixivié et lixivié) puis sur du béton.

ETUDE COMPARATIVE DE LA DIFFUSIVITE DE DIFFERENTS TRACEURS

Après avoir élaboré une procédure expérimentale permettant d'observer le comportement diffusif de différents traceurs ioniques suivant leur charge, un modèle numérique macroscopique capable de simuler les différents essais a été créé à l'aide du logiciel de transport réactif PhreeqC. Ce modèle a été validé sur un ciment de type CEM I très utilisé en génie civil, grâce à des essais de diffusion accélérée et de lixiviation. Nous proposons maintenant, dans ce chapitre, de l'utiliser pour simuler des essais de diffusion, d'abord sur pâte de ciment CEM V puis sur béton CEM V, dont la composition est à l'étude par l'Andra dans le cadre du projet Cigéo. Ces matériaux, dont le ciment est de composition plus complexe, ont une microstructure plus fine que ceux étudiés précédemment à base de CEM I. On peut en effet observer sur la Figure 71, par porosité mercure, des tailles de pores plus petites pour une pâte de ciment CEM V (comparée à une pâte de ciment CEM I blanc E/C 0.35) et la présence de pores de taille nanométrique pour une porosité mesurée à l'eau pourtant plus importante ($\phi_{CEMV} = 0.39$ et $\phi_{CEMI} = 0.36$).

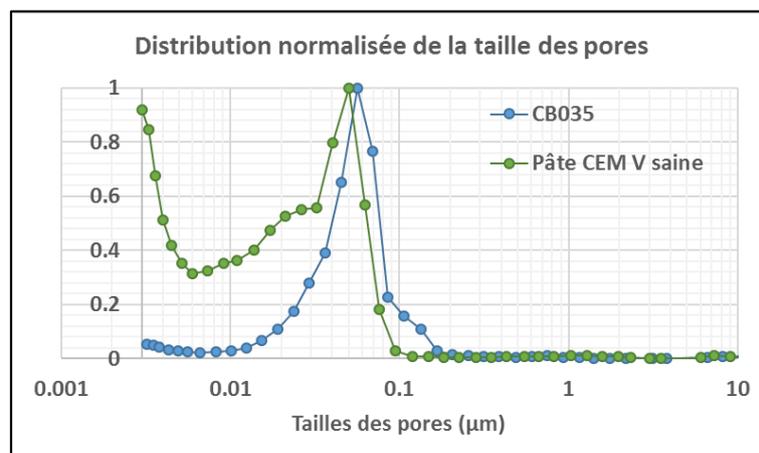


Figure 71 – Distribution de la taille des pores de pâtes de ciment CEM V saine et CEM I Blanc par porosité au mercure

Notons que les pores de tailles nanométriques vont être grandement influencées par la Double Couche Electrique, de même ordre de grandeur⁶³.

Les essais de diffusion sont réalisés avec des traceurs de charges différentes (Cs^+ , Li^+ et Cl^-) ainsi qu'avec de l'eau lourde (D_2O) afin d'avoir une base de comparaison pour une espèce neutre. Des pâtes de ciment CEM V à différents états de dégradation seront étudiées. Cela permettra de simuler le matériau cimentaire se lixiviant au contact de l'eau provenant de la roche argileuse. Dans la suite de l'étude, on caractérise leur état de la façon suivante (Figure 72) :

- Etat sain pH 13.35 (Stage I⁶⁴) : après un an de cure, le matériau est mûr. La solution porale est riche en alcalins ;
- Etat partiellement lixivié pH 12.9 (Stage I-II) : après un an de cure, le matériau a été lixivié dans de l'eau pure pendant un an. La solution porale est alors appauvrie en alcalins ;
- Etat lixivié pH 12.5 (Stage II) : après un an de cure, le matériau est mis dans une solution de chaux à pH 12.5 pendant un an. La solution porale est riche en calcium et la porosité du matériau n'est pas modifiée par rapport à l'état sain.

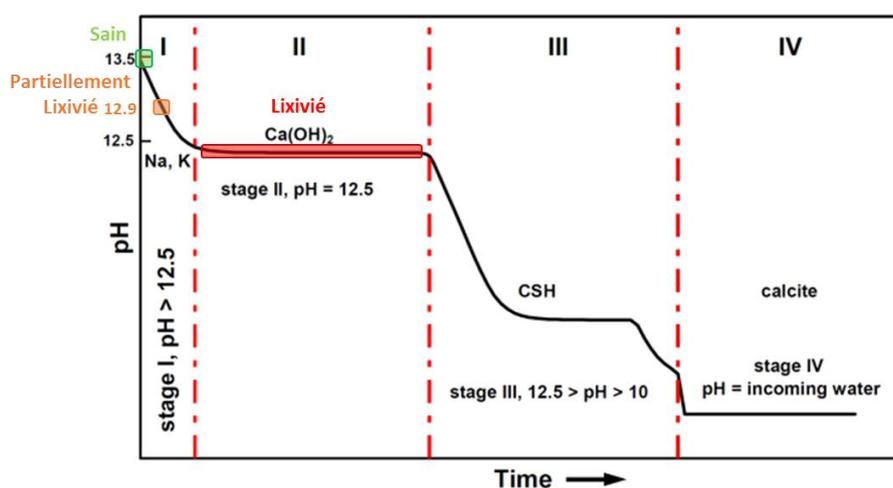


Figure 72 – Dénomination européenne des différents états de dégradation (Andra)

Chaque type de pâte est d'abord conservé pendant un an dans une solution de cure afin que le matériau étudié à l'état sain, ou lixivié par la suite, soit bien mûr. On souhaite, pour simplifier l'étude, comparer des matériaux ayant la même microstructure (même porosité, même distribution de tailles des pores). Dans cette optique, le pH des solutions porales dans les cas lixiviés reste au-dessus de 12,5.

La dernière partie de ce chapitre propose d'observer, dans un béton CEM V sain, la diffusion de deux espèces différemment chargées, mais ayant des coefficients de diffusion similaires en milieu infini (Cs^+ et Cl^-). Les deux types d'essais présentés sont réalisés dans des conditions expérimentales différentes : des essais de migrations dans un béton sain et des essais d'immersion dans une solution plus acide que la solution porale du béton.

Comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre 3, les essais présentés dans ce chapitre ont seulement été réalisés en double⁶⁵. Les incertitudes de mesure comprennent :

⁶³ Pour les valeurs de concentrations en alcalins mesurées dans la solution porale, la longueur de Debye l_D dans les pâtes de ciment peut être estimée (grâce à l'expression [1.3-14]) à environ $l_D = 0,7$ nm. En d'autres termes, la couche diffuse, qui s'étend entre 3 et 4 fois la longueur de Debye [77], s'étend à environ 2 nm.

⁶⁴ Dénomination européenne (cf. Figure 72). Stage I : Etat sain. Stage II : Etat lixivié. Stage III et IV : Dégradation de la microstructure.

⁶⁵ A cause de contraintes de temps et de matériel. Cela ne permet pas d'obtenir une moyenne statistique des différents essais mais de pouvoir vérifier un dysfonctionnement possible ou une fuite présente grâce à un deuxième essai.

- La préparation de la solution mère (à 5% près) ;
- L'erreur de la courbe de calibration (de 1 à 6 % suivant l'ion et la concentration mesurée) ;
- L'erreur de répétabilité de la machine précise à environ 0,9 à 3,9% près suivant l'ion et la dilution effectuée par la chromatographie.

Afin de comparer le comportement diffusif de différentes espèces, nous avons fait le choix dans ces travaux d'utiliser un paramètre unique : le facteur de formation de l'espèce i , noté $F_i = D_{E,i}/D_{L,i}$. Il permet de lier le coefficient de diffusion effectif $D_{E,i}$ d'une espèce ionique dans le matériau étudié au coefficient de diffusion de cette même espèce dans l'eau libre $D_{L,i}$. Sous PhreeqC, on obtient numériquement la valeur du facteur de formation de l'espèce i (Figure 45) à l'aide de la courbe de courant et de la courbe de concentration de l'espèce i , en renseignant la porosité \emptyset (mesurée à l'eau §2.1.5) :

$$F_i = \phi P_{Courant} P_{[i]}. \quad [3.6-1]$$

Dans la modélisation choisie dans ces travaux, le facteur F_i est défini comme le couplage des phénomènes macroscopiques et microscopiques :

$$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}} = \phi G g_i. \quad [3.6-2]$$

Le paramètre géométrique G représente la géométrie de la microstructure du matériau (tortuosité, constrictivité...) et g_i des phénomènes microscopiques affectant l'espèce i (comme les effets de double couche électrique). Dans le cas d'espèces neutres, on peut considérer les phénomènes microscopiques (dont la DCE) négligeables et considérer que l'on a $g_{Neutre} = 1$, ou de façon équivalente :

$$F_{Neutre} = \phi G. \quad [3.6-3]$$

Ainsi, grâce au facteur de formation d'une espèce i , obtenu numériquement sur un matériau donné, corrélés aux résultats de diffusion d'une espèce neutre dans ce même matériau (qui permettent de déterminer G), il sera possible de déterminer le paramètre g_i qui représente l'influence des phénomènes physico-chimiques aux petites échelles (notamment la DCE).

4.1 DIFFUSION IONIQUE DANS UNE PATE DE CIMENT CEM V

Le modèle numérique macroscopique créé est commun à toutes les pâtes de ciment CEM V. Il est similaire à celui développé pour les pâtes de ciment CEM I Blanc (§3.4), seule la composition de la solution porale et la porosité \emptyset changent. Les concentrations en traceur en amont ont été optimisées (grâce à l'étude de calibration (§3.4)) et diminuées à 50 mol/m³. C'est la concentration qui sera utilisée par défaut dans ce chapitre (sauf mention contraire).

Différentes étapes importantes permettent de déterminer le facteur de formation $F_i = \phi P_{Courant} P_{[i]}$ afin de comparer le comportement des différents traceurs entre eux. La procédure utilisée est la suivante :

- Les concentrations des espèces présentes dans la solution porale sont mesurées par mise en suspension (§2.1.6) et la porosité \emptyset est mesurée à l'eau (§2.1.5). Ces données expérimentales sont rentrées dans le logiciel PhreeqC et seront prises en compte dans les simulations numériques.
- La mise en commun de toutes les courbes de courant (somme des flux ioniques) des essais de migration, pour un état de dégradation donné, permet de définir le paramètre global $P_{Courant}$ de la pâte de ciment. Ce dernier caractérise principalement la conductance du matériau à travers la géométrie de la microstructure (tortuosité, constrictivité...).
- Les simulations numériques de diffusion des chlorures permettent, à un état de dégradation donné, de déterminer la molalité des monosulfoaluminates en calant les courbes de concentrations en chlorures et en sulfates obtenues numériquement sur les résultats

expérimentaux. Le taux de monosulfoaluminates est le paramètre ajustable le plus influant sur le retard des chlorures en aval.

- Une fois les paramètres \emptyset et $P_{Courant}$ renseignés dans le modèle numérique, le paramètre de chaque traceur $P_{[i]}$ est ajusté sur la courbe de concentration en traceur obtenue numériquement sur la courbe expérimentale.

4.1.1 DIFFUSION DANS UNE PATE DE CIMENT A L'ETAT SAIN

Après un an de cure, les premiers essais de migration ont été réalisés sur une pâte de ciment à l'état sain avec des ions chlorures et césium. La composition de la solution porale est, dans ce cas, riche en alcalins (Na⁺ et K⁺) (Tableau 24).

Ions	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	pH
(mol/m ³)	5.3	4.2	94.8	264.8	0.1	13.35

Tableau 24 – Composition de la solution porale de la pâte de ciment CEMV à l'état sain

La mesure à l'eau de la porosité de la pâte de ciment à l'état sain donne la valeur $\emptyset = 0.38$.

4.1.1.1 Essai de migration avec des chlorures et du césium

Les courbes de courant des essais de migrations réalisés avec du césium et des chlorures permettent de déterminer le paramètre $P_{Courant}$ de la pâte à l'état sain. On montre pour exemple sur la Figure 73a la courbe de courant de l'essai de migration avec le césium qui respecte les ordres de grandeur.

Pour les simulations avec le césium, on fait l'hypothèse que l'adsorption du césium à la surface des gels de CSH est négligeable. En effet, comme le matériau est à l'état sain, le ratio C/S des gels est très grand [173]. La courbe de concentration du traceur est donc réajustée à l'aide du paramètre $P_{[CS]}$ (Figure 73b). On note une concentration en calcium difficile à mesurer, ce qui est peut-être dû à une carbonatation rapide du calcium dans la cellule et dans les prélèvements avant leur analyse par chromatographie. Ces résultats permettent de déterminer le coefficient de diffusion du césium $D_{E,CS}$ qui est compris entre $4,47.10^{-13}$ et $5,37.10^{-13}$ m²/s. Son facteur de formation F_{CS} varie entre $5,65.10^{-4}$ et $6,77.10^{-4}$.

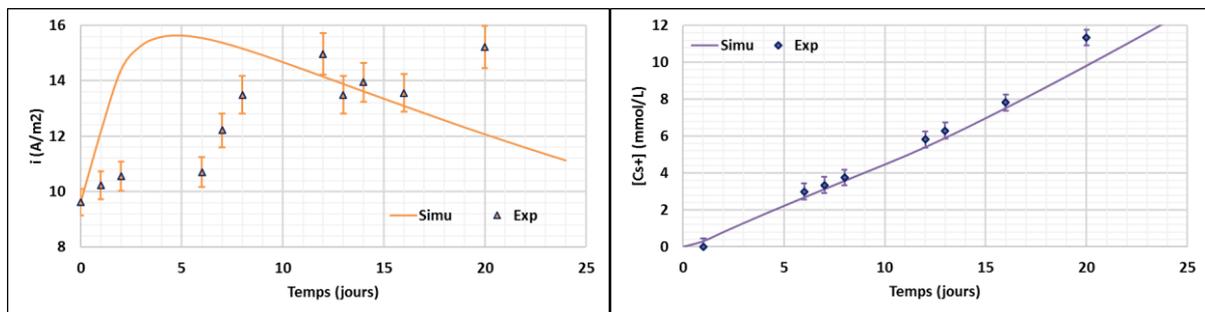
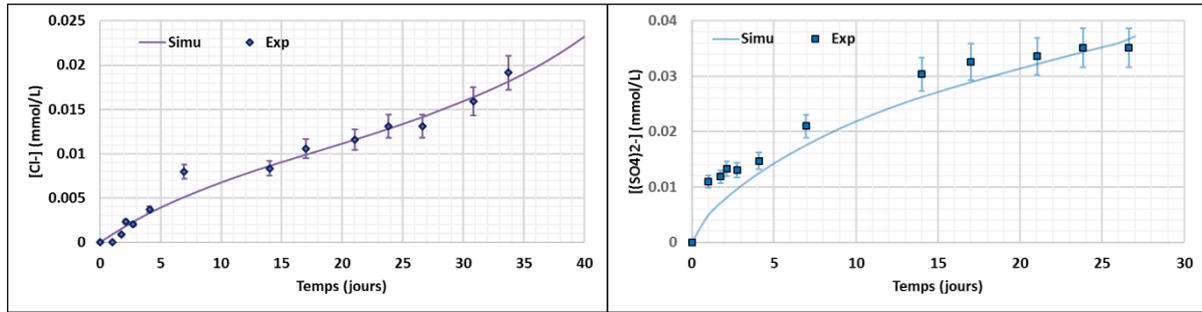


Figure 73 - Pâte CEMV sain [Cs⁺] : Evolution [a] de la densité de courant et [b] de la concentration en césium

On observe les tendances montrées sur la Figure 74 pour les concentrations de chlorures et sulfates en aval de la cellule, en ajustant le paramètre des chlorures $P_{[Cl]}$. Le modèle numérique respecte l'allure des courbes expérimentales (en particulier l'augmentation brusque de chlorures et sulfates vers 28 jours) et permet une grande précision dans l'obtention du coefficient de diffusion $D_{E,Cl}$. On trouve pour ce dernier des valeurs comprises entre $2,88.10^{-13}$ et $3,40.10^{-13}$ m²/s. Le facteur de formation des chlorures F_{Cl} varie alors entre $1,33.10^{-4}$ et $1,57.10^{-4}$, ce qui est environ dix fois plus faible que sur une pâte de ciment CEM I de rapport E/C équivalent (E/C 0.4). Ces résultats sont cohérents compte tenu de la grande complexité du matériau CEM V étudié dans ce chapitre.


 Figure 74 - Pâte CEMV sain $[Cl^-]$: Evolution des concentrations en $[a]$ chlorures et $[b]$ sulfates

4.1.1.2 Essai de diffusion naturelle de D_2O

Afin d'avoir une base de comparaison entre les espèces ioniques étudiées (et ainsi pouvoir obtenir le paramètre géométrique macroscopique G), nous proposons d'étudier le comportement diffusif d'une espèce neutre, l'eau deutérée (D_2O), dont la diffusion est, a priori, seulement ralentie par la microstructure du matériau. Cette espèce neutre (non chargée électriquement) ne subit pas les effets de la DCE aux toutes petites échelles.

Un essai de diffusion naturelle a été effectué avec du D_2O sur un échantillon de pâte de ciment CEM V. Cet essai utilise les mêmes cellules de diffusion que pour les essais de migration à la différence qu'aucun champ électrique n'est appliqué aux bornes du matériau. L'anode et la cathode ont été retirées des cellules. Les concentrations dans les compartiments amont et aval sont données dans le Tableau 25.

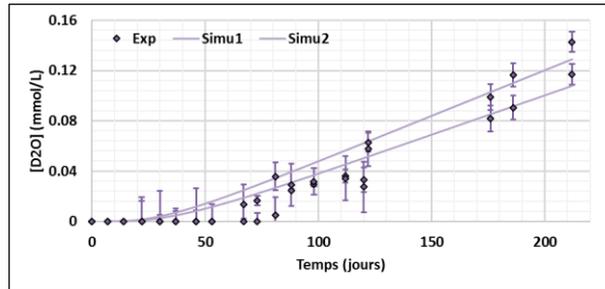
Ions	Volume (L)	D_2O (mol/m^3)	Na^+ (mol/m^3)	K^+ (mol/m^3)
Amont essai 1	1.75	22.0	66.0	151.4
Amont essai 2	1.84	22.0	63.0	145.0
Aval essai 1	0.87	0	59.9	137.7
Aval essai 2	0.82	0	64.1	147.5

 Tableau 25 – Diffusion D_2O : Concentrations des espèces dans les compartiments amont et aval de la cellule de diffusion

L'échantillon de pâte de ciment étudié expérimentalement a une épaisseur de 5 mm (au lieu de 10 mm pour les traceurs chargés), afin de réduire la durée de l'essai. Les prélèvements en amont et aval sont transmis pour analyse au laboratoire du BRGM. Les simulations numériques Phreeqc des essais de diffusion avec l'eau deutérée⁶⁶ utilisent les mêmes paramètres \emptyset et $P_{Courant}$ que ceux utilisés pour les espèces ioniques Cl^- , Cs^+ et Li^+ dans les essais de migration sur cette même pâte (§4.1.1.1). Les réactions chimiques avec le D_2O sont négligées et aucun champ électrique extérieur n'est appliqué aux bornes du matériau. La courbe de concentration en eau deutérée est seulement ajustée en modifiant son paramètre de calage spécifique $P_{[D_2O]}$ (Figure 75) ce qui permet d'obtenir une grande précision dans l'ajustement du modèle numérique à la courbe de concentration expérimentale.

En tenant compte (de façon systématique maintenant) des incertitudes expérimentales, le facteur de formation du deutérium F_{D_2O} obtenu est compris entre $2,62 \cdot 10^{-4}$ et $2,83 \cdot 10^{-4}$ et son coefficient de diffusion associé D_{E,D_2O} entre $6,13 \cdot 10^{-13}$ et $6,62 \cdot 10^{-13} m^2/s$.

