

Propriétés physico-chimiques et comportement différé des matériaux cimentaires sous irradiations gamma

Maxime Robira

► To cite this version:

Maxime Robira. Propriétés physico-chimiques et comportement différé des matériaux cimentaires sous irradiations gamma. Matériaux. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2018. Français. NNT: 2018IMTA0115. tel-02111875

HAL Id: tel-02111875 https://theses.hal.science/tel-02111875

Submitted on 26 Apr 2019 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE MINES-TELECOM ATLANTIQUE BRETAGNE PAYS DE LA LOIRE - IMT ATLANTIQUE COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596 Matière, Molécules, Matériaux Spécialité : Sciences des Matériaux

Par Maxime ROBIRA

Propriétés physico-chimiques et comportement différé des matériaux cimentaires sous irradiations gamma

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 19 Décembre 2018 Unité de recherche : Subatech Thèse N° : 2018IMTA0115

Rapporteurs avant soutenance :

Stéphane GINChercheur, DTCD – CEA MarcouleSiham KAMALI-BERNARDMaitre de conférences, INSA Rennes

Composition du Jury :

Rapporteurs : Stéphane GIN Siham KAMALI-BERNARD Président : Jean-Michel TORRENTI Examinateurs : Xavier BOURBON Dir. de thèse : Abdesselam ABDELOUAS Co-dir. de thèse : Ahmed LOUKILI Co-encadrant : Benoît HILLOULIN Chercheur, DTCD – CEA Marcoule Maitre de conférences, INSA Rennes Professeur Ecole Nationale des ponts et chaussée, IFSTTAR Docteur, ANDRA Professeur, IMTA Professeur, Ecole Centrale de Nantes Maître de conférences, Ecole Centrale de Nantes

Invité

Gildas POTIN Directeur technique, Tractebel Engineering Paris

Cette thèse a été réalisée à travers une collaboration entre Tractebel Engineering, le laboratoire Subatech et le laboratoire GeM



Cette thèse n'aurait pu se faire sans la participation et le soutien de beaucoup de personnes et je me dois de les remercier.

Je voudrais tout d'abord remercier le directeur de cette thèse Abdesselam ABDELOUAS pour son accueil au sein du laboratoire de Subatech ainsi que l'encadrement et l'aide qu'il a su m'apporter que ce soit sur un plan scientifique ou même sur un plan humain lors des bons comme des mauvais moments. Sans toi Abdel cette thèse n'aurait pu aboutir.

Merci également à Gildas POTIN et au co-directeur de cette thèse Ahmed LOUKILI sans qui cette thèse n'aurait pas pu avoir lieu. Merci de m'avoir donné la chance de pouvoir réaliser cette thèse et de m'avoir accueilli au sein de Tractebel Engineering et du laboratoire du GeM. Un grand merci aussi à Bernd GRAMBOW pour m'avoir accueilli au sein de Subatech.

Un grand merci aussi à Xavier BOURBON pour son expertise et son aide sur la compréhension des phénomènes observés.

Un immense remerciement à Benoît HILLOULIN, post-doc à mon arrivée maintenant maitre de conférences qui m'a permis de prendre en main rapidement les moyens d'analyse du laboratoire et qui m'a apporté une aide extrêmement importante dans la compréhension des résultats, l'écriture d'articles et beaucoup d'autre choses.

Je voudrais également remercier toutes les personnes de chez SMART et du DSEE qui m'ont permis de réaliser des essais importants au cours de ces 3 années.

Je voudrais également remercier de nombreux permanents avec qui j'ai passé des moments incroyables, que ce soit au cours de discutions ou lors du travail en laboratoire. Merci pour tous ces fou-rires. Je pense notamment à Nicolas BESSAGUET, Vincent WISNIEWSKI, Mathias MARCEL, Guillaume BLAIN, Johan VANDENBORRE, Catherine LANDESMAN, Ronald JAHKE, Céline BAILLY, Christophe HARTNACK.

Enfin je voudrais dire un grand merci à tous les doctorants et post-doctorants avec qui j'ai eu l'occasion de réaliser moultes choses que ce soit au sein du laboratoire ou à l'extérieur. Je pense dans un premier temps à Cécilia GOMEZ-PECH avec qui j'ai vécu des choses incroyables, Amaury COSTAGLIOLA, Alexis MARTIN et Sylvain PARDOUE pour nos parties de jeux de société endiablées, Andreas FICHTNER pour nos délicieux barbecues, Bruce FERRER et Johan MAUNY pour nos parties de jeux de rôle et Mattia MAZZA pour nos énormes discussions cinématographiques.