⁶⁶ L'eau deutérée (D_2O) est représentée par un ion quelconque (le lithium par exemple) dont le coefficient de diffusion dans l'eau libre est celui de l'eau deutérée ($2,34 \cdot 10^{-9} m^2/s$ à $25^\circ C$ [190]).


 Figure 75 - Pâte CEMV saine $[D_2O]$ 25 mol/m³ : Evolution de la concentration en D₂O en aval

4.1.1.1 Conclusion sur les essais de diffusion sur pâte de ciment saine

Les résultats obtenus sur pâte de ciment à l'état sain sont résumés dans le Tableau 26. On peut noter que les résultats obtenus sur les coefficients de diffusion du césium et des chlorures respectent les ordres de grandeurs que l'on peut trouver dans la littérature : entre 10^{-12} et 10^{-13} m²/s pour une pâte de ciment CEM V à l'état sain [170]. Le coefficient de diffusion du D₂O est également très proche du coefficient de diffusion de HTO⁶⁷ dans une pâte CEM V E/C 0.42 à l'état sain trouvé par Violet et al., dont la valeur est comprise entre 4.10^{-13} et 5.10^{-13} m²/s [170].

Pâte CEMV état sain	Cl-	D ₂ O (Neutre)	Cs+
$D_{E,i}$ (10 ⁻¹³ m ² /s)	2.88-3.40	6.13-6.62	4.47-5.37
$D_{L,i}$ (10 ⁻⁹ m ² /s)	2.032	2.34	2.170
$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}}$ (10 ⁻⁴)	1.33-1.57	2.62-2.83	5.65-6.77

Tableau 26 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur pâte de ciment CEM V à l'état sain

Focalisons-nous maintenant sur le facteur de formation $F_i = D_{E,i}/D_{L,i}$ qui représente le chemin disponible à la diffusion de chaque traceur. On remarque sur la Figure 76 que les chlorures ont un facteur de formation nettement plus faible que celui du césium dans une pâte de ciment à l'état sain or ces deux espèces ioniques diffèrent essentiellement par leur charge, négative pour les chlorures et positive pour le césium. Cette différence importante est certainement due essentiellement aux effets de double couche électrique qui interviennent aux toutes petites échelles. Ils semblent importants dans le cas étudié ici : pour de faibles concentrations en traceurs (50 mol/m³) et donc une longueur de Debye importante, compte tenu du faible diamètre des pores (le matériau à base de CEM V est plus complexe que celui étudié précédemment dans le chapitre 3). On peut également observer que l'espèce neutre D₂O (représentée sur la Figure 76 à l'horizontal avec ses incertitudes de mesures) a un facteur de formation entre celui des chlorures et du césium. Grâce aux essais avec l'eau deutérée, il est possible de calculer le paramètre macroscopique de la pâte saine ($g_{D_2O} = 1^{68}$):

$$[G]_{sain} = \frac{[F_{D_2O}]_{sain}}{\phi_{sain}} = 7,2.10^{-4}. \quad [4.1-1]$$

Il est important de noter que la pâte de ciment n'a pas fait l'objet d'un essai de lixiviation dans le but de vérifier numériquement les valeurs des concentrations en alcalins dans la solution porale. Cependant, le matériau a été conservé durant la cure dans une solution de mêmes concentrations que celle de sa solution porale⁶⁹. Avant l'essai, la composition de la solution porale a été vérifiée par mise en suspension.

⁶⁷ HTO ou eau tritiée, est un autre radio-isotope de l'eau (comme le D₂O).

⁶⁸ Son facteur de formation G_{D_2O} est seulement constitué du paramètre géométrique macroscopique G du matériau : $G_{D_2O} = \phi G$.

⁶⁹ La solution porale du matériau a été mesurée préalablement par pressage au CEA.

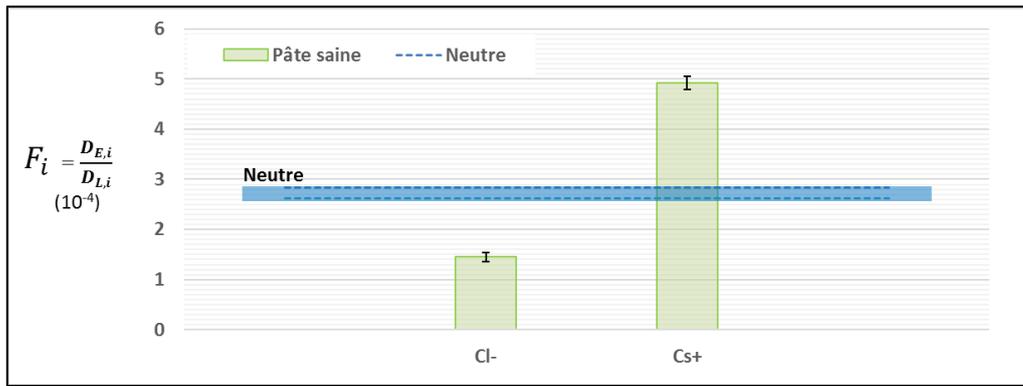


Figure 76 – Pâte CEMV saine : Comparaison des facteurs de formation des différents traceurs chargés [barres verticales] et de l'espèce neutre D₂O [barre horizontale] avec leurs incertitudes

4.1.2 DIFFUSION DANS UNE PATE DE CIMENT A L'ETAT PARTIELLEMENT LIXIVIE

Après un an de cure, le matériau a été partiellement lixivié pendant une deuxième année avec une solution d'eau pure. Cela a pour effet de réduire la concentration en alcalins dans la solution porale sans modifier la porosité $\phi = 0.38$ de la pâte⁷⁰. La nouvelle composition de la solution porale du matériau partiellement est donnée dans le Tableau 27.

Ions (mol/m ³)	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	pH
Sain	5.3	4.2	94.8	264.8	0.1	13.35
Partiellement lixivié	1.8	1.5	37.5	84	-	12.94

Tableau 27 – Composition de la solution porale des pâtes de ciment CEMV à l'état sain et partiellement lixivié

4.1.2.1 Essais de migration avec des chlorures, du césium et du lithium

On obtient les courbes de courant, mesurées lors des différents essais sur pâtes de ciment partiellement lixiviées (Figure 77), en prenant le même paramètre global $P_{Courant}$ que celui de la pâte de ciment à l'état sain. On remarque que le courant mesuré dans l'expérience augmente au début de l'essai pour les chlorures (et diminue pour les traceurs cationiques). Cela signifie, dans les essais avec des chlorures, que la concentration des ions (et principalement des alcalins) augmente dans le matériau, ce qui diminue la résistance électrique de l'échantillon. Cette différence de comportement peut s'expliquer par l'espèce, mise dans le compartiment amont, qui est associée au traceur : en effet, dans le cas des chlorures, ils sont accompagnés du sodium (sel NaCl) qui pénètre dans l'échantillon et diminue sa résistance. Les traceurs cationiques, quant à eux sont accompagnés d'hydroxydes (CsOH et LiOH).

⁷⁰ On mesure les mêmes porosités à l'eau pour le matériau sain et le matériau lixivié.

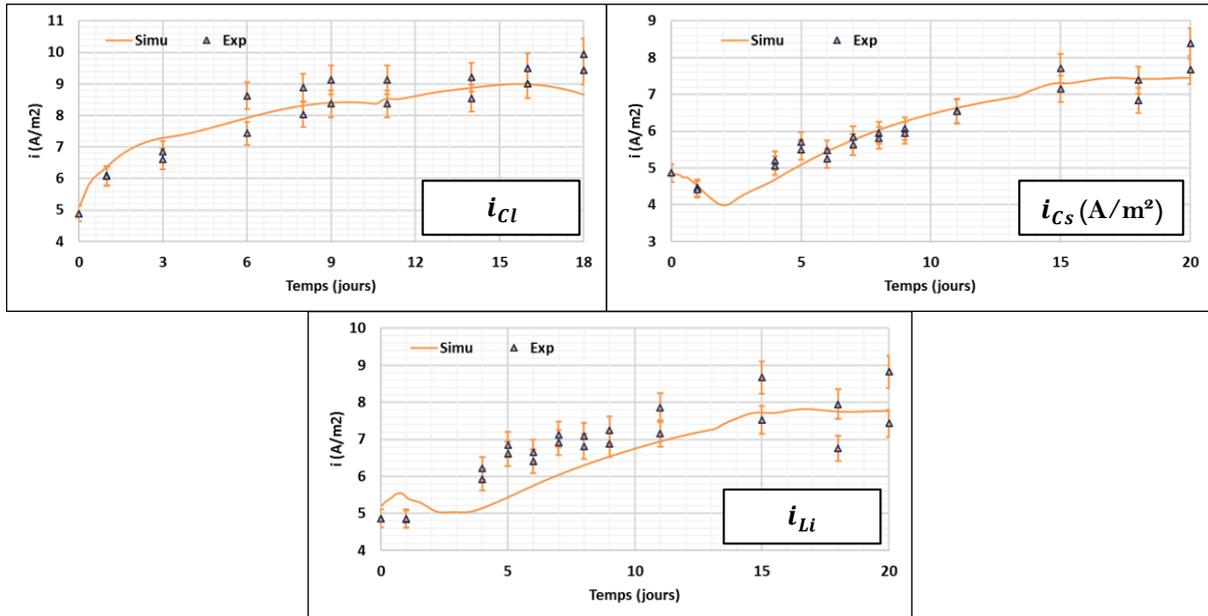


Figure 77 - Pâte CEMV partiellement lixiviée : Evolution de la densité de courant dans les essais de migration avec [a] des chlorures, [b] du césium et [c] du lithium

En ajustant les courbes de chlorures et de sulfates à partir des valeurs figurant précédemment dans le modèle CB050, on est obligé de diminuer les monosulfoaluminates pour caler le retard des chlorures et de mettre initialement à zéro la molalité de l'ettringite (pour caler la courbe de concentration en sulfate sur la courbe expérimentale). Ces résultats sont cohérents puisque la pâte étudiée ici est plus âgée que celle à l'état sain. Il ne reste alors plus qu'à affiner la courbe des chlorures grâce à son paramètre $P_{[Cl]}$ (Figure 78). Le facteur de formation F_{Cl} obtenu varie entre $2,53.10^{-4}$ et $2,71.10^{-4}$ et le coefficient de diffusion des chlorures associé entre $5,15.10^{-13}$ et $5,51.10^{-13}$ m²/s.

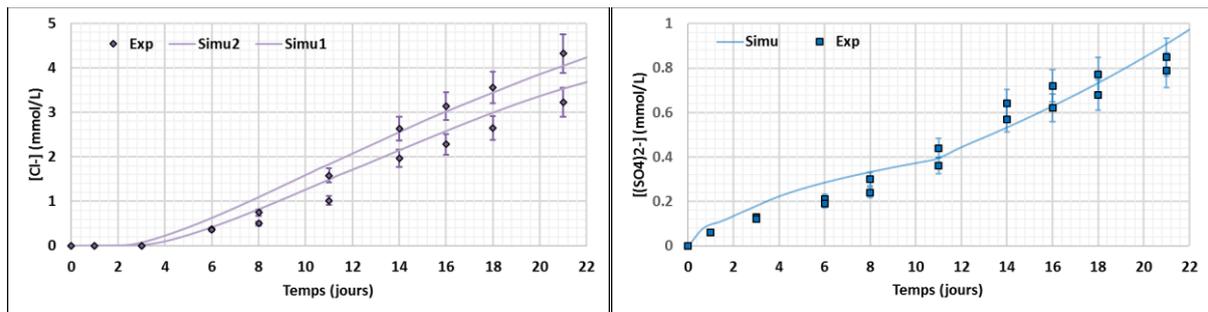


Figure 78 - Pâte CEMV partiellement lixiviée $[Cl^-]$: Evolution des concentrations en [a] chlorures et [b] sulfates

Comme pour l'étude sur pâte de ciment à l'état sain, la simulation de la courbe de césium ne nécessite pas la prise en compte d'interactions de surfaces avec les CSH pour recalculer un éventuel retard du césium en aval. Après ajustement du paramètre $P_{[Cs]}$ en tenant compte des incertitudes de mesures expérimentales, on obtient numériquement sous PhreeqC un facteur F_{Cs} qui varie de $2,48.10^{-4}$ à $2,71.10^{-4}$ (Figure 79a). Le coefficient de diffusion du césium $D_{E,Cs}$ ainsi calculé varie entre $5,39.10^{-13}$ et $5,88.10^{-13}$ m²/s.

Des essais de migration ont également été réalisés avec un autre cation monovalent, le lithium, qui est deux fois plus lent à diffuser dans l'eau libre que le césium (et les chlorures). De la même manière que

pour le césium, en modifiant uniquement le paramètre du lithium $P_{[Li]}$ ⁷¹, on obtient la courbe de concentration de la Figure 79b. En tenant compte ici encore des incertitudes de mesures expérimentales, on détermine numériquement avec PhreeqC le facteur de changement global d'échelle du lithium F_{Li} qui est compris entre $2,62.10^{-4}$ à $2,86.10^{-4}$, ainsi que le coefficient de diffusion $D_{E,Li}$ compris entre $2,70.10^{-13}$ à $2,94.10^{-13}$ m²/s.

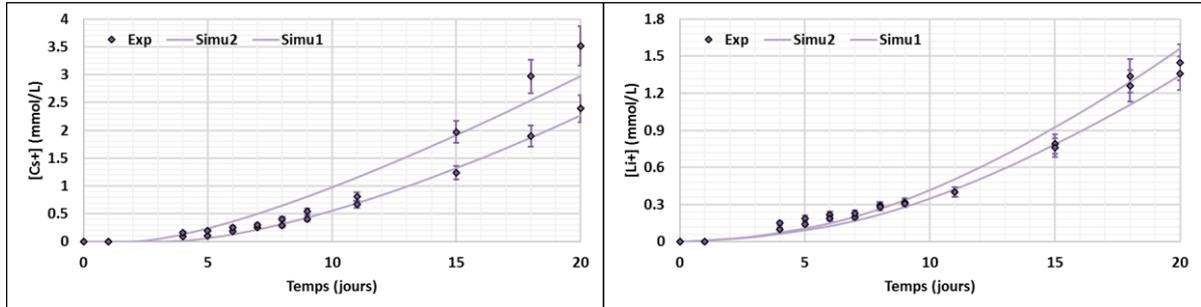


Figure 79 – Pâte CEMV partiellement lixiviée : Evolution [a] de la concentration en césium et [b] de la densité de courant

4.1.2.2 Essai de lixiviation

Lors de l'essai de lixiviation qui consiste à immerger la pâte de ciment partiellement lixiviée dans une solution d'eau ultra pure afin d'en observer la mise en équilibre, seules les concentrations en alcalins dans la solution lixiviante sont étudiées. On rappelle que la simulation de l'essai de lixiviation prend en compte la dilution de la solution lixiviante lors de chaque prélèvement (ce qui explique les paliers visibles sur les courbes numériques). Les concentrations en chlorures, sulfates et calcium mesurées étant trop faibles pour être significatives, elles n'ont pas été représentées ici. En utilisant les paramètres \emptyset et $P_{Courant}$ des essais de migration, on ajuste les paramètres numériques propres aux alcalins P_{Na} et P_K afin de recaler au mieux les courbes de concentration du sodium et du potassium simulées lors de l'essai de lixiviation avec les résultats expérimentaux obtenus (Figure 80).

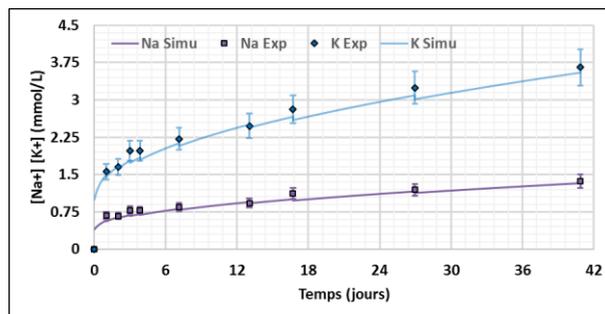


Figure 80 – Lixiviation Pâte CEMV partiellement lixiviée : Evolution de la concentration en alcalins

On obtient les coefficients de diffusion et les facteurs de formation pour les alcalins donnés dans le Tableau 28, avec les incertitudes associées

Pâte CEMV état partiellement lixivié	Na+	K+
$D_{E,i}(10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$	3.43-3.92	5.15-5.64

⁷¹ On considère également que le lithium ne réagit pas avec la matrice cimentaire : aucune interaction n'est prise en compte avec les CSH.

$D_{L,i}(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	1.334	1.957
$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}}(10^{-4})$	2.57-2.94	2.63-2.88

Tableau 28 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur pâte de ciment CEM V à l'état partiellement lixivié avec l'essai de lixiviation

L'essai de lixiviation permet, d'une part, de valider le modèle numérique établi initialement pour les essais de migration et, d'autre part, d'obtenir les coefficients d'espèces cationiques supplémentaires (ici ceux du sodium et du potassium). Le paramètre $P_{Courant}$ obtenu par simulation numérique sous PhreeqC des essais de migration et la composition de la solution porale semblent cohérents. Ils permettent de bien reproduire les courbes de concentration en alcalins lors d'un essai de lixiviation sur la même pâte de ciment.

4.1.2.3 Conclusions sur les essais de diffusion sur pâte CEM V partiellement lixiviée

On peut tout d'abord constater qu'il est possible de comparer les résultats obtenus avec une faible marge d'incertitude (entre 5 et 10% suivant l'espèce étudiée) sur les coefficients de diffusion. Le Tableau 29 résume les résultats obtenus sur pâte de ciment CEM V partiellement lixiviée.

Pâte CEM V état partiellement lixivié	Cl-	Cs+	Li+	Na+	K+
$D_{E,i}(10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$	5.15-5.51	5.39-5.88	2.70-2.94	3.43-3.92	5.15-5.64
$D_{L,i}(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	2.032	2.170	1.029	1.334	1.957
$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}}(10^{-4})$	2.53-2.71	2.48-2.71	2.62-2.86	2.57-2.94	2.63-2.88

Tableau 29 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur pâte de ciment CEM V à l'état partiellement lixivié

Les facteurs de formation F_i des différents traceurs sont comparés sur la Figure 81 en prenant en compte leurs incertitudes de mesures. Les conclusions sont différentes de celles obtenues sur la pâte de ciment à l'état sain (de CEM V également). En effet, on s'aperçoit qu'à l'état partiellement lixivié, les chlorures, le césium, le lithium et les alcalins ont sensiblement le même facteur F_i bien qu'ils soient de charge différente, les effets microscopiques sont donc négligeables ($g_i = 1$) et on peut obtenir le paramètre macroscopique G de la pâte partiellement lixiviée :

$$[G]_{part.lix} = \frac{[F_{Cl^-}]_{part.lix}}{\phi_{part.lix}} = \frac{[F_{Cs^+}]_{part.lix}}{\phi_{part.lix}} = \dots = \frac{[F_{K^+}]_{part.lix}}{\phi_{part.lix}} = 7,1 \cdot 10^{-4}. \quad [4.1-2]$$

On remarque donc que la géométrie du matériau partiellement lixivié semble similaire à celle du matériau sain ($[G]_{part.lix} \approx [G]_{sain}$ [4.1-1]) dans le cadre de ces travaux.

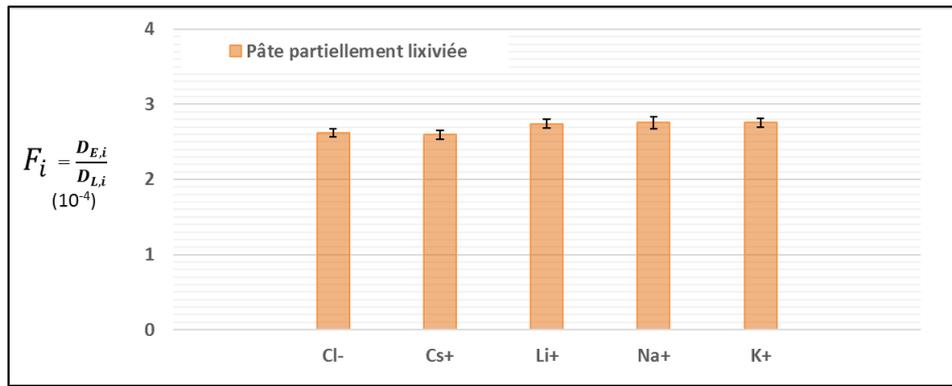


Figure 81 - Pâte CEMV partiellement lixiviée : Comparaison des facteurs de formation des traceurs chargés

4.1.3 DIFFUSION IONIQUE DANS UNE PATE DE CIMENT CEMV LIXIVIEE

Après un an de cure, le matériau a été placé dans un bain contenant une solution de chaux à pH 12.5 renouvelée pendant un an afin de simuler une calcification du matériau au contact de l'eau courante. La composition de la solution porale est donnée dans le Tableau 30.

Ions (mol/m ³)	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	pH
Sain	5.3	4.2	94.8	264.8	0.1	13.35
Partiellement lixivié	1.8	1.5	37.5	84	-	12.94
Lixivié	2.4	0.0	11.5	9.0	17.8	12.59

Tableau 30 – Composition de la solution porale des pâtes de ciment CEMV à différents états

Le fort pH de la solution de chaux a pour effet de réduire la concentration en alcalins dans la solution porale et de la remplacer par une solution fortement concentrée en calcium sans modifier de manière importante la microstructure du matériau. On pourra ainsi comparer la diffusion des espèces dans la pâte dite lixiviée avec les deux autres pâtes de ciment étudiées. La porosité de la pâte lixiviée est mesurée à l'eau et reste très proche de celles des pâtes saines et partiellement lixiviées : $\phi_{lixivié} = 0.405$ (au lieu de $\phi_{sain} = \phi_{part.lix} = 0.38$). Afin de vérifier que la microstructure du matériau n'a pas été modifiée, on compare également la distribution de la taille des pores des pâtes CEM V saines et des pâtes CEM V lixiviées mesurée par porosité au mercure (Figure 82).

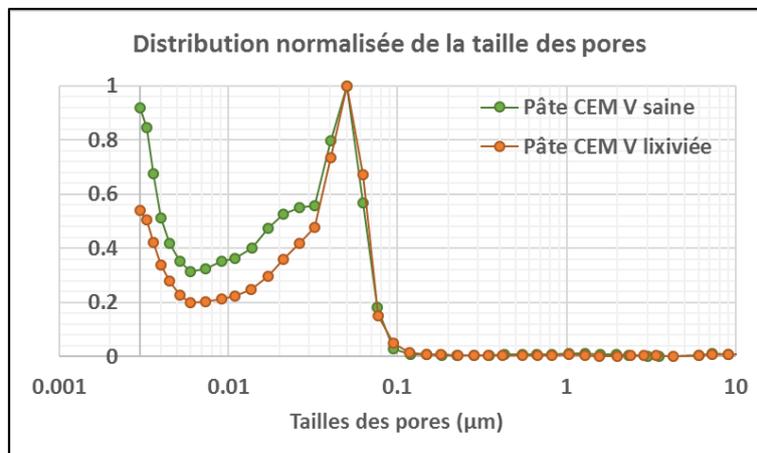


Figure 82 – Distribution normalisée de la taille des pores d'une pâte CEM V saine et d'une pâte CEM V lixiviée

On observe pour les deux pâtes des distributions de tailles de pores similaires et centrées autour de 50 nm. On peut donc considérer que la géométrie du matériau lixiviée est similaire à celle des pâtes saines

et partiellement lixiviées. On pourra ainsi utiliser les résultats de diffusion de l'espèce neutre D_2O obtenus sur pâte saine⁷² :

$$[F_{D_2O}]_{lixivié} = \frac{\phi_{lixivié}}{\phi_{sain}} [F_{D_2O}]_{sain}. \quad [4.1-3]$$

4.1.3.1 Essais de migration avec les chlorures, le césium et le lithium

Des essais de diffusion accélérée sous champ électrique sont d'abord réalisés avec les mêmes traceurs que ceux utilisés dans la pâte de ciment partiellement lixiviée : des chlorures, du césium et du lithium. Les concentrations en traceur sont les mêmes que précédemment (50 mol/m^3). Le modèle numérique créé pour la pâte de ciment CEMV saine est utilisée pour simuler la diffusion au sein de la pâte lixiviée. La possibilité de former de la calcite a été rajouté⁷³ dans les phases solides du modèle numérique. Après ajustement du paramètre $P_{Courant}$, on obtient les courbes de courant simulées pour les essais de migration avec des chlorures, du césium et du lithium représentées sur la Figure 83.

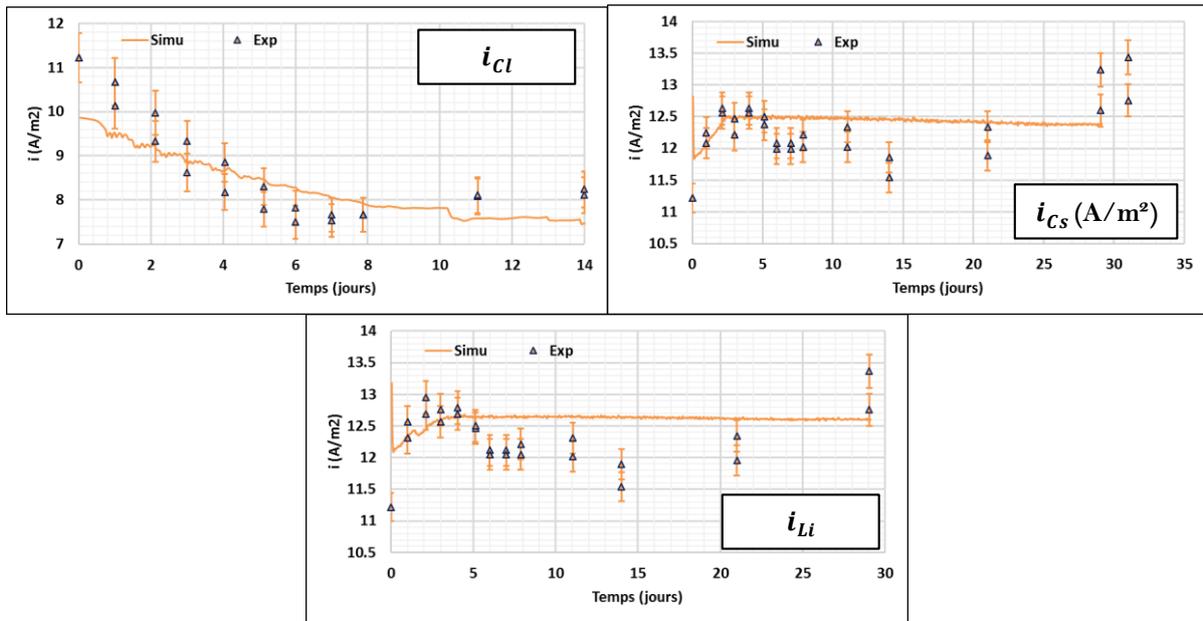


Figure 83 - Pâte CEMV lixiviée : Evolution de la densité de courant dans les essais de migration avec [a] des chlorures, [b] du césium et [c] du lithium

Les paramètres $P_{[CS]}$ et $P_{[Li]}$ sont ensuite ajustés afin de simuler les courbes de concentration en aval du césium et du lithium (Figure 84). Le facteur de formation du césium F_{CS} ainsi obtenu est compris entre $1,68 \cdot 10^{-4}$ et $1,96 \cdot 10^{-4}$ et son coefficient de diffusion $D_{E,CS}$ associé entre $3,65 \cdot 10^{-13}$ et $4,25 \cdot 10^{-13}$. Pour le lithium, F_{Li} est compris entre $2,36 \cdot 10^{-4}$ et $2,66 \cdot 10^{-4}$ et le coefficient de diffusion $D_{E,Li}$ associé entre $2,43 \cdot 10^{-13}$ et $2,73 \cdot 10^{-13}$.

⁷² Cette espèce neutre est seulement affectée par la topologie du matériau. Les matériaux sains et dégradés semblent avoir une topologie similaire d'après les mesures par porosité au mercure. On peut ainsi simuler le comportement d'une espèce neutre dans une pâte dégradée qui n'a pas pu être mesuré pour manque de temps.

⁷³ A cause des fortes concentrations de calcium dans la solution porale de la pâte dégradée.

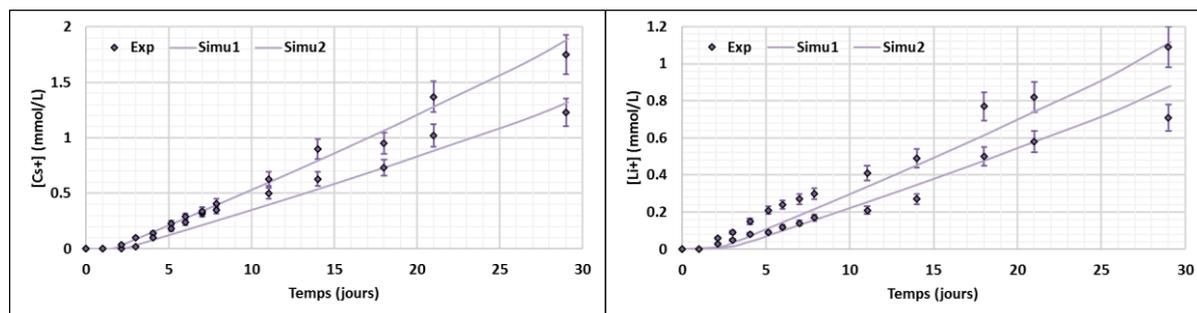


Figure 84 - Pâte CEMV lixiviée : Evolution de la concentration en [a] césium et en [b] lithium

Pour le calcul des concentrations des chlorures, la simulation numérique avec PhreeqC a plus de mal à converger. Nous avons été obligés de diviser par dix le pas de temps par rapport aux simulations effectuées pour le césium et le lithium. La forte concentration de calcium dans les compartiments amont et aval et dans la solution porale réagissant avec les phases d'ettringite et de monosulfoaluminates rend la simulation numérique instable et l'empêche de converger correctement pour les données physico-chimiques renseignées. On obtient les concentrations en chlorures et sulfates pour les quinze premiers jours d'essai comme représentées sur la Figure 85.

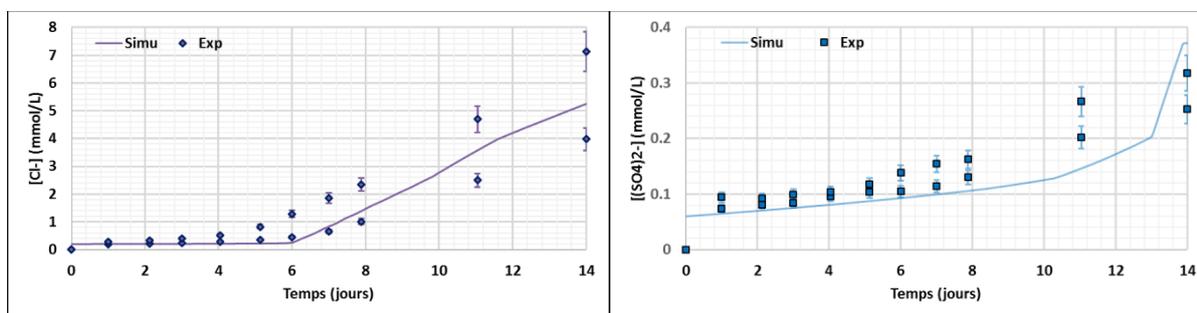


Figure 85 - Pâte CEMV lixiviée [Cl-] : Evolution de la concentration en [a] chlorures et en [b] sulfates

Le retard des chlorures est d'environ six jours d'après la courbe de courant. Il est ajusté avec la quantité molaire de monosulfoaluminates comme dans les cas précédents. En présence d'une forte concentration en calcium (comme dans le cas de la pâte de ciment lixiviée), des études ont montré que les chlorures n'étaient pas adsorbés à la surface des CSH [174]⁷⁴. Le facteur de formation des chlorures F_{Cl} obtenu est compris entre $3,95 \cdot 10^{-4}$ et $4,39 \cdot 10^{-4}$ et son coefficient de diffusion $D_{E,Cl}$ entre $8,02 \cdot 10^{-13}$ et $8,91 \cdot 10^{-13}$ m²/s.

4.1.3.2 Essai de lixiviation

Nous proposons maintenant de simuler un essai de lixiviation afin d'observer le comportement diffusif des alcalins dans la pâte de ciment lixiviée. On choisit d'étudier seulement les alcalins car les concentrations en chlorures et en sulfates sont trop faibles et la concentration en calcium trop forte pour pouvoir observer une tendance durant l'essai de lixiviation. On obtient, après ajustement des paramètres $P_{[Na]}$ et $P_{[K]}$, les courbes de concentration du sodium et du potassium montrées en Figure 86.

⁷⁴ On retrouve seulement les chlorures dans la couche diffuse.

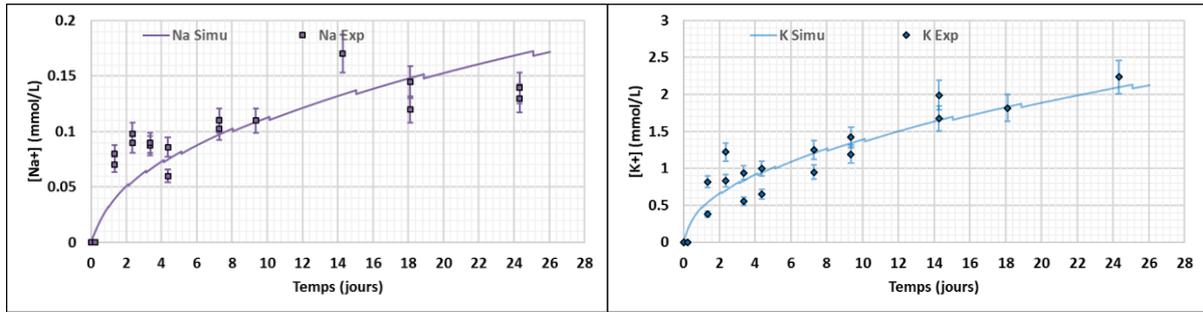


Figure 86 – Lixiviation Pâte CEMV lixiviée : Evolution des concentrations en [a] sodium et en [b] potassium

On obtient les coefficients de diffusion et les facteurs de formation associés dont les valeurs sont données dans le Tableau 32.

Pâte CEMV état lixivié	Na+	K+
$D_{E,i} (10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$	1.82-2.43	4.86-5.47
$D_{L,i} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	1.334	1.957
$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}} (10^{-4})$	1.37-1.82	2.48-2.79

Tableau 31 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur pâte de ciment CEMV à l'état lixivié avec l'essai de lixiviation

4.1.3.3 Conclusions sur les essais de migration sur pâte CEMV lixiviée

Les résultats obtenus à partir des essais de migration et de lixiviation sur pâte de ciment lixiviée sont résumés dans le Tableau 32.

Pâte CEMV état lixivié	Cl-	D ₂ O (Simulé [4.1-3])	Cs+	Li+	Na+	K+
$D_{E,i} (10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$	8.02-8.91	-	3.65-4.25	2.43-2.73	1.82-2.43	4.86-5.47
$D_{L,i} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	2.032	-	2.170	1.029	1.334	1.957
$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}} (10^{-4})$	3.95-4.39	2.79-3.02	1.68-1.96	2.36-2.66	1.37-1.82	2.48-2.79

Tableau 32 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur pâte de ciment CEMV à l'état lixivié

On peut, comme dans le cas de la pâte de ciment à l'état sain, constater une différence entre les facteurs F_i des différentes espèces présentes (Figure 87). Les chlorures diffusent plus rapidement que le césium et le sodium dans la pâte de ciment lixiviée (les chlorures diffusent également légèrement plus rapidement que le lithium et le potassium). Le facteur de formation des chlorures est donc plus grand que celui des cations dans une pâte de ciment lixiviée. On remarque enfin que le traceur neutre simulé a un comportement entre celui des anions et des cations, comme dans la pâte saine.

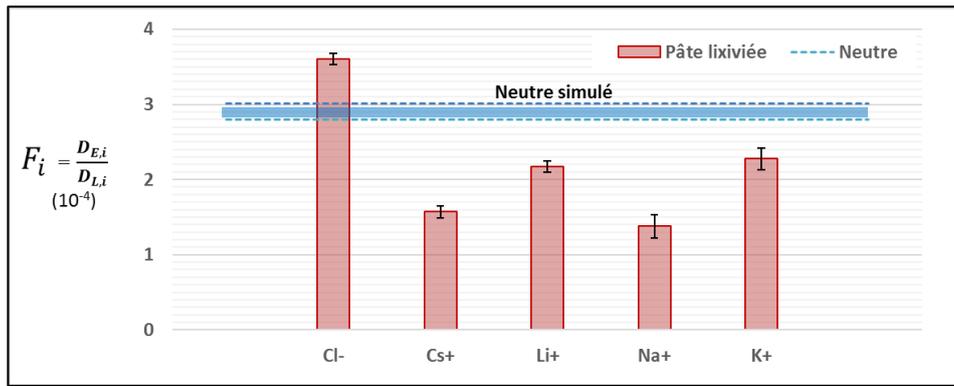


Figure 87 - Pâte CEMV lixiviée : Comparaison des facteurs de formation des différents traceurs [barres verticales] et d'une espèce neutre simulée [barres horizontales] et leurs incertitudes

4.2 ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS DANS LES PATES DE CIMENT CEM V

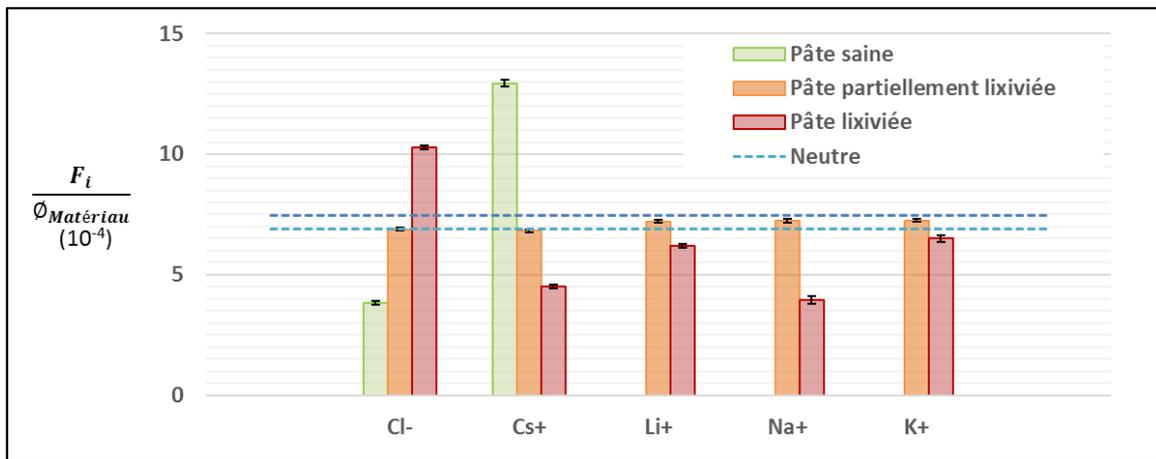


Figure 88 – Comparaison des facteurs de formation des traceurs dans les trois états de dégradation (normalisés par la porosité de chaque pâte de ciment)

En comparant dans chaque état de dégradation le comportement des traceurs avec le neutre, on constate des comportements totalement différents dans les trois cas (Figure 88) :

- A l'état sain, l'espèce anionique (Cl-) est clairement moins rapide que l'espèce neutre (D₂O) alors que l'espèce cationique (Cs+) est plus rapide. On a ainsi :

$$[F_{cation}]_{sain} > [F_{neutre}]_{sain} > [F_{anion}]_{sain} \quad [4.2-1]$$

- A l'état partiellement lixivié, toutes les espèces ont le même facteur de formation quel que soit leur charge. Elles sont affectées de la même manière par la géométrie du matériau (porosité, tortuosité...) et les phénomènes microscopiques (comme les effets de DCE) peuvent être considéré comme négligeables :

$$[F_{cation}]_{Part.lix} = [F_{neutre}]_{Part.lix} = [F_{anion}]_{Part.lix} = \phi_{Part.lix} F_{Part.lix} \quad [4.2-2]$$

- A l'état lixivié, au contraire de l'état sain, ce sont les espèces cationiques les moins rapides. Le facteur de formation de l'espèce neutre semble entre ceux des traceurs anioniques et cationiques :

$$[F_{cation}]_{Lixivié} < [F_{neutre}]_{Lixivié} < [F_{anion}]_{Lixivié} \quad [4.2-3]$$

Entre ces trois états, la différence la plus importante est la composition de la solution porale, la différence de porosité est faible et a été prise en compte dans le calcul des facteurs de formation F_i . Les simulations effectuées avec PhreeqC montrent clairement des comportements diffusifs différents suivant les espèces, dans les pâtes de ciment à différents états. Il n'est donc pas raisonnable physiquement d'assigner un paramètre géométrique macroscopique global unique G à toutes les espèces, ou un coefficient de tortuosité unique comme le font certains auteurs [89].