Pour finir un remerciement gigantesque à ma famille qui m'a soutenu et encouragé tout au long de ces 3 années.

Table des matières

Introdu	Introduction générale		
Chapit	e I : Le béton dans les ouvrages de stockage des déchets radioactifs : Synthèse		
bibliog	raphique		
1. Co	nstituants du béton		
1.1.	Le ciment		
1.2.	Les granulats		
2. Hy	vdratation du ciment		
2 1	Hydrotation das silicatos 20		
2.1.	Hydratation des sincates		
2.2.	Evolution de l'hydratation		
3 10	s C-S-H composante majeure de la phase cimentaire		
J. LU			
3.1.	Domaine d'existence des C-S-H		
3.2.	Une structure en feuillet		
3.3.	La structure réelle des C-S-H 37		
4. Ľ(eau dans le béton		
5. La	radiolyse 42		
5.1.	Le phénomène de radiolyse 42		
5.2.	Transfert d'énergie linéique et dose absorbée 44		
6. La	carbonatation des bétons 45		
6.1.	Origine de la carbonatation 45		
6.2.	La carbonatation des C-S-H 49		
7. In	teraction rayonnement matière 49		
7.1.	Influence des irradiations sur les résistances mécaniques de matériaux cimentaires 50		
7.2.	Evolution du module d'élasticité sous rayonnement ionisant		
7.3.	Influence des rayonnements sur l'évolution massique et volumique des matériaux		
7 /	La production d'hydrogène au sein des matériaux cimentaires irradiés 56		
7.7.	El production a hydrogene da sen des materiado entendar es madres		
7.5. 7 C	Effets des rayonnements gamma sur la portlandita		
7.U.	cione		
Conciu	עלנווטוג		
Chapit	e II : Matériaux et méthodes expérimentales63		

1.	Les	phas	es pures composant le béton	63
-	1.1.	Les	silicates de calcium hydratés	63
	1.1.	1.	Synthèse et caractérisation	63
	1.1.	2.	Conditions d'irradiation	64
-	1.2.	La p	ortlandite	64
	1.2.	1.	Caractérisation	64
	1.2.	2.	Conditions d'irradiation	65
2	1.3.	La c	alcite	65
	1.3.	1.	Caractérisation	65
	1.3.	2.	Conditions d'irradiation	65
2	1.4.	Les	mélanges	66
	1.4.	1.	Caractérisation	66
	1.4.	2.	Conditions d'irradiation	66
2.	Mét	thode	es analytiques des phases pures	67
3.	Les	maté	riaux cimentaires	69
;	8.1.	Lec	iment	69
	3.2.	Le s	able	71
4.	Pré	parat	ion des matériaux cimentaires	72
4	4.1.	Les	pâtes cimentaires	72
2	4.2.	Les	mortiers	73
5.	Mét	thode	es d'analyse des mortiers	79
6	l'irr	adiat	tion	83
0.	L	aula		05
(5.1.	L'irr	adiateur gamma	83
(5.2.	Les	cellules d'irradiation	84
	6.2.	1.	Les cellules pour les échantillons pulvérulents	84
	6.2.	2.	Les cellules pour les éprouvettes prismatiques	85
(5.3.	Cart	tographie de l'irradiateur	86
	6.3.	1.	La méthode Fricke	86
	6.3.	2.	Les débits de doses cartographiés	87
	6.3.	3.	Effets d'atténuation des matériaux cimentaires sur les rayonnements gamma utilisé 88	S
(5.4.	Dét	ermination des rendements radiolytiques en hydrogène	89
Со	nclusi	on		93