Afin d'analyser plus finement les résultats obtenus, il est important de revenir en détail sur les trois états de dégradations étudiés. Cela permettra de mieux comprendre les phénomènes microscopiques qui peuvent apparaître durant la diffusion des traceurs à travers les différentes pâtes de ciment étudiées. Les trois états de dégradation du matériau, dont les solutions porales sont rappelées Tableau 33, sont identifiés sur la courbe expérimentale de Pointeau et al [175] sur la Figure 89 qui représente la charge de surface (ou potentiel zêta⁷⁵) mesuré en fonction du pH de la solution porale d'une pâte de ciment CEM V. On remarque que la charge de surface est négative et s'approche de la valeur négative maximale lorsque le matériau est sain (à pH 13.35) et tend à devenir positive lorsque le pH de la solution interstitielle diminue. Lorsque le matériau se lixivie (à pH 12.94), la charge de surface devient neutre. Enfin, dans une pâte de ciment CEM V lixiviée à pH 12.59, la charge de surface est positive et s'approche de la valeur positive maximale.

Etat de la pâte CEMV	pH
Sain	13.35
Partiellement lixivié	12.94
Lixivié	12.59

Tableau 33 – pH des solutions porales des pâtes de ciment CEMV étudiées dans ces travaux

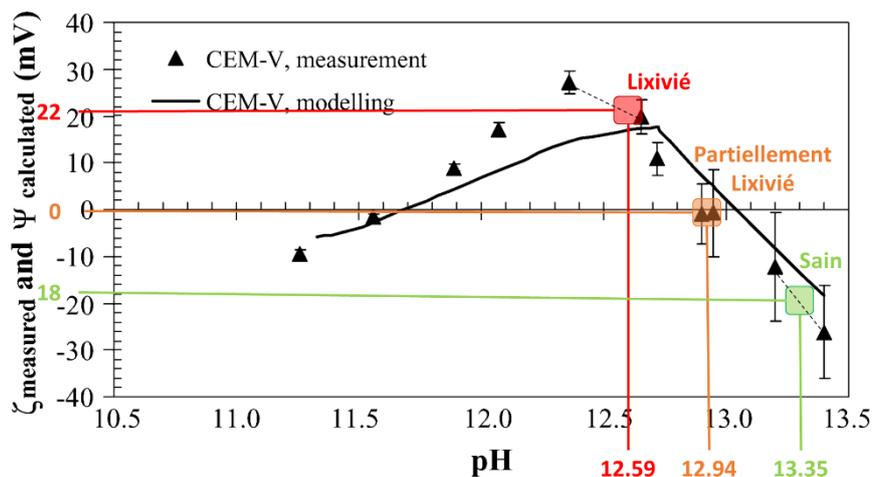


Figure 89 - Charge de surface en fonction du pH de la solution porale d'une pâte de ciment CEMV mesurée par Pointeau et al. [175]. Référencement des différents états de dégradation de pâtes de ciment étudiés d'après le Tableau 33.

Dans la littérature, des observations similaires ont été effectuées dans la pâte de ciment à l'état sain et dans les argiles [176]. D'importantes analogies ont été établies entre la structure des gels CSH présents dans les matériaux cimentaires et la structure d'une argile naturelle [1, 177]. On constate une répulsion des anions due à la charge négative de la surface interne des pores. En effet, dans la pâte de ciment, les gels CSH sont chargés négativement de manière intrinsèque [90, 175]. Comme cette surface chargée est

⁷⁵ Le potentiel zêta correspond au potentiel électrique au niveau du plan de cisaillement (associé par hypothèse au plan de Helmholtz (cf. Figure 13).

en contact avec la solution porale du matériau, une double couche électrique [178] se forme⁷⁶. Elle est composée d'une couche compacte, dans laquelle les cations (et principalement le calcium [12, 179]) sont adsorbés, et une couche diffuse. La charge intrinsèque des gels CSH et la charge de la couche compacte composent ainsi la charge globale de surface. La couche diffuse est la réponse de la solution à cette charge globale et son influence est caractérisée par la longueur de Debye l_D [85]. Elle est plus importante pour des concentrations ioniques faibles dans la solution.

On se propose de représenter par un schéma⁷⁷ à l'échelle macroscopique les effets observés dans la pâte de ciment à l'état sain (Figure 90). La concentration en calcium est, dans ce cas, très faible et n'est pas suffisante pour compenser la charge négative des CSH⁷⁸. La charge globale de surface reste donc très négative [175]. Les espèces ioniques, quel que soit leur charge, peuvent diffuser dans la zone libre au centre du pore qui n'est pas affectée par la charge globale de surface [180]. Dans les pores les plus petits où la couche diffuse est très importante et occupe quasiment tout le pore (comme celui en haut de la Figure 90), les cations peuvent migrer vers l'intérieur, les anions sont en revanche repoussés. Ce phénomène est appelé dans les argiles « exclusion anionique » [181]. Le coefficient de diffusion des anions dans cet état de dégradation, sera alors plus faible que celui des cations, en plus de la différence qui existe déjà en milieu infiniment dilué.

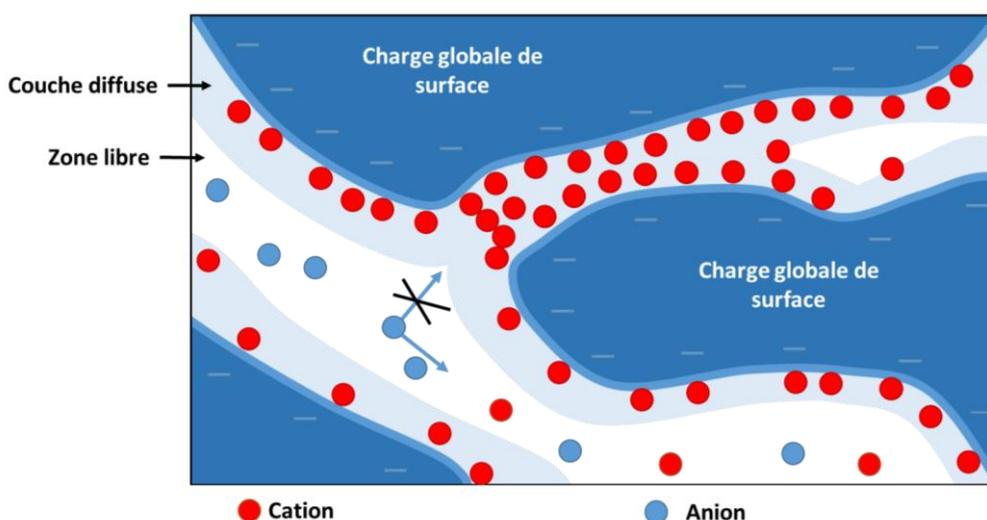


Figure 90 – Influence des surfaces chargées dans la pâte à l'état sain

D'autre part, les cations vont, de façon évidente, diffuser plus rapidement qu'une espèce neutre. Ils vont être accélérés par la charge de surface car la couche diffuse présente de forts gradients de concentration et des chemins préférentiels de diffusion pour les espèces de charge positive. Cette différence de comportement diffusif entre le césium et les chlorures, observée dans la pâte de ciment à l'état sain semble encore plus visible du fait que l'on ait diminué la concentration en traceur à 50 mol/m^3 (donc la force ionique, ce qui augmente la longueur de Debye et l'influence de la DCE).

Il a été observé dans les argiles que la capacité diffusivité des ions diminue lorsque la salinité de la solution augmente car la force ionique augmente alors et l'épaisseur de la DCE diminue [182]. Plus récemment, il a été constaté dans des essais de diffusion dans de la roche du Callovo-Oxfordien, que la diffusion d'une espèce cationique comme le strontium diminuait drastiquement en augmentant la force ionique de la solution porale (et plus particulièrement la concentration en sodium dans les pores) [183]. Notons que le strontium se diffuse dans tous les cas plus rapidement que l'espèce neutre (HTO).

⁷⁶ En contact avec l'eau, les phases solides du matériau développent une charge de surface qui est contrebalancée ou non par les ions dans la solution porale de charge opposée. Ces ions se situent dans la Double Couche Electrique (DCE).

⁷⁷ Il est important de remarquer que, bien que la représentation proposée (Figure 86) soit statique, le phénomène est dynamique et les espèces ioniques sont constamment en mouvement.

⁷⁸ Les alcalins jouent un rôle mineur dans la compensation de la charge de surface.

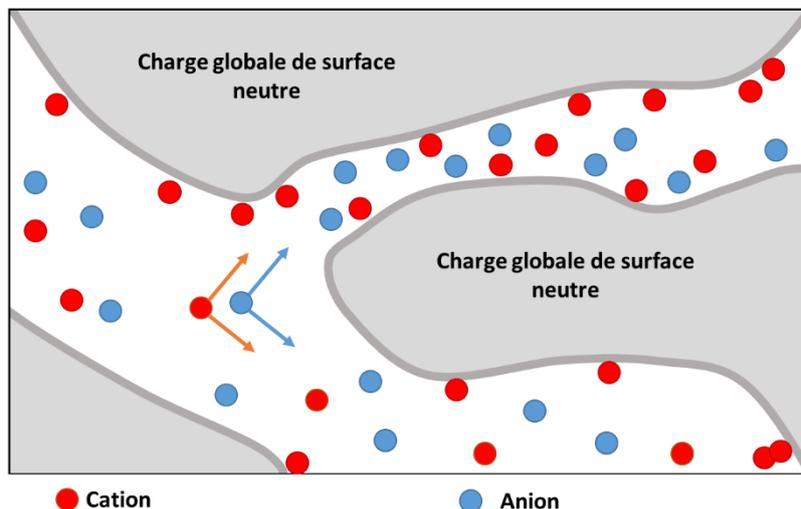


Figure 91 - Influence des surfaces chargées dans la pâte à l'état partiellement lixivié

En s'intéressant maintenant au cas de la pâte de ciment partiellement lixiviée : on remarque que les espèces diffusent de la même manière indépendamment de leur charge. En lixiviant la solution porale du matériau, la concentration en alcalins a diminué très fortement ce qui a provoqué une augmentation de la concentration en calcium lors de la mise en équilibre de la solution porale avec la portlandite. La concentration en calcium est dans ce cas assez importante dans la couche compacte pour équilibrer la charge globale de surface qui devient alors quasiment neutre (Figure 91). La porosité n'exclue aucune espèce, elles se comportent toutes comme des éléments neutres. L'eau deutérée et les espèces chargées étudiées ont donc le même facteur de formation $F_i = \emptyset G$.

Dans la pâte de ciment lixiviée, la solution porale riche en alcalins a été progressivement substituée à une solution fortement concentrée en calcium, or le calcium possède une grande affinité avec la matrice cimentaire et a la capacité de se fixer facilement sur les CSH de la pâte de ciment [90]. La charge de surface devient alors positive (Figure 92). Dans ce cas, au contraire de ce qui a été observé sur la pâte à l'état sain, les espèces cationiques sont bloquées dans les porosités les plus petites (exclusion cationique à cause de la couche diffuse), tandis que les espèces anioniques sont légèrement accélérées par les charges de surfaces (et diffusent donc plus rapidement qu'une espèce neutre).

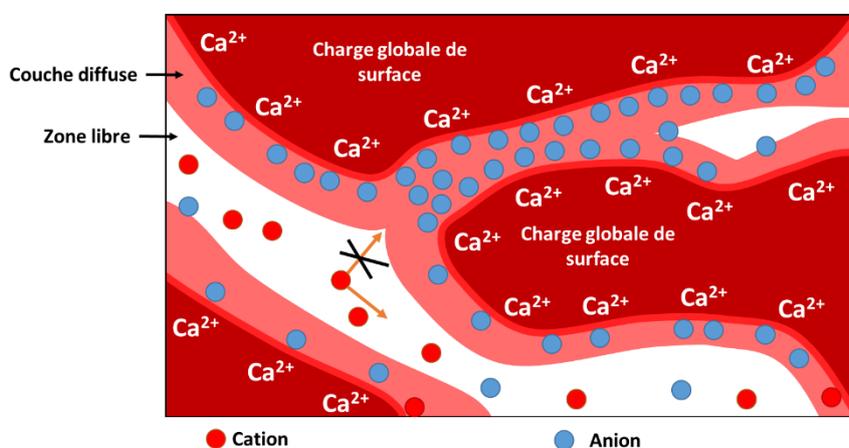


Figure 92 - Influence des surfaces chargées dans la pâte à l'état lixivié

Le volume accessible pour la diffusion du césium et du lithium est ainsi plus petit que celui des chlorures (et du neutre). Une différence de comportement diffusif entre les deux traceurs cationiques est cependant visible sur la Figure 88 : le lithium semble moins affecté par les charges de surface que le césium. On observe un comportement diffusif similaire des alcalins à travers la roche du Callovo-Oxfordien : le

césium est plus affecté par la charge de surface que le lithium (rapport de 5) [184]. On observe d'autre part que le coefficient de diffusion du césium est très variable en fonction de la force ionique de la solution [185]. Cette différence de comportement peut s'expliquer par des propriétés d'hydratation différentes entre les deux cations [184, 173].

On observe ainsi des comportements diffusifs d'espèces ioniques très différents en fonction de l'état de lixiviation du matériau alors que sa microstructure reste inchangée. La solution porale de la pâte de ciment à un état de dégradation donné influence les charges de surface présentes et diminue la porosité accessible de certaines espèces dans les pores de taille nanométrique. On ne peut cependant pas conclure en l'état si les effets de charge observés sont seulement dus à la Double Couche Electrique, ou également à un blocage physique des ions.

4.3 DIFFUSION IONIQUE DANS UN BETON CEM V

Les derniers essais de diffusion ont été réalisés sur un matériau de microstructure plus complexe : du béton à base de CEM V. Ce dernier a une porosité mesurée à l'eau de $\emptyset = 15\%$ (au lieu de 35% pour une pâte de ciment CEM V saine). On se propose dans cette partie d'observer le comportement diffusif de deux espèces différemment chargées (le césium et les chlorures) en migration et en immersion. Les échantillons de béton sont à l'état sain : ils ont été conservés dans une solution de cure durant un an et demi afin d'obtenir un matériau mûr dont la microstructure n'évolue plus. Les essais de diffusion sont réalisés sur des matériaux de 40 mm d'épaisseur afin de respecter une taille d'échantillon représentative (à cause de la grande hétérogénéité du béton constitué de granulats dont le diamètre maximal est de 10 mm).

4.3.1 MIGRATION DANS UN BETON A L'ETAT SAIN

La composition de la solution porale des échantillons de béton à l'état sain est donnée dans le Tableau 34.

Ions (mol/m ³)	Na	K	SO ₄	Cl	pH
Béton sain	180	370	0.1	1	13.54

Tableau 34 – Composition de la solution porale du béton CEM V à l'état sain

4.3.1.1 Essais de migration avec des chlorures à 500 mol/m³

Idéalement, afin d'avoir une base de comparaison pour les essais de diffusion dans le béton comme dans les études sur les pâtes de ciment, il faudrait réaliser des essais de diffusion naturelle avec une espèce neutre comme le D₂O. Cependant, ces essais nécessitent des temps de réalisation importants et impossibles à réaliser dans le cadre de cette thèse (environ deux ans de murissement du béton et un temps d'essai supérieur à celui effectué sur la pâte de ciment⁷⁹). Nous avons donc choisi de simuler le comportement d'une espèce neutre par des chlorures fortement concentrés (à 500 mol/m³ en amont).

Compte tenu de la forte concentration de chlorures mis en amont de la cellule, la force ionique de la solution porale est très élevée durant l'essai ce qui va réduire de manière conséquente l'influence de la DCE. On peut donc considérer dans cet essai que les phénomènes microscopiques qui interviennent dans le transport des chlorures sont négligeables. Cet essai nous permet donc d'avoir une base de comparaison, d'une certaine façon équivalente en termes de résultats à l'essai avec de l'eau deutérée réalisé pour la pâte de ciment (§4.1.1.2).

On commence d'abord par ajuster le courant à l'aide du paramètre $P_{Courant}$ permet de régler la valeur du courant en régime permanent (Figure 93a). De la même manière que pour les études sur pâte de

⁷⁹ L'essai de diffusion naturelle de D₂O dans la pâte de ciment a duré un an pour un échantillon de 5 mm. Cependant, les coefficients de diffusion dans le béton sont beaucoup plus faibles et l'épaisseur à considérer est plus grande (40 mm).

ciment CEM I Blanc avec 500 mol/m^3 de chlorures (§3.4.1), la courbe de courant est rendue constante en deuxième partie en diminuant le paramètre $P_{[Alcalins]}$ des alcalins. Le retard des chlorures est ici principalement lié à l'épaisseur de l'échantillon (peu d'influence des monosulfoaluminates). La courbe des chlorures est enfin affinée grâce au paramètre des chlorures $P_{[Cl]}$ (Figure 93b). Le facteur F_{Cl} ainsi obtenu est compris entre $1,54 \cdot 10^{-4}$ et $1,85 \cdot 10^{-4}$ et le coefficient de diffusion effectif associé $D_{E,Cl}$ entre $3,13 \cdot 10^{-13}$ et $3,75 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

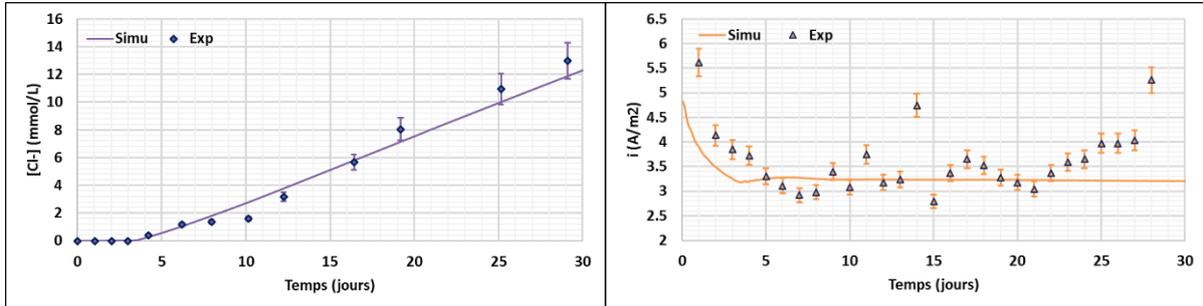


Figure 93 - Béton CEMV $[Cl^-]$ 500 mol/m^3 : Evolution [a] de la densité de courant et [b] de la concentration en chlorures

4.3.1.2 Essais de migration avec des chlorures et du césium à 50 mol/m^3

En partant du modèle numérique créé pour la migration dans la pâte de ciment CEM V, on commence par ajuster le courant avec le paramètre global $P_{Courant}$. On constate une légère lixiviation des alcalins durant la conservation des échantillons qui a duré deux ans⁸⁰. On obtient alors, pour les essais de migration avec des chlorures et du césium, le courant simulé avec PhreeqC de la Figure 94 qui suit correctement la tendance du courant expérimental. Pour les chlorures, on note toutefois un comportement légèrement différent au début de l'essai entre les deux échantillons. Cette différence semble due à la grande hétérogénéité du matériau et à la concentration variable en alcalins dans les pores. Le logiciel PhreeqC simule ici le cas où le courant diminue au tout début de l'essai à cause d'une concentration en alcalin plus faible dans le matériau par rapport à celle dans les bacs amont et aval.

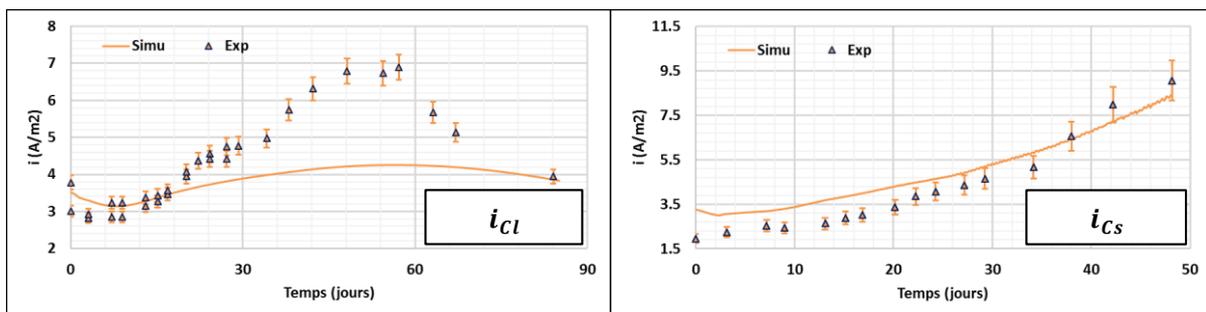


Figure 94 - Béton CEMV 50 mol/m^3 : Evolution de la densité de courant dans les essais de migration avec [a] des chlorures et [b] du césium

Les sulfates sont simplement modélisés par une dissolution des monosulfoaluminates qui retarde l'arrivée des chlorures dans le bac aval. La courbe de concentrations en chlorures (Figure 94a) permet de montrer que le facteur de formation F_{Cl} évolue entre $1,29 \cdot 10^{-4}$ et $1,51 \cdot 10^{-4}$ tandis que le coefficient de diffusion $D_{E,Cl}$ varie entre $2,63 \cdot 10^{-13}$ et $3,06 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Le facteur de formation du césium F_{Cs} varie quant à lui entre $4,64 \cdot 10^{-4}$ et $5,04 \cdot 10^{-4}$ et son coefficient de diffusion $D_{E,Cs}$ entre $10,06 \cdot 10^{-13}$ et $10,94 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figure 94b).

⁸⁰ La solution de cure est une solution d'eau ultrapure (de très faible volume) dans laquelle l'ensemble de s carottes d'échantillons sont conservées. Elle s'équilibre très rapidement avec les solutions porales des carottes de béton CEM V.

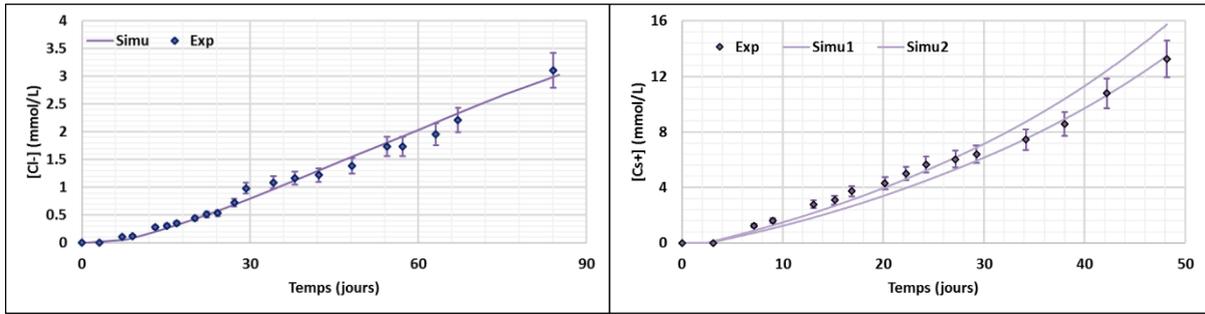


Figure 95 - Béton CEMV 50 mol/m³ : Evolution de la concentration en [a] chlorures et en [b] césium

4.3.1.3 Conclusion des essais de migration dans du béton à l'état sain

Le Tableau 35 synthétise les coefficients de diffusion et les facteurs de formation macroscopiques obtenus pour les essais de migration sur béton CEM V. Comme dans l'étude comparative de la diffusion de différents traceurs dans une pâte de ciment, on observe une différence de comportement entre les deux espèces étudiées, le césium et les chlorures.

Béton CEMV sain	Neutre (Cl- 500 mol/m ³)	Cl- (50 mol/m ³)	Cs+ (50 mol/m ³)
$D_{E,i} (10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$	3.13-3.75	2.63-3.06	10.06-10.94
$D_{L,i} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	2.032	2.032	2.170
$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}} (10^{-4})$	1.54-1.85	1.26-1.51	4.64-5.04

Tableau 35 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur béton CEMV à l'état sain

Si on s'intéresse plus particulièrement aux facteurs de formation des différents ions étudiés (Cl- et Cs+), on observe sur la Figure 96 une grande différence entre la diffusion du césium et des chlorures à une même concentration donnée (50 mol/m³). Le césium diffuse beaucoup plus rapidement. C'est ce qui a également été constaté sur pâte de ciment à l'état sain (cf. analyse des résultats au §4.2). En augmentant la concentration des chlorures en amont à 500 mol/m³, on augmente la force ionique et on diminue fortement la longueur de Debye et de ce fait les effets de DCE. On peut donc considérer que les chlorures à 500 mol/m³ se comportent comme des traceurs neutres (représenté par une barre horizontale avec ses incertitudes sur la Figure 96).

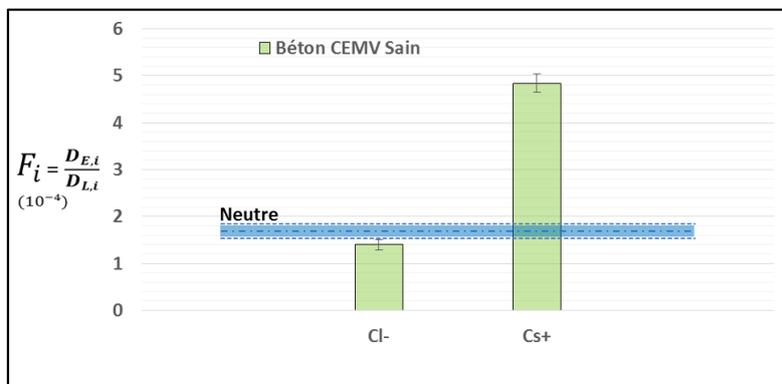


Figure 96 - Comparaison des facteurs de formation de différents traceurs dans du béton à l'état sain

4.3.2 ESSAI D'IMMERSION DU BETON SAIN DANS UNE SOLUTION A PH 11.71

Afin d'étudier la diffusion de traceurs dans un béton à un état de dégradation différent (lixiviation au contact de l'eau provenant de la roche argileuse), l'échantillon a été immergé dans une solution plus acide

à pH 11.71, que sa solution porale. Cela permet d'éviter le temps de mise en cure dans une solution lixivante, comme ce qui a été réalisé pour la pâte de ciment CEM V. En effet, le béton a une porosité beaucoup plus fine que la pâte⁸¹ et l'épaisseur nécessaire pour l'essai (40 mm) est beaucoup plus grande compte tenu des fortes hétérogénéités⁸². Le lixivier dans un bain aurait mis beaucoup plus de temps que pour la pâte de ciment. La composition de la solution porale des échantillons de béton CEM V mis en immersion est celle du béton sain étudié précédemment (Tableau 34).

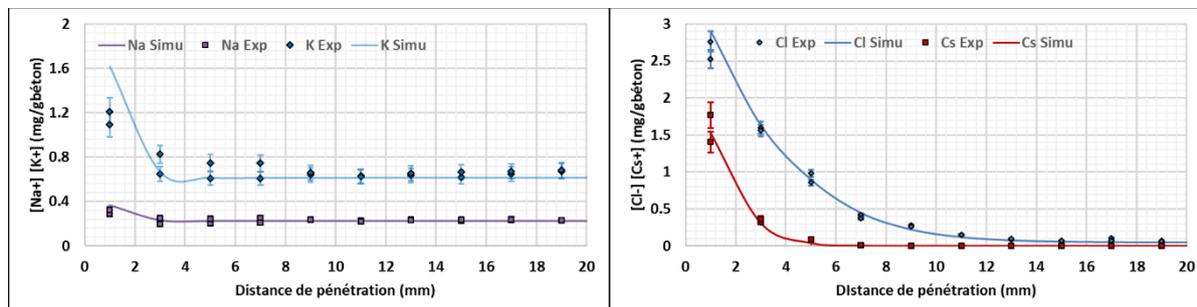


Figure 97 – Immersion Béton CEMV : Evolution des concentrations en [a] alcalins et en [b] traceurs (chlorures et césium) en fonction de la distance de pénétration après 264 jours

L'essai d'immersion est modélisé de la même manière que l'essai de lixiviation. On utilise le modèle numérique du béton élaboré pour l'essai de migration. Les courbes de diffusion du potassium et de sodium sont ajustées grâce aux concentrations initiales mesurées dans la solution porale et rentrées dans PhreeqC (Figure 97a). Les courbes de diffusion des deux traceurs sont réglées en ajustant leur paramètre respectif $P_{[Cl]}$ et $P_{[Cs]}$ (le paramètre global $P_{Courant}$ est le même que dans le modèle de migration) (Figure 97b).

Dans l'essai d'immersion, on dissout le matériau par attaque acide afin de mesurer les concentrations des espèces ioniques présentes à l'intérieur ce qui empêche de distinguer les sulfates présents en solution de ceux présents dans les phases solides composées de sulfates (AFm et AFt principalement). On décide donc de caler les quantités de monosulfoaluminates et d'ettringite renseignées pour l'essai de migration grâce à la courbe de concentration en chlorures de l'essai d'immersion. En effet, ces deux phases solides ont une influence sur la répartition des points de la courbe de diffusion des chlorures (Figure 97b). Ces points correspondent à la quantité de chlorures adsorbés à la surface dans chaque cellule (chaque passe lors du grignotage de l'échantillon) et à la quantité de chlorures présents en solution.

On obtient en fin de simulation les facteurs de formation et les coefficients de diffusion donnés dans le Tableau 36.

Immersion Béton CEMV sain	Cl-	Cs+
$D_{E,i} (10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$	3.94-4.81	0.26-0.35
$D_{L,i} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	2.032	2.170
$F_i = D_{E,i}/D_{L,i} (10^{-4})$	1.94-2.37	0.12-0.16

Tableau 36 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur béton CEMV sain immergé dans une solution à pH 11.71

Contrairement à ce qui a été observé dans les migrations sur béton sain, on remarque que les chlorures diffusent nettement plus rapidement que le césium lors de l'essai d'immersion. Ils diffusent également légèrement plus rapidement qu'une espèce neutre⁸³ (Figure 98).

⁸¹ $\emptyset = 15\%$ au lieu de 35% pour une pâte de ciment CEM V saine.

⁸² Taille maximale des granulats présents dans le béton CEM V confectionné : 10 mm.

⁸³ Considérée comme telle : les chlorures à 500 mmol/L

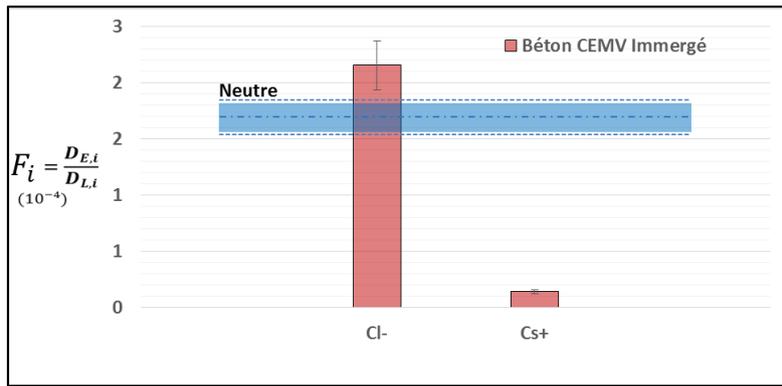


Figure 98 - Comparaison des facteurs de formation de différents traceurs dans du béton sain immergé dans une solution à pH 11.71

4.3.3 ANALYSE DES ESSAIS DE DIFFUSION EFFECTUES SUR LE BETON CEM V

Les résultats obtenus sur béton sain sont résumés dans le Tableau 37. On peut tout d'abord remarquer que les coefficients de diffusion obtenus dans le béton CEM V sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature : pour les chlorures, entre $1 \cdot 10^{-13}$ et $3 \cdot 10^{-13}$ m^2/s pour un béton similaire [172]. En considérant les chlorures fortement concentrés à $500 \text{ mol}/m^3$ comme référence (équivalent à la diffusion d'une espèce neutre), il est possible de comparer les facteurs F_i des deux traceurs étudiés, à savoir le césium et les chlorures (Figure 99).

Traceur	Cl ($500 \text{ mol}/m^3$) \approx Neutre	Cl		Cs	
	Sain	Sain	Immergé	Sain	Immergé
$D_{E,i}$ ($10^{-13} \text{ m}^2/s$)	3.13-3.75	2.63-3.06	2.19-3.06	10.06-10.94	0.26-0.35
$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}}$ (10^{-4})	1.54-1.85	1.26-1.51	1.08-1.51	4.64-5.04	0.12-0.16

Tableau 37 – Comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur du béton

De façon similaire aux résultats obtenus dans l'étude des espèces dans la pâte de ciment à l'état sain, on constate que les chlorures diffusent plus lentement que le neutre et le césium dans un béton à l'état sain. Les résultats obtenus à partir de l'essai d'immersion dans une solution agressive sont les mêmes que ceux obtenus pour la diffusion de traceurs dans une pâte de ciment lixiviée : le césium diffuse plus lentement que les chlorures et l'espèce neutre. On observe ainsi deux phénomènes clairement distincts.

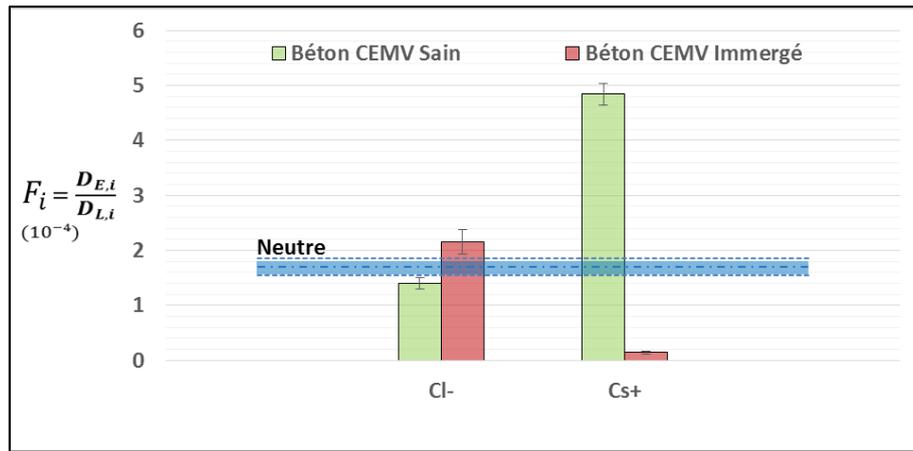


Figure 99 - Comparaison des facteurs de formation de différents traceurs dans du béton sain et immergé dans une solution à pH 11.71

Les résultats obtenus sur le béton sain peuvent s'expliquer de la même manière que pour les pâtes de ciment. En effet, le pH de la solution porale étant similaire (pH 13.54), la charge de surface globale est ainsi négative, et le chemin accessible à la diffusion est alors plus petit pour les espèces anioniques (cf. Figure 90). Dans le cas du béton immergé dans une solution à pH 11.71, il est nécessaire de s'intéresser au pH de la solution qui résulte de l'équilibre entre la solution d'immersion et la solution porale initialement à pH 13.54. L'évolution du pH ainsi que de la concentration en calcium calculée par le logiciel PhreeqC est représentée sur la Figure 100a. La concentration en calcium augmente en s'approchant de la surface d'échange entre l'échantillon et la solution d'immersion. La solution porale est ainsi plus concentrée en calcium dans la partie entre 1 et 5 mm de profondeur (sur une épaisseur d'échantillon de 40 mm). On observe alors un relargage de calcium dû à la mise à l'équilibre de la Portlandite dans la région en contact avec la solution d'immersion plus acide et moins concentrée en calcium que la solution porale. Le pH est alors plus faible dans la région où diffusent les traceurs (de 1 à 5 mm) : il varie entre 12.1 et 12.6 (Figure 100b). La charge de surface est donc plus importante dans les premiers millimètres de l'épaisseur que dans un matériau sain à cause de la forte concentration en calcium [90].

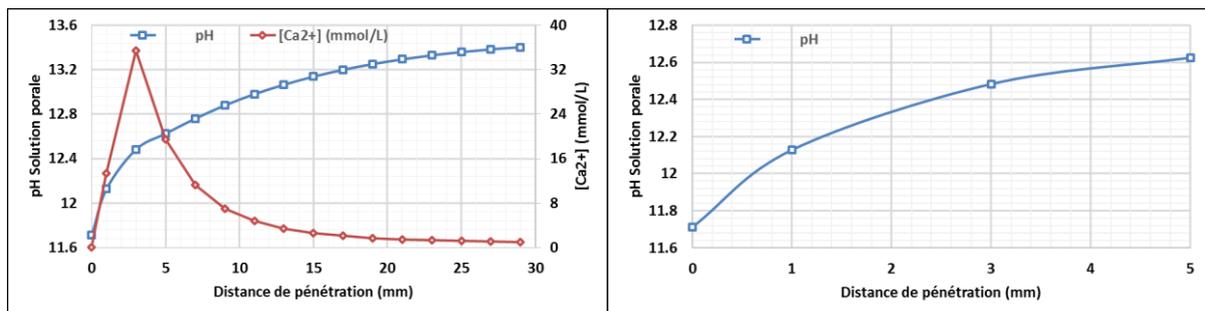


Figure 100 - [a] Evolution du pH et de la concentration en calcium dans la solution porale du béton immergé simulée avec PhreeqC. [b] Evolution du pH dans la partie du matériau où diffusent les traceurs simulés avec PhreeqC.

On peut s'interroger sur la cohérence des résultats obtenus en référençant les deux états étudiés avec les diffusions sur béton CEM V sur la Figure 101 de Pointeau et al. [175]. On s'aperçoit tout d'abord que pour le béton à l'état sain, Pointeau et al. mesurent une charge de surface négative ce qui est cohérent avec les résultats de migration obtenus dans ces travaux. Dans le béton à l'état sain, les chlorures diffusent moins rapidement à cause des surfaces chargées négativement et des phénomènes d'exclusion anioniques dans les petits pores. Dans l'essai d'immersion, la solution porale dans laquelle les deux traceurs ont diffusé à un pH simulé entre 12.1 et 12.6. Sur le diagramme (Figure 101), cette plage de pH correspond à une charge de surface positive comme dans le cas de la pâte de ciment lixiviée à pH 12.5. Les effets de surface vont alors ralentir la migration des cations et accélérer celle des anions, on retrouve les résultats présentés en Figure 99.

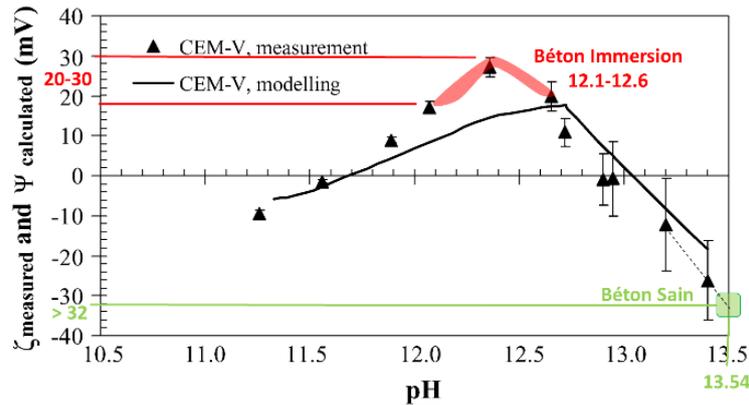


Figure 101 - Charge de surface en fonction du pH de la solution porale mesurée par Pointeau et al. [175].
 Référencement des états de dégradation du béton CEM V étudié.

Il faut cependant noter que les résultats obtenus avec l'essai d'immersion ne peuvent être utilisés qu'à titre de comparaison avec l'essai sur matériau sain. On se limite en effet à une approche macroscopique (sans prendre en compte les charges de surfaces dans le logiciel), alors que le système étudié n'est pas rigoureusement homogène. Les essais d'immersion présentent des forts gradients de pH et de concentration en calcium, d'où une charge de surface variable au cours du temps et suivant la profondeur de pénétration du traceur étudié. Il serait donc important d'étudier de manière détaillée ces phénomènes microscopiques (de DCE notamment) afin de bien séparer leurs effets du paramètre géométrique macroscopique G introduit dans ces travaux.

4.4 CONCLUSIONS DE L'ETUDE COMPARATIVE

Différents essais de diffusion ont été réalisés sur des pâtes de ciment à divers états de dégradation, ainsi que sur du béton de type CEM V, dont la composition est à l'étude par l'Andra dans le cadre du projet Cigéo. Les premiers essais sur pâtes de ciment CEM V à différents états de dégradation ont permis de simuler le comportement de traceurs différemment chargés (Cl^- , D_2O , Cs^+ et Li^+). Les résultats sont les suivants :

- A l'état sain, la solution porale est riche en alcalins et la charge de surface est négative. On remarque alors que l'espèce cationique diffuse plus rapidement que le neutre et l'espèce anionique. On a des phénomènes d'exclusion anioniques dans les pores de très petite taille (dont le rayon est de l'ordre de la longueur de Debye).
- A l'état partiellement lixivié, la solution porale est appauvrie en alcalins et la charge de surface devient quasiment neutre. Toutes les espèces ioniques diffusent de la même manière.
- A l'état lixivié, la solution porale est enrichie en calcium qui rend la charge de surface positive. On observe, contrairement à l'état sain, une diffusion plus rapide du traceur anionique par rapport aux traceurs cationiques et neutre. On a des phénomènes d'exclusion cationiques dans les pores de très petite taille.

Les derniers essais ont permis d'observer le transport diffusif des ions Cs^+ , D_2O et Cl^- dans des échantillons de bétons CEM V dans deux conditions expérimentales très différentes :

- A l'état sain, on constate comme dans les essais sur pâte de ciment CEM V une diffusion plus rapide du traceur cationique due à la charge négative de la surface du matériau.
- En immersion dans une solution plus acide, on observe une dégradation accélérée de la matrice cimentaire et un relargage de calcium qui semble rendre la charge de surface positive. Comme dans la pâte de ciment lixiviée, le traceur anionique est plus rapide.

Au cours de ces différents essais, le comportement diffusif des espèces a été défini à l'aide d'un paramètre unique : le facteur de formation, noté $F_i = D_{E,i}/D_{L,i}$. Il représente le chemin disponible à la diffusion pour

une espèce i en tenant compte non seulement de la géométrie complexe de la microstructure (porosité, tortuosité, constrictivité...) mais aussi des phénomènes microscopiques (comme les effets de DCE). Au vu des hypothèses effectuées dans le modèle numérique avec PhreeqC (cellule 1D de discrétisation par différence finie homogène dont le potentiel de double couche électrique est constant dans toute la couche diffuse), il a été possible de décomposer le facteur F_i afin de faire apparaître l'influence de la géométrie macroscopique (via \emptyset et G) et des phénomènes microscopiques comme la DCE (via g_i) :

$$F_i = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}} = \emptyset G g_i. \quad [4.4-1]$$

Grâce aux essais de diffusion réalisés avec une espèce considérée comme neutre (D_2O ou Cl^- à 500 mol/m^3 en amont), il a été possible de déterminer le paramètre géométrique macroscopique G pour un type de matériau donné :

$$G = \frac{F_{Neutre}}{\emptyset} \quad [4.4-2]$$

en considérant que $g_{Neutre} = 1$ (pas de phénomènes aux petites échelles dans ce cas).

L'influence des phénomènes microscopiques g_i est d'après [4.4-1] :

$$g_i = \frac{F_i}{\emptyset G}, \quad [4.4-3]$$

où encore, en utilisant l'expression de G obtenue grâce à l'espèce neutre [4.4-2] :

$$g_i = \frac{F_i}{F_{Neutre}}. \quad [4.4-4]$$

On retrouve également ce type de notation dans le domaine des argiles à travers les effets de charges représentés par le paramètre Δ (qui correspond au g_i des travaux réalisés dans cette thèse). Il est défini par Bourg et Jacquier comme suit [186, 187] :

$$\Delta = \frac{D_{E,i}}{D_{L,i}} \cdot \frac{D_{L,Neutre}}{D_{E,Neutre}}. \quad [4.4-5]$$

Les équations [4.4-4] et [4.4-5] sont équivalentes, compte tenu de la définition de $F_i = D_{E,i}/D_{L,i}$. On a représenté sur la Figure 102 les valeurs obtenues pour le paramètre microscopique g_i (ou Δ) dans les essais de diffusion réalisés au chapitre 4. Les cas suivants peuvent être distingués :

- Lorsque $g_i = 1$, l'espèce i diffuse comme une espèce neutre et n'est pas influencée par les charges de surfaces ;
- Lorsque $g_i < 1$, la diffusion de l'espèce est ralentie par les charges de surface (exclusion anionique ou cationique suivant le signe de la charge de surface et de l'espèce diffusante) ;
- Lorsque $g_i > 1$, la diffusion de l'espèce est accélérée par les charges de surface.

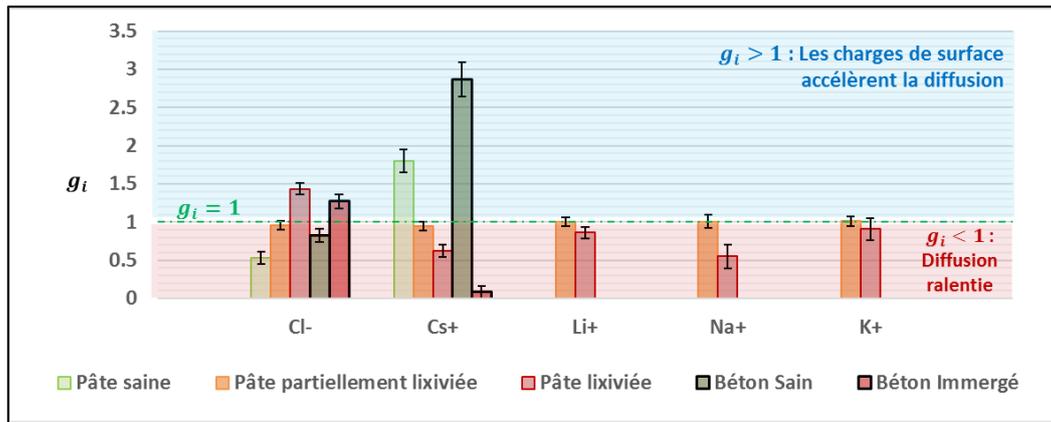


Figure 102 – Résumé des effets de charge mesurés sur les matériaux cimentaire CEMV. Résultats obtenus avec le logiciel PhreeqC

Il est important de noter que l'analyse qui a été effectuée dans ces travaux sur les effets de charge et l'identification des différents paramètres F_i , G et g_i avec les résultats obtenus par homogénéisation dans la littérature reposent sur les hypothèses suivantes :

- [H1] Les cellules représentant la discrétisation de l'échantillon dans PhreeqC ont une microstructure homogène. De plus le potentiel ψ_{DCE} est supposé constant dans toute la couche diffuse du modèle simplifié de Donnan.
- [H2] Afin de simuler les essais de migration avec PhreeqC, le champ électrique extérieur appliqué est pris en compte sous certaines hypothèses posées à la section § 3.2.1.3.
- [H3] La modélisation des réactions chimiques et des phénomènes d'adsorption de surface est prise en compte dans PhreeqC via le terme réactif $\partial q / \partial t$.

Nous ne discuterons pas ici des hypothèses H2 et H3 qui ont déjà été vérifiées au cours de cette thèse et dans de nombreux travaux [162] dans la mesure où le réglage d'un faible nombre de paramètres ajustables ($P_{Courant}$, $P_{[Cl]}$ et molalité des AFm) a permis de reproduire correctement des essais complexes de migration, de lixiviation et d'immersion. Dans les simulations effectuées dans ces travaux, la chimie et les phénomènes de transport sont couplés aux différentes échelles spatiale (hétérogénéités multi-échelle des matériaux cimentaires) et temporelle (temps caractéristiques différents pour la chimie et le transport).

Nous proposons, pour terminer cette analyse, d'essayer d'identifier précisément quels sont les effets microscopiques mis en évidence à travers le paramètre g_i . On peut se demander notamment s'il contient uniquement (ou principalement) les effets de double couche électrique. Pour cela, supposons que c'est le cas et rajoutons l'hypothèse :

[H4] Les phénomènes microscopiques sont seulement dus aux effets de DCE.

Regardons maintenant la cohérence de H4 avec les résultats obtenus. Les hypothèses H1 et H4 permettent d'exprimer le paramètre g_i par identification avec les résultats obtenus par homogénéisation [102, 84] :

$$g_i = e^{-\frac{Fz_i}{RT}\psi_{DCE,i}} \quad [4.4-6]$$

De l'expression [4.4-6], on peut calculer une valeur de ψ_{DCE} pour les deux espèces les plus utilisées dans les essais de diffusion de cette thèse (les chlorures et le césium) :

$$\psi_{DCE,i} = -\frac{RT \ln(g_i)}{Fz_i} \quad [4.4-7]$$

Ces valeurs sont données dans le Tableau 38. Pour les pâtes de ciment, les ordres de grandeur des valeurs ψ_{DCE} calculée avec les chlorures et le césium sont cohérents avec le diagramme de Pointeau et al. (Figure 89). Les valeurs de ψ_{DCE} calculées dans les essais de diffusion sur le béton sont cependant très différentes suivant l'ion étudié. Ceci pourrait s'expliquer par la grande hétérogénéité du béton qui va à l'encontre de l'hypothèse H1.

	Pâte Sain	Pâte Partiellement lixivié	Pâte Lixivié	Béton Sain	Béton Immersé
$g_{DCE,Cl^-}/g_{DCE,Cs^+}$	0.5 / 1.8	1.0 / 1.0	1.4 / 0.6	0.8 / 2.9	1.3 / 0.1
$\psi_{DCE,Cl^-}/\psi_{DCE,Cs^+}$ (mV)	-16 / -15	-1 / 1	9 / 12	-5 / -26	6 / 63

Tableau 38 – Influence des phénomènes microscopiques dans la diffusion des chlorures et du césium au sein des différents matériaux étudiés

D'autre part, il est également nécessaire de prendre en compte les résultats obtenus avec les autres espèces ioniques comme le sodium, le lithium et le potassium. On constate que, dans un type de matériau donné, les ions chargés de la même manière ont la même tendance : tous les cations diffusent plus rapidement (ou moins rapidement) que le neutre. Cependant, pour un type de matériau donné, comme la pâte de ciment lixiviée (qui est la plus fournie en termes de résultats), les cations n'ont pas tous les mêmes facteurs de formation bien qu'ils aient la même charge or ils devraient être affectés de la même manière par les effets de double couche. Les potentiels électriques $\psi_{DCE,i}$ calculés par la méthode précédente, en supposant que les phénomènes microscopiques sont principalement les effets de DCE, sont très différents d'un cation à l'autre (Tableau 39). Or, le potentiel électrique ψ_{DCE} est commun à tous les ions de même valence. Cette contradiction nous pousse donc à supposer que les phénomènes microscopiques g_i affectant la diffusion d'une espèce i ne sont pas seulement liés à la DCE mais peuvent également provenir des propriétés d'hydratation différentes suivant les ions et/ou encore de leur taille (blocage physique) [184, 173].

Pâte Lixiviée	Cs+	Li+	Na+	K+
$\psi_{DCE,i}$ (mV)	12	4	16	3

Tableau 39 – Comparaison des potentiels électriques $\psi_{DCE,i}$ calculés avec les résultats de diffusion des espèces cationiques au sein de la pâte de ciment CEM V lixiviée

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de recherche ont permis d'apporter des éléments d'investigation sur la diffusion d'espèces ioniques dans un matériau cimentaire de microstructure complexe encore très peu étudié. La problématique principale était de développer un modèle macroscopique pour la simulation du transport diffusif réactif dans un matériau cimentaire. Une étude expérimentale d'essais de diffusion a été menée sur différentes espèces⁸⁴. L'essai principalement utilisé dans ces travaux est l'essai de diffusion accélérée sous champ électrique. Il a été complété et validé par des essais de diffusion naturelle (essais de lixiviation). Afin de gagner en précision de mesure et faire apparaître des phénomènes seulement visibles aux petites échelles, la procédure expérimentale de l'essai de migration a été optimisée (diminution du champ électrique appliqué et des concentrations en traceur, analyse par chromatographie...). Le modèle numérique élaboré dans PhreeqC et permettant de simuler les essais de diffusion a ensuite été calibré sur des pâtes de ciment classiquement utilisées dans la littérature. Le choix du logiciel est avant tout motivé par la possibilité de prendre en compte les réactions chimiques qui ont lieu durant la diffusion. Une collaboration avec l'un des développeurs de PhreeqC a permis de prendre en compte l'application d'un champ électrique aux bornes du matériau afin de pouvoir modéliser un essai de migration [107]. En parallèle, des essais de lixiviation ont permis de valider le modèle numérique implémenté pour les essais de migration et d'apporter des informations complémentaires sur le comportement diffusif des alcalins (le sodium et le potassium), espèces cationiques très présentes dans les matériaux cimentaires et encore très peu étudiées.

Le but de cette thèse, dans le cadre du stockage de déchets radioactifs, était de comparer le comportement diffusif d'espèces différemment chargées, d'abord sur pâte de ciment CEM V, puis sur béton CEM V. La composition de ces matériaux est à l'étude par l'Andra dans le cadre du projet Cigéo d'entreposage de déchets radioactifs. L'impact du matériau sur la diffusion d'une espèce ionique a été quantifié à l'aide d'un facteur de formation, noté $F_i = D_{E,i}/D_{L,i}$, qui représente le chemin disponible à la diffusion pour une espèce i dans le matériau (incluant non seulement la géométrie complexe de la microstructure mais également les effets microscopiques comme la DCE). Les résultats obtenus ont clairement montré que la charge de l'ion avait une influence significative sur son comportement diffusif, bien que certains modèles de la littérature utilisent un facteur de formation unique pour tous les ions (comme encore très récemment dans les argiles [188]). On observe également que les charges de surface dépendent de l'état de dégradation du matériau, que ce soit dans les essais de diffusion sur pâte de ciment comme dans les résultats préliminaires obtenus sur le béton. Le comportement des espèces en solution sera ainsi très différent sur un matériau sain et sur un matériau lixivié par l'eau provenant de la roche du Callovo-Oxfordien. L'influence de la charge globale de surface est d'autant plus importante que la concentration en traceur est faible, ce qui est le cas pour les radionucléides. En effet, cela implique une solution de force

⁸⁴ 10 essais de migration sur pâte de ciment et béton CEM V (réalisés en double) et 3 essais de diffusion naturelle (lixiviation et immersion) sur pâte et béton (réalisés également en double).

ionique faible, donc des phénomènes de double couche électrique (DCE) importants qualifiés par une grande longueur de Debye. La géométrie du matériau étudié dans ces travaux (CEM V) favorise une charge de surface importante. Les matériaux étudiés possèdent un réseau poreux fin et complexe, avec de nombreux pores de gel pouvant bloquer la diffusion d'espèce au vu de l'épaisseur de la double couche électrique (phénomènes d'exclusion anioniques ou cationiques suivant la charge de surface et de l'espèce considérées).

Contrairement à ce qui est classiquement considéré en diffusion des ions chlorure dans le béton armé des ouvrages de génie civil [110], les résultats de ces travaux montrent qu'il n'est pas possible en général de se satisfaire d'un coefficient unique pour quantifier la diffusion d'une espèce quelconque dans un matériau cimentaire. Cette hypothèse simplificatrice reste acceptable si les concentrations en traceurs sont assez élevées. Dans ce cas, il est possible de négliger les phénomènes microscopiques qui pourraient influencer la diffusion du traceur observé. On montre, en effet, dans le chapitre 3 de ces travaux, que l'analyse des mesures expérimentales classiquement effectuées dans la littérature donne des résultats similaires à ceux obtenus par modélisation sous PhreeqC si la concentration en chlorures est très élevée mais ce n'est pas le cas pour des concentrations en chlorure plus faibles. Cette analyse, qui permet de remonter au coefficient de diffusion effectif par mesure du flux en régime permanent, repose sur une modélisation très simpliste qui ne permet pas de quantifier avec précision le comportement diffusif des traceurs. En effet, la modélisation utilisée est souvent focalisée sur une seule espèce ionique, sans prise en compte des réactions chimiques et néglige les phénomènes microscopiques comme la DCE.

Le comportement d'autres traceurs, comme le césium ou le lithium, qui nécessiterait plus de précision reste très peu explorée. Les travaux effectués dans cette thèse apportent ainsi un regard nouveau sur le transport diffusif réactif multi-espèces dans les matériaux cimentaires de différents ions (césium, lithium ou encore D₂O) rarement mis en avant dans la littérature. Ils fournissent également des informations sur le comportement diffusif de ces espèces dans des matériaux à différents états de dégradation.

D'un point de vue expérimental, une grande précision de mesure est également obtenue grâce à la méthode de titrage par chromatographie ionique utilisée dans les essais qui ont été réalisés. On obtient également une grande précision dans la valeur des coefficients de diffusion calculés grâce à la mise en relation des résultats de différents essais (diffusion naturelle ou accélérée) avec PhreeqC et en exploitant un nombre de points de mesure important lors de chaque essai. Le nombre de points de mesure possible à obtenir est malheureusement limité dans le temps à cause de nombreux phénomènes physico-chimiques comme la carbonatation ou encore la formation d'hypochlorite qui se produisent au bout d'un certain temps. Le protocole expérimental nécessiterait des améliorations conséquentes afin de résoudre ce problème, comme le déroulement de l'essai sous atmosphère neutre avec régulation de température. Notons enfin que de prochaines analyses par imagerie sont déjà planifiées afin de confirmer la non dégradation de la microstructure des matériaux partiellement lixiviés et lixiviés qui a déjà pu être observée par mesure de porosité à l'eau et au mercure.

Sur le plan numérique, le principal avantage du logiciel PhreeqC est de prendre en compte la spécification des espèces en solution et les réactions chimiques qui ont lieu durant les essais de diffusion. Le modèle numérique utilisé inclut dans le facteur de formation F_i les phénomènes microscopiques comme la DCE qui modifie le comportement diffusif d'une espèce en fonction de sa charge. Il serait maintenant nécessaire de se tourner vers un modèle numérique plus robuste en diminuant le nombre d'ajustements. Pour les ions chlorure, cela passe par une mesure expérimentale des quantités de monosulfoaluminates et d'ettringite (par diffraction par exemple) responsable du retard en aval. Afin d'affiner la modélisation, le modèle numérique doit maintenant prendre en compte la DCE de manière plus réaliste et non plus à travers un paramètre ajustable g_i . L'amélioration du modèle nécessite également de prendre en compte d'autres phénomènes microscopiques comme l'hydratation de l'ion ou sa taille afin de modéliser les comportements différents au sein d'espèces de même charge (césium, lithium et alcalins) qui ont été observés. Il sera d'autant plus important d'identifier avec précision ces phénomènes microscopiques contenus dans le paramètre g_i lorsque les conditions expérimentales sont plus complexes, lorsque les charges de surfaces peuvent varier spatialement ou temporellement (comme dans l'essai d'immersion présenté au §4.3.3). Enfin, les paramètres géométriques comme la tortuosité ou la constrictivité,

difficilement mesurables expérimentalement pourraient être ajustés automatiquement de manière optimale grâce à un logiciel comme PEST par exemple [189].

Une autre piste de travail intéressante consisterait à ne garder le logiciel PhreeqC que pour simuler les réactions chimiques au sein des matériaux cimentaires. Il serait alors possible de le coupler à un logiciel de modélisation par éléments finis comme Comsol Multiphysics (ou Fenics – Python [190] qui est libre de droit) afin de gérer les équations de transport diffusif et les phénomènes de DCE. Notons, par exemple, l'élaboration par Nardi et al. [191] d'une interface gérant le couplage avec PhreeqC qui se parallélise facilement. Une discrétisation plus précise de la microstructure multi-échelles des matériaux cimentaires pourrait aussi être effectuée.

Enfin, il serait bon, à plus long terme, de se tourner vers une appellation et une définition commune du facteur F_i , noté facteur de formation dans ces travaux. On le retrouve dans la littérature sous différents noms suivant l'origine des auteurs : facteur de changement d'échelle (modélisation), porosité ou tortuosité apparente (dans les argiles) ... Il manque cependant jusqu'à présent une cohérence globale quant aux effets à prendre en compte ou non dans ce facteur et dans le processus de transport diffusif. Certains auteurs négligent les réactions chimiques et se focalisent sur une géométrie de la microstructure plus réaliste, d'autres auteurs choisissent de négliger les effets de double couche électrique...

REFERENCES

- [1] H. Taylor, *Cement Chemistry*, 2e éd., London: Thomas Telford Publishing, 1997.
- [2] AFNOR, NF EN 197-1, Avril 2012.
- [3] J.-M. Hoorelbeke, *Conteneurs pour le stockage de déchets HA et MAVL*, Ed. Techniques Ingénieur, 2009.
- [4] P. Barret et D. Bertrandie, «Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and Ca_2SiO_4 ,» *Journal de Chimie physique*, vol. 83, n° 111/12, pp. 765-775, 1986.
- [5] E. J. Reardon, «Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems,» *Waste Management*, vol. 12, pp. 221-239, 1992.
- [6] S. A. Stronauch et F. P. Glasser, «Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of CSH system at 25°C,» *Advances in Cement Research*, vol. 9, n° 136, pp. 167-181, 1997.
- [7] J. Ollivier et A. Vichot, *La durabilité des bétons - Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*, Paris, 2008.
- [8] V. Baroghel-Bouny, *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, Analyse, Interprétations*, Paris: Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.
- [9] T. C. Powers et T. L. Brownyards, «Studies of the physical properties of hardened cement paste,» *Bulletin 22, Research Laboratories of the Portland Cement Association*, 1948.
- [10] R. F. Fieldman et P. J. Sereda, «A new model for hydrated portland cement and its practical implications,» *Engineering Journal* vol. 53, no. 8/9, pp. 53-59, 1970.
- [11] C. Roosz, S. Gaboreau, S. Grangeon, D. Prêt, V. Montouillout, N. Maubec, S. Ory, P. Blanc, P. Vieillard et P. Henocq, «Distribution of Water in Synthetic Calcium Silicate Hydrates,» *Langmuir*, vol. 32, n° 127, pp. 6794-6805, 2016.
- [12] H. Viallis-Terisse, *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*, Université de Bourgogne, 2000.
- [13] S. Brunauer, D. L. Kantro et L. E. Copeland, «The stoichiometry of the hydration of the Beta-dicalcium silicate and tricalcium silicate at room temperature,» *Journal of the American Society*, vol. 80, pp. 761-767, 1958.
- [14] U. R. Berner, «Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment,» *Waste Management* vol. 12, pp. 201-219, 1992.
- [15] I. Odler, *Special Inorganic Cements*, Taylor & Francis, 2000.
- [16] J. Ollivier, J. C. Maso et B. Bourdette, «Interfaciale transition zone in concrete,» *Advanced Cement Based Materials*, n° 12(1), pp. 30-38, 1995.
- [17] J.-P. Ollivier et J.-M. Torrenti, *La durabilité des bétons - Chapitre 3*, Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, 2008.
- [18] A. Neville, *Propriétés des bétons*, Eyrolles, 2000.
- [19] AFNOR, NF P 18-459, Mars 2010.
- [20] A. Jenni, U. Mader, C. Lerouge, S. Gaboreau et S. B., «In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay,» *Physics and Chemistry of the Earth* 70-71, pp. 71-83, 2014.
- [21] D. Pret, P. Sardini, R. Zellagui et S. S., «Porosity distribution in a clay gouge by image processing of C-14-polymethylmethacrylate autoradiographs: case study of the fault of St. Julien (basin of Lodeve, France),» *Appl. Clay Sci* 27, pp. 107-118, 2004.

- [22] C. Galle, «Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - a comparative study between oven, vacuum and freeze-drying.,» *Cem. Concr. Res.* 31, pp. 1467-1477, 2001.
- [23] K. H. Hellmuth, M. Siitarikauppi et A. Lindberg, «Study of porosity and migration pathways in crystalline rock by impregnation with C-14-polymethylmethacrylate.,» *J. Contam. Hydrol.* 13, pp. 403-418, 1993.
- [24] S. Sammartino, M. Siitari-Kauppi, A. Meunier, P. Sardini, A. Bouchet et T. E., «An imaging method for the porosity of sedimentary rocks: adjustment of the PMMA method - example of a characterization of a calcareous shale,» *J. Sediment. Res.* 72, pp. 937-943, 2002.
- [25] P. C. Carman, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15, London, 1935.
- [26] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, P. Dumargue et S. Sammartino, «A new model to calculate water permeability of cement-based materials from MIP results,» *Advances in Cement Research*, n° 114, pp. 43-49, 2002.
- [27] J. Brakel et P. M. Heerthes, «Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor,» *Journal of Heat Mass Transfer*, vol. 17, pp. 1093-1103, 1974.
- [28] O. Amiri, A. Aït-Mokhtar et M. Sarhani, «Tri-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry tests,» *Advances in Cement Research*, vol. 17, n° 11, pp. 39-45, 2005.
- [29] D. P. Bentz et E. J. Garboczi, «Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model,» *Cement and Concrete Research*, vol. 21, pp. 325-344, 1991.
- [30] A. Muller et K. Scrivener, «A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with 1H NMR relaxometry,» *Cement and Concrete Research*, n° 1100, pp. 350-360, 2017.
- [31] V. Baroghel-Bouny et A. Ammouche, *GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons - Sous-groupe "Microstructure"*, Presses des Ponts, 2007.
- [32] J. P. Skalny, «Concrete Durability : A multibillion-Dollar Opportunity,» *National Research Council*, 1987.
- [33] K. Snyder, «The relationship between the formation factor and the diffusion coefficient of porous materials saturated with concentrated electrolytes: theoretical and experimental considerations,» *Concrete Science and Engineering*, vol. 3, n° 112, pp. 216-224, 2001.
- [34] G. Taché, V. Bouteiller et M. Brouxel, «Le diagnostic des ouvrages en béton armé dégradés par la corrosion,» *Matériaux & Techniques*, n° 13, p. 187, 2010.
- [35] Nordtest method, NT BUILD 443 : Concrete, Hardened, Finland, 1995.
- [36] CTLGroup, AASHTO T 259 Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration, USA, 1980.
- [37] M. Collepardi, Penetration of chloride ions into cement paste and concrete, American Ceramic Society, 1975.
- [38] L. O. Nilsson, P. Sandberg, E. Poulsen, L. Tang, A. Andersen et J. M. Frederiksen, Chloride penetration into concrete, State of the art, A system for estimation of chloride ingress into concrete, Theoretical background, Copenhagen: Dansih Road Directorate, 1997.
- [39] A. Fick, «Uber Diffusion,» *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 94, pp. 59-86, 1855.
- [40] L. Tang et L. O. Nilsson, «Rapid determination of the chloride diffusibility in concrete by applying an electrical field,» *ACI materials journal*, n° 189, pp. 49-53, 1992.
- [41] Nordtest method, NT BUILD 492 : Concrete, Mortar and Cement-based Repair, Finland, 1999.
- [42] L. Tang, Chloride transport in concrete - Measurement and prediction, Gothenburg: Building Materials, 1996.
- [43] M. Castellote, C. Andrade et C. Alonso, «Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments,» *Cement and Concrete Research*, n° 129, pp. 1799-1809, 1999.
- [44] T. Graham, «Diffusion in liquids,» *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 1, p. 140, 1850.
- [45] J. Cranck, *The mathematics of diffusion*, Oxford: Clarendon Press, 1975.

- [46] E. L. Cussler, Diffusion, mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press, 1997.
- [47] M. Glaus, S. Frick, R. Rossé et L. Van Loon, «Comparative study of tracer diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$ and $^{36}\text{Cl}^-$ in compacted kaolinite, illite and montmorillonite,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, n° 174, pp. 1999-2010, 2010.
- [48] T. Zhang, Chloride diffusivity in concrete and its measurement from steady state migration testing, Norwegian University of Science and Technology, 1997.
- [49] J. P. Bigas, La diffusion des ions chlore dans les mortiers, Insa Toulouse, 1994.
- [50] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, P. Dumargue et A. Bouguerra, «On the applicability of washburn law : study of mercury and water flow properties in cement-based materials,» *Materials and structures*, vol. 37, pp. 107-113, 2004.
- [51] A. Recuero, C. Andrade, M. A. Sanjuán et O. Rio, «Calculation of chloride diffusivity in concrete from migration experiments, in non steady-state conditions,» *Cement and Concrete Research*, n° 124(7), pp. 1214-1228, 1994.
- [52] W. Nernst, «Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen,» *Zeitschr f Phys Chem*, n° 14, pp. 129-181, 1889.
- [53] M. Planck, «Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Electrolyten,» *Zeitschr f Phys*, n° 194, pp. 469-472, 1935.
- [54] V. Baroghel-Bouny, Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes, 2005.
- [55] D. Whiting, «Rapid measurement of the chloride permeability of concrete,» *Public Roads*, n° 145, pp. 101-112, 1981.
- [56] ASTM, «ASTM C1202 Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration,» *Annual book of ASTM Standard*, vol. 4, n° 12, pp. 650-655, 2003.
- [57] M. Carcassès, J.-P. Bigas, O. Truc et J.-P. Ollivier, «Diffusion des chlorures dans le béton saturé» *Revue française de génie civil*, vol. 2, n° 16, pp. 227-250, 2002.
- [58] C. Andrade, «Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements,» *Cement and Concrete Research*, vol. 3, n° 123, pp. 724-742, 1993.
- [59] A. Xu et S. Chandra, «A discussion of the paper "calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements" by C. Andrade,» *Cement and Concrete Research*, vol. 24, n° 12, pp. 375-379, 1994.
- [60] C. Andrade, «A reply to the discussion by A. Xu and S. Chandra of the Paper "calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements",» *Cement and Concrete Research*, vol. 24, n° 12, pp. 375-379, 1994.
- [61] O. Amiri, A. Aït-Mokhtar et A. Seigneurin, «A complement to the discussion of A. Xu* and S. Chandra* about the paper "Calculation of chloride coefficient diffusion in concrete from ionic migration measurements" by C. Andrade**,» *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n° 16, pp. 951-957, 1997.
- [62] A. Xu, «A reply to the discussion of the discussion of the paper: "Calculation of chloride coefficient diffusion in concrete from ionic migration measurements" by O. AMIRI et al,» *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n° 16, pp. 959-961, 1997.
- [63] J. S. Newman, Electrochemical Systems, 2e éd., Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1991.
- [64] P. Sandberg, L. O. Nilsson, E. Poulsen et H. E. Sorensen, «Chloride penetration into concrete,» Hetek Report, The Road Directorate, 1996.
- [65] O. Truc, J. Ollivier et C. M., «A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test,» *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 126(4), pp. 217-226, 2000.
- [66] S. Lorente, S. Julien et D. Voinitchi, «The relation between electrokinetics and chloride transport through cement-based materials,» *Cement and concrete Composite*, n° 130, pp. 157-166, 2008.
- [67] K. Hauck, «The effect of curing temperature and silica fume on chloride migration and pore structure of high-strength concrete,» University of Trondheim, Norway, 1993.

- [68] O. E. Gjorv et T. Zhang, «An electrochemical method for accelerated testing of chloride diffusivity in concrete,» *Cement and concrete Research*, n° 124, pp. 1534-1548, 1994.
- [69] AFNOR, Essai de lixiviation NF X31-210, 1992.
- [70] O. Omikrine Metalssi et A. Aït-Mokhtar, «A Proposed Methodology for a Quantitative Investigation of Carbonation in Polymer-Modified Mortars,» *Experimental Techniques*, vol. 33, n° 16, pp. 1747-1567, 2009.
- [71] O. Omikrine Metalssi, «Étude des couplages hydratation-échanges hydriques carbonatation dans les mortiers modifiés polymères,» Université de La Rochelle, 2006.
- [72] K. Bourbatache, O. Millet et A. Aït-Mokhtar, «Ionic transfer in charged porous media. Periodic homogenization and parametric study on 2D microstructures,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, n° 121, pp. 5979-5991, 2012.
- [73] J. Jackson, *Classical electrodynamics*, 2e éd., New York: John Wiley & Sons, 1975.
- [74] P. Debye et E. Huckel, «The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena,» *Physikalische Zeitschrift*, vol. 24, pp. 185-206, 1923.
- [75] C. Davies, *Ion Association*, London: Butterworths, 1962.
- [76] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, 2nd edition, 2001.
- [77] G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, 1984.
- [78] M. Bourbatache, *Modélisation du transfert des ions chlorures dans les matériaux cimentaires par homogénéisation périodique*, Université de La Rochelle, 2009.
- [79] S. Chatterji et M. Kawamura, «Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste,» *Cement and concrete research*, n° 122, pp. 774-782, 1992.
- [80] O. Stern, «Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht,» *Z. Elektrochem*, n° 130, pp. 508-511, 1924.
- [81] D. Grahame, «Mathematical theory of the Faradic admittance,» *Journal of Electrochemical Society*, vol. 99, p. 370, 1952.
- [82] J. O. Bockris, B. E. Conway et E. Yeager, *The Double Layer* vol. 1 of *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, New York: Plenum Press, 1980.
- [83] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner et J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry: An Experimental Approach*, Addison-Wesley, 1975.
- [84] C. Moyne et M. Murad, «A Two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and onsager's reciprocity relations in expansive clays: I Homogenization analysis,» *Transport in Porous Media*, n° 162, pp. 333-380, 2006.
- [85] P. Atkins et J. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*, 7e éd., Oxford University Press, 2002.
- [86] L. Antropov, *Electrochimie théorique*, 1979.
- [87] B. Dobias, *Coagulation and Flocculation*, vol. 47 of *Surfactant Sciences Series*, New York: Marcel Dekker, 1993.
- [88] G. H. Bolt, M. F. De Broodt, M. H. B. Hayes et M. B. McBride, *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*, vol. 190 of *E: Applied Sciences*, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [89] C. Shackelford et D. Daniel, *Diffusion in saturated soil*, 1991.
- [90] P. Hennocq, *Modélisation des interactions ioniques à la surface des Silicates de Calcium Hydratés*, Québec, 2005.
- [91] T. Luping et L. O. Nilsson, «Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars,» *Cement and Concrete Research*, vol. 23, pp. 247-253, 1993.
- [92] A. Delagrave, *Mécanismes de pénétration des ions chlore et de dégradation des systèmes cimentaires normaux et à haute performance*, Québec: Université de Laval, 1996.
- [93] H. Zibara, *Binding of External Chlorides by Cement Pastes*, University of Toronto, 2001.
- [94] A. J. Valocchi, R. L. Street et P. V. Roberts, «Transport of ion-exchanging solutes in groundwater: chromatographic theory and field simulation,» *Water Resources Research*, vol. 17 no 5, pp. 1517-1527, 1981.

- [95] P. Henocq, «A sorption model for alkalis in cement-based materials - Correlations with solubility and electrokinetics properties,» *Physics and Chemistry of the Earth*, n° 199, pp. 184-193, 2017.
- [96] R. Barbarulo, Comportement des matériaux cimentaires : action des sulfates et de la température, Québec: Ecole Nationale Supérieure et Université Laval, 2002.
- [97] Y. Maltais, J. Marchand, P. Henocq, T. Zhang et J. Duchesne, «Ionic interactions in cement-based materials: Importance of physical and chemical interactions in presence of chloride or sulfate ions,» *Materials Science of Concrete VIII*, 2004.
- [98] S. Whitaker, «Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media : A theory of drying,» *Elsevier*, vol. 13, pp. 119-203, 1977.
- [99] E. Samson et J. Marchand, «Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials,» *Computers and Structures*, vol. 85, n° 123-24, pp. 1740-1756, 2007.
- [100] E. Sanchez Palencia, Non Homogeneous Media and Vibration Theory, Volume lecture notes in Physics, 1980.
- [101] J.-L. Auriault et J. Lewandowska, «Diffusion/adsorption/advection macrotransport in soils,» *Eur. J. Mech*, vol. 15, n° 14, pp. 681-704, 1996.
- [102] K. Bourbatache, O. Millet et A. Aït-Mokhtar, «Multi-scale periodic homogenization of ionic transfer in cementitious materials,» *Heat and Mass Transfer*, vol. 52, n° 18, pp. 1489-1499, 2016.
- [103] G. Allaire, A. Damlamian et V. Hornung, «Homogenization and two-scale convergence on periodic surfaces and application,» *SIAM J. Math. Anal.*, vol. 23, n° 16, pp. 1482-1518, 1992.
- [104] U. Hornung, «Homogenization and Porous Media,» *Interdisciplinary Applied Mathematics*, vol. 6, 1997.
- [105] G. Nguetseng, «A general convergence result for a functional related to the theory of homogenization,» *SIAM J. Math. Anal.*, vol. 20, n° 13, pp. 608-623, 1989.
- [106] G. Gagneux et O. Millet, «Homogenization of the Nernst-Planck-Poisson system by two-scale convergence,» *J. Elast*, n° 1114, pp. 69-84, 2014.
- [107] C. Appelo, «Solute transport solved with the Nernst-Planck equation for concrete pores with 'free' water and a double layer,» *Cement and Concrete Research*, n° 1101, pp. 102-113, 2017.
- [108] G. Arliguie et H. Hornain, Grandeurs associées à la durabilité des bétons, Presse des Ponts, 2007.
- [109] E. Samson, G. Lemaire, J. Marchand et J. Beaudoin, «Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions,» *Computational Materials Science*, vol. 15, no 3, pp. 285-294, 1999.
- [110] R. Patel, Q. Phung, S. Seetharam, J. Perko, D. Jacques et N. Maes, «Diffusivity of saturated ordinary Portland cement-based materials: A critical review of experimental and analytical modelling approaches,» *Cement and Concrete Research*, vol. 90, pp. 52-72, 2016.
- [111] J. Rubin, «Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature reactions,» *Water Resources Research*, vol. 19, no 5, pp. 1231-1252, 1983.
- [112] C. Miller et L. Benson, «Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogenous system: model development and application,» *Water Resources Research*, vol. 19, no 2, pp. 381-391, 1983.
- [113] G. T. Yeh et V. S. Tripathi, «A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components,» *Water Resources Research*, vol. 25 no 1, pp. 144-164, 1989.
- [114] E. Hansen et V. Saouma, «Numerical simulation of reinforced concrete deterioration - part 1: chloride diffusion,» *ACI Materials Journal*, vol. 96 no2, pp. 173-180, 1999.
- [115] S. Swaddiwudhipong, S. F. Wong, T. H. Wee et S. L. Lee, «Chloride ingress in partially and fully saturated concretes,» *Concrete Science and Engineering*, vol. 2, pp. 17-31, 2000.
- [116] L. Y. Li et C. L. Page, «Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete: influence of ionic activity coefficients,» *Computational Materials Science*, vol. 9, pp. 81-115, 1987.
- [117] L. Tang et L. O. Nilsson, «Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars,» *Cement and Concrete Research*, vol. 23, pp. 247-253, 1993.

- [118] B. Perez, Service life modeling of R.C. Highway structures exposed to chlorides, University of Toronto, 1999.
- [119] J. Arsenault, Etude des mécanismes de transport des ions chlore dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration, INSA Toulouse, 1999.
- [120] O. Francy, Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés, INSA-UPS Toulouse, 1998.
- [121] N. Planel, Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons, Université de Marne-la-Vallée, 2002.
- [122] D. Parkhurst et C. Appelo, User's guide to Phreeqc (version2), Denver, 1999.
- [123] J. Rimstidt, A. Balog et J. Webb, «Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions,» *Geochim. Cosmochim.*, n° %162, pp. 1851-1863, 1998.
- [124] D. L. Parkhurst et C. A. J. Appelo, «Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations,» *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, vol. 6, p. 497, 2013.
- [125] C. Appelo, L. Van Loon et P. Wersin, «Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, n° %174, pp. 1201-1219, 2010.
- [126] H. Prommer, G. Davis et D. Barry, «PHT3D- a three dimensional biochemical transport model for modelling natural and enhanced remediation,» *Proceedings of the 1999 Contaminated Site Remediation Conference: Challenges Posed by Urban and Industrial Contaminants*, pp. 351-358, 1999.
- [127] C. Steefel et K. MacQuarrie, CrunchFlow: Software for Modeling Multicomponent Reactive Flow Transport, Berkeley, 2008.
- [128] H. Friedmann, O. Amiri, A. Aït-Mokhtar et P. Dumargue, «A direct method to determining chloride diffusion coefficient by using migration test,» *Cement and Concrete Research*, n° %134, pp. 1967-1973, 2004.
- [129] K. Krabbenhoft et J. Krabbenhoft, «Application of the Poisson-Nernst-Planck equations to the migration test,» *Cement and Concrete Research*, n° %138, pp. 77-78, 2008.
- [130] H. Friedmann, Modélisation multi-espèces de l'électro-diffusion instationnaire des ions chlorures dans le mortiers de ciment, Université de La Rochelle, 2003.
- [131] F. Schmidt et F. Rostasy, «A method for calculation of the chemical composition of the concrete pore solution,» *Cement and Concrete Research*, n° %123, pp. 1159-1168, 1993.
- [132] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, O. Poupard et P. Dumargue, «A new method for determination of chloride flux in cement-based materials from chronoamperometry,» *Cement and Concrete Composites*, n° %124(4), pp. 339-345, 2004.
- [133] P. Longuet, L. Burglen et A. Zelwer, La phase liquide de ciment hydraté, Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques, 1973.
- [134] AFNOR, «NF P18-560,» Septembre 1990.
- [135] M. Priel, «Incertitudes de mesure et tolérances,» *Techniques de l'ingénieur*, n° %1R285 V2, 1999.
- [136] A. Younsi, A. Aït-Mokhtar et A. Hamami, «Investigation of some electrochemical phenomena induced during chloride migration test on cementitious materials,» *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 3, n° %121, pp. 303-318, 2017.
- [137] J. Loche, Etude du transfert d'ions chlorures à travers des mortiers de ciment par diffusion-migration. Suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique, Université de La Rochelle, 2001.
- [138] H. Harned et B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, New York: Reinhold, 1958.
- [139] G. Ohm, Die galvanische Kette : mathematisch bearbeitet, 1827.
- [140] P. Kissinger et W. Heineman, Heineman Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, CRC Press, 1996.

- [141] J.-M. Loche, A. Ammar et P. Dumargue, «Influence of the migration of chloride ions on the electrochemical impedance spectroscopy of mortar paste,» *Cement and Concrete Research*, n° %135, pp. 1797-1803, 2005.
- [142] H. Bourles et H. Guillard, *Commande des systèmes. Performance et robustesse*, Ellipses, 2012.
- [143] A. Soufi, *Étude de la durabilité des systèmes béton armé – mortiers de réparation en milieu marin*, La Rochelle, 2013.
- [144] C. Anthony, C. Appelo et P. Wersin, «Multicomponent diffusion modeling in clay systems with application to the diffusion of tritium, iodide and sodium in opalinus clay,» *Environnement Science Technology*, n° %141, pp. 5002-5007, 2007.
- [145] C. Appelo et D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution*, Amsterdam: CRC Press, 2005.
- [146] D. Parkhurst, D. Thorstenson et L. Plummer, «PHREEQCE - A computer program for geochemical calculations,» *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, pp. 80-96, 1980.
- [147] D. Parkhurst et C. Appelo, «Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations,» *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, vol. 6, p. 497, 2013.
- [148] P. Blanc, X. Bourbon, A. Lassin et E. Gaucher, «Chemical model for cement-based materials: thermodynamic data assessment for phases other than CSH,» *Cement and Concrete Research*, n° %140, pp. 1360-1374, 2010.
- [149] E. Fehlberg, Low-order classical Runge-Kutta formulas with step size control and their application to some heat transfer problems, NASA Technical Report 315, 1969.
- [150] J. Raphson, *Analysis aequationum universalis seu ad aequationes algebraicas resolvendas methodus generalis, & expedita, ex nova infinitarum serierum methodo, deducta ac demonstrata*, Gand: typis Tho. Braddyll, prostant venales apud Johannem Taylor, 1697.
- [151] I. Barrodale et F. Roberts, «Solution of the Constrained l_1 Linear Approximation Problem,» *ACM Transactions on Mathematical Software*, vol. 6, n° %12, pp. 231-235, 1980.
- [152] A. Truesdell et B. Jones, *Wateq, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters*, U.S. Geol. Surv NTIS PB-220 464, 1973.
- [153] D. Langmuir, *Aqueous environmental geochemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1997.
- [154] R. Garrels et C. Christ, *Solutions, minerals and equilibria*, New York: Harper and Row, 1965.
- [155] D. Grahame, «The electrical double layer and the theory of electrocapillarity,» *Chem Rev*, vol. 41, n° %1441, 1947.
- [156] C. Gerald et P. Wheatley, *Applied Numerical Analysis*, 7e éd., Pearson, 2004.
- [157] *Maxima Manual Version 5.40.5.g596e3f0*, 2017.
- [158] J. Vinograd et J. McBain, «Diffusion of electrolytes and of the ions in their mixtures,» *Journal of The American Chemical Society*, vol. 7, n° %163, pp. 2008-2015, 1941.
- [159] C. Anthony et J. Appelo, *Solute transport solved with the Nernst-Planck equation for concrete pores with "free" water and a double layer*, (En cours), 2017.
- [160] R. Robinson et R. Stokes, *Electrolyte Solutions: The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*, London: Butterworths Scientific Publications, 1959.
- [161] J. Charney, R. Fjortoft et J. Von Neumann, «Numerical Integration of the Barotropic Vorticity Equation,» *Tellus*, vol. 2, pp. 237-254, 1950.
- [162] C. Appelo, «A selection of publications,» 27 Octobre 2017. [En ligne]. Available: <http://www.hydrochemistry.eu/pub/index.html>.
- [163] Andra, «Thermochimie,» [En ligne]. Available: <https://www.thermochimie-tdb.com/>.
- [164] P. Blanc, X. Bourbon, A. Lassin et E. Gaucher, «Chemical model for cement-based materials: temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases,» *Cement and Concrete Research*, n° %140, pp. 851-866, 2010.

- [165] J. Diederik, L. Wang, E. Martens et D. Mallants, «Thermodynamic database (CEM DATA07) for concrete in PHREEQC format,» 2013. [En ligne]. Available: http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/62204/---/l=1.
- [166] F. Barberon, V. Baroghel-Bouny, H. Zanni, B. Bresson, J.-B. D'Espinose de la Caillerie, L. Malosse et Z. Gan, «Interactions between chloride and cement-paste materials,» *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 23, pp. 267-272, 2005.
- [167] P. Vanysek, «Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution,» *CRC Press LLC*, 2000.
- [168] H. Sato, M. Yui et H. Yoshikawa, «Ionic diffusion coefficients of Cs⁺, Pb²⁺, Sm²⁺, Ni²⁺, SeO₄²⁻ and TcO₄⁻ in free water determined from conductivity measurements,» *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 33, n° 112, pp. 950-955, 2016.
- [169] C. Labbez, I. Pochard, B. Jönsson et A. Nonat, «CSH/solution interface: experimental and Monte Carlo simulations on calcium silicate hydrate,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 18, n° 1110, pp. 9219-9230, 2006.
- [170] S. Violet, S. Bejaoui et J. Ollivier, «Microstructure et propriétés de transport des pâtes de ciment,» Rapport NT DPC/SCCME 05-307-A, CEA, Saclay, France, 2005.
- [171] O. Amiri, A. Aït-Mokhtar et P. Dumargue, «Optimisation de l'exploitation de l'essai d'électrodifusion d'ions chlorures dans le béton,» *Revue Française de Génie Civil*, pp. 269-278, 2000.
- [172] S. Pradelle, M. Thiery et V. Baroghel-Bouny, «Sensitivity analysis of chloride ingress models: Case of concretes immersed in seawater,» *Construction and Building Materials*, vol. 136, pp. 44-56, 2017.
- [173] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat et J.-C. Petit, «Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Intercating with Alkaline Cations,» *Journal of Colloid and Interface Science*, n° 1244, pp. 58-65, 2001.
- [174] G. Plusquellec et A. Nonat, «Interactions between calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium chloride, bromide and nitrate,» *Cement and Concrete Research*, n° 190, pp. 89-96, 2016.
- [175] I. Pointeau, P. Reiller, N. Macé, C. Landesman et N. Coreau, «Measurement and modelling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as function of degradation,» *Journal of Colloid and Interface Science*, n° 1300, pp. 33-44, 2006.
- [176] T. Melkior, Etude méthodologique de la diffusion de cations interagissants dans les argiles, Paris, 1999.
- [177] R. Kirkpatrick, J. Yarger, P. McMillan, P. Yu et X. Cong, «Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite and jennite,» *Adv. Cem. Bas. Mat.*, vol. 5, pp. 93-99, 1997.
- [178] R. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science: Principle and Applications, New York: Academic Press, 1981.
- [179] L. Nachbaur, Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise, Université de Bourgogne, 1997.
- [180] S. Altmann, C. Tournassat, F. Goutelard, J. Parneix, T. Gimmi et N. Maes, «Diffusion-driven transport in clayrock formations,» *Appl. Geochem*, n° 127, pp. 463-478, 2012.
- [181] F. Bazer-Bachi, Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts, Lorraine, 2005.
- [182] Y. Tachi et K. Yotsuji, «Diffusion and sorption of Cs⁺, Na⁺, I⁻ and HTO in compacted sodium montmorillonite as a function of porewater salinity: integrated sorption and diffusion model,» *Geochim. Cosmochim. Acta*, n° 1132, pp. 75-93, 2014.
- [183] S. Savoye, C. Beaucaire, B. Grenut et A. Fayette, «Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study,» *Applied Geochemistry*, n° 161, pp. 41-52, 2015.
- [184] T. Melkior, S. Yahiaoui, S. Motellier et V. Barthes, «Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock,» *Phys. Chem. Earth*, n° 132, pp. 453-462, 2007.

- [185] T. Eriksen, M. Jansson et M. Molera, «Sorptions effects on cation diffusion in compacted bentonite,» *Engineering Geology*, n° 154, pp. 231-236, 1999.
- [186] I. Bourg, Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets: Transport diffusif des traceurs ioniques (Na⁺, Sr²⁺, Cs⁺ et Cl⁻) dans la bentonite sodique compactée saturée et titration acide-base de la montmorillonite, PhD Pau, 2004.
- [187] P. Jacquier, D. Hainos, J.-C. Robinet, M. Herbette, B. Grenut, A. Bouchet et C. Ferry, «The influence of mineral variability of Callovo-Oxfordian clay rocks on radionuclide transfer properties,» *Applied Clay Science*, vol. 83, pp. 129-136, 2013.
- [188] R. Tinnacher, M. Holmboe, C. Tournassat, I. Bourg et J. Davis, «Ion adsorption and diffusion in smectite molecular, pore and continuum scale views,» *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 177, pp. 130-149, 2016.
- [189] J. Doherty, «PEST, model-independent parameters estimations: User manual, 5th edn, Addendum to the PEST manual,» 2015. [En ligne]. Available: www.pesthomepage.org.
- [190] A. Logg, K.-A. Mardal et G. Wells, Automated Solution of Differential Equations by the Finite Element Method: The Fenics Book, Berlin: Springer-Verlag, 2012.
- [191] A. Nardi, A. Idiart, P. Trincherro, L. Manuel de Vries et J. Molinero, «Interface COMSOL-PHREEQC (iCP), an efficient numerical framework for the solution of coupled multiphysic and geochemistry,» *Computers & Geosciences*, n° 169, pp. 10-21, 2014.
- [192] L. Adam et G. Gordon, «Hypochlorite Ion Decomposition: Effects of Temperature, Ionic Strength, and Chloride Ion,» *Inorganic Chemistry*, vol. 38, n° 16, pp. 1299-1304, 1999.
- [193] U. Dahal et N. Adhikari, «Molecular dynamics study of diffusion of heavy water in normal water at different temperatures,» *Journal of Molecular Liquids*, n° 1167, pp. 34-39, 2012.

USINE DU TEIL

CEM I 52,5 N CE CP2 NF "BLANC"

Déclaration de performance n° 0333-CPR-1202

SERVICES EXCLUSIFS +

Centre de Relation Clientèle
0820 880 007
Numéro indigo 0 196 TTCim

NF EN 197-1 NF P 15-318



CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

Résistances mécaniques (MPa)				DP (min)	Stabilité (mm)	MV (g/cm ³)	SSB (cm ³ /g)	Demande en eau (%)	Q41 (J/g)	L*
1 jour	2 jours	7 jours	28 jours							
23,7	32,7	47,5	62,1	106	0,9	3,1	4170	26,9	292	93,4

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

SO ₃ (%)	2,4
Cl ⁻ (%)	< 0,10
Perte au feu 950°C	1,85
Insolubles (%)	0,13
S ⁻ (%)	< 0,10
Alcalins [Na ₂ O + 0,658 K ₂ O] (%)	0,63
Alcalins actifs [selon recommandations LCPC 1994] (%)	nd
Vc coefficient de variation des alcalins actifs [selon recommandations LCPC 1994]	nd

CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES

Clinker LE TEIL	95%	Constituant secondaire	5%
CaO/SiO ₂	2,74	Calcaire	
MgO (%)	0,5		
C ₂ S (%)	58,5		
C ₂ S (%)	28,3		
C ₃ A (%)	6,1		
C ₄ AF (%)	0,8		
		Total des constituants 100%	

AUTRES CONSTITUANTS

Pilâtre (%)	2,6
Agent de mouture AMA14E/TDA7039 - Teneur en extrait sec (%)	0,06 / 0,06

LIVRAISON EN VRAC

nd : non déterminé

Les modifications par rapport à la version précédente apparaissent sur fond bleu



Date de révision : 01 avril 2014

Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de Lafarge Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif, ils sont susceptibles de variation dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de Lafarge Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel ou sur notre site internet www.lafarge-france.fr

Figure 104 - [Annexe] Ciment CEMI Blanc : Fiche technique

Stockage	A l'abri du gel. En cas de gel accidentel, le produit retrouve ses qualités d'origine une fois dégelé lentement et réhomogénéisé.
Conservation	6 mois dans son emballage d'origine intact.
Données techniques	
densité	1,070 ± 0,020
pH	4,5 ± 1,0
Extrait sec (%)	33,0 ± 1,5% (NF EN 480-8) 33,0 ± 1,6% (Méthode halogène selon NF 085)
Teneur en Cl ⁻	≤ 0,1 %
Teneur en Na ₂ O _{éq}	≤ 1 %
Conditions d'application	
Dosage	Plage de dosage : 0,1 à 5,0% du poids de liant ou du ciment selon la fluidité et les performances recherchées.
Mise en œuvre	
Préparation du mélange	SIKA VISCOCRETE TEMPO 9 est ajouté, soit, en même temps que l'eau de gâchage, soit en différé dans le béton préalablement mouillé avec une fraction de l'eau de gâchage.
Précautions d'emploi	En cas de contact avec la peau, laver abondamment à l'eau. Consulter la fiche de données de sécurité accessible sur Internet www.sika.fr
Mentions légales	Produit réservé à un usage strictement professionnel Nos produits bénéficient d'une assurance de responsabilité civile. «Les informations sur la présente notice, et en particulier les recommandations relatives à l'application et à l'utilisation finale des produits SIKA, sont fournies en toute bonne foi et se fondent sur la connaissance et l'expérience que la Société SIKA®a acquises à ce jour de ses produits lorsqu'ils ont été convenablement stockés, manipulés et appliqués dans des conditions normales. En pratique, les différences entre matériaux, substrats et conditions spécifiques sur site sont telles que ces informations ou toute recommandation écrite ou conseil donné n'impliquent aucune garantie de qualité marchande autre que la garantie légale contre les vices cachés. Nos agences sont à votre disposition pour toute précision complémentaire. Notre responsabilité ne saurait d'aucune manière être engagée dans l'hypothèse d'une application non conforme à nos renseignements. Les droits de propriété détenus par des tiers doivent impérativement être respectés. Toutes les commandes sont acceptées sous réserve de nos Conditions de Vente et de Livraison en vigueur. Les utilisateurs doivent impérativement consulter la version la plus récente de la notice correspondant au produit concerné, qui leur sera remise sur demande.»



SIKA France S.A.
84, rue Edouard Vaillant – BP 104
93351 Le Bourget Cedex
France

Tel. : 01 49 92 80 00
Fax : 01 49 92 80 21
www.sika.fr

Organisme de certification :
AFNOR CERTIFICATION
11, avenue Francis de Pressensé
93571 Saint-Denis La Plaine cedex
France

<p style="text-align: center;"><i>Define</i></p> <p>SOLUTION <i>a-b</i></p> <p>USE</p> <p>SAVE</p> <p>COPY</p> <p>INCLUDES</p>	<p style="text-align: center;"><i>Physical Action</i></p> <p>MIX <i>a-b</i></p> <p>TRANSPORT</p> <p>REACTION_TEMPERATURE</p> <p>REACTION_PRESSURE</p>	<p style="text-align: center;"><i>Chemical Reaction</i></p> <p>REACTION <i>a-b</i></p> <p>EQUILIBRIUM_PHASES <i>a-b</i></p> <p>GAS_PHASE <i>a-b</i></p> <p>SOLID_SOLUTION <i>a-b</i></p> <p>KINETICS <i>a-b</i></p> <p>EXCHANGE <i>a-b</i></p> <p>SURFACE <i>a-b</i></p>
<p style="text-align: center;"><i>Databases</i></p> <p>DATABASE</p> <p>SOLUTION_MASTER_SPECIES</p> <p>SOLUTION_SPECIES</p> <p>PHASES</p> <p>EXCHANGE_MASTER_SPECIES</p> <p>EXCHANGE_SPECIES</p> <p>SURFACE_MASTER_SPECIES</p> <p>SURFACE_SPECIES</p> <p>RATES</p>	<p style="text-align: center;"><i>Output</i></p> <p>PRINT</p> <p>SELECTED_OUTPUT</p> <p>USER_PRINT</p> <p>USER_PUNCH</p> <p>USER_GRAPH</p>	

Figure 106 – Les routines disponibles dans PhreeqC (Source Appelo)