Ch	apitre	e III : Influence de l'irradiation sur les propriétés physico-chimiques des hydrates	
co	mposa	ant la pâte cimentaire	96
1.	Com	nportement des hydrates sous rayonnements gamma	96
	1.1.	Silicates de calcium hydratés (C/S 1,2)	96
	1.1.	.1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma	96
	1.1.2	.2. La production d'hydrogène	97
	1.1.3	.3. Evolution physico-chimique	99
	1.2.	Silicates de calcium hydratés (C/S 0,8)	107
	1.2.3	.1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma	107
	1.2.2	.2. La production d'hydrogène	109
	1.2.3	.3. Evolution physico-chimique	110
	1.3.	La portlandite	117
	1.3.	.1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma	117
	1.3.2	.2. La production d'hydrogène	118
	1.3.3	.3. Evolution physico-chimique	120
	1.4.	Les mélanges de silicates de calcium hydratés et de portlandite	123
	1.4.3	.1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma	123
	1.4.2	.2. La production d'hydrogène	125
	1.4.3	.3. Evolution physico-chimique	127
Со	nclusio	ion	135
Ch	apitre	e IV : Influence des rayonnements gamma sur les propriétés mécaniques macroscopi	aues
de	s maté	ériaux cimentaires	138
1.	Influ	uence des rayonnements gamma sur les pâtes cimentaires	138
2.	Influ	uence des ravonnements gamma sur les mortiers	142
	~ 4		4.42
4	2.1.	Irradiations gamma de courte durée	142
	2.1.	2. Ener des rayonnements gamma sur le module d'roung	143
	2.1.	2. Evolution de la résistance en nexion sous rayonnement gamma	143
	2.1.	 Evolution de la resistance en compression sous rayonnement gamma Evolution de la parasité interne apple impediation parasité 	14/
	2.1.4 2 2	.4. Evolution de la porosite interne apres irradiation gamma	150
	2.2.	irradiations gamma de durée intermediaire	154
، ٦	د.خ. ارمط		101
J.	INTIL	uence des rayonnements gamma sur la calcite	100
Со	nclusio	ions	170

Conclusion Générale173			
Référenc	Références		
Annexes		184	
1. Con	nportement mécanique des matériaux cimentaires	184	
1.1.	Compression simple	184	
1.2.	Traction simple	185	
2. Le s	tockage des colis de déchets radioactifs	186	
4. Rés	ultats complémentaires obtenus lors de l'irradiation de mortiers		
4.1.	Essais de flexion trois points réalisés sur les différentes séries de mortier	188	
4.2.	Analyses ATR réalisées sur les différentes séries de mortier	192	
4.3.	Analyses ATG réalisées sur les différents C-S-H	193	

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1. Schéma de principe du projet de stockage Cigéo proposé par l'Andra [3] 2	C
Figure 2. Galerie de stockage des déchets de moyenne activité à vie longue proposé par l'Andra [4].	1
Figure 3. Représentation schématique de la coupe d'une galerie de stockage avec en rouge la zone de béton carbonaté et en gris la zone de béton sain	2

Chapitre I : Le béton dans les ouvrages de stockage des déchets radioactifs : Synthèse bibliographique

Figure I-1 . Courbe calorimétrique de l'hydratation d'un ciment portland décrit par Pertué basé sur les travaux de Gartner et al. [13]
Figure I-2. Formation et croissance des hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte cimentaire, d'après Locher [15]
Figure I-3. Formation des produits d'hydratation au cours du temps d'après Locher [15]
Figure I-4. Représentation schématique de la pâte de ciment hydratée présenté par Pigeon [17] 34
Figure I-5. Evolution de la structure des C-S-H en fonction du rapport Ca/Si proposée par Grangeon et al. [19]
Figure I-6. Représentation d'un C-S-H à différentes échelles d'observation décrites par Minet [25] 36
Figure I-7. Représentation schématique de la structure le C-S-H suivant une forme drierketten 37
Figure I-8. Influence du degré d'inter connectivité sur la perméabilité de la pâte schématisé par Pigeon [17]
Figure I-9. Relation entre résistance, perméabilité et porosité du béton décrite par Mehta et Monteiro [41]. 1 PSI = 51,7 mm de mercure 40
Figure I-10. Représentation schématique de C-S-H par Feldman et Sereda [45]
Figure I-11. Description des différentes étapes lors de la radiolyse de l'eau (modifié d'après Le Caër et al. [47])

Figure I-12. Influence du TEL sur les rendements radiolytiques primaires en milieu acide d'après Auclair [39]
Figure I-13. Fractions molaires des espèces H ₂ CO ₃ , HCO ₃ ⁻ et CO ₃ ²⁻ à l'équilibre à 20 °C en fonction du pH d'après Thiéry [50]
Figure I-14. Schéma du mécanisme de carbonatation au niveau de la solution interstitielle du béton proposé par l'IFSTAR [51]
Figure I-15. Evolution du front de carbonatation au sein d'un béton déterminée par pulvérisation de phénolphtaléine [51]
Figure I-16. Représentation schématique d'une zone carbonatée d'après Glasser et Matschei [52] 48
Figure I-17. Compilation des données de l'évolution de la résistance en compression en fonction de la dose neutronique d'après Field (bétons siliceux en rouge, bétons calcaires en bleu et béton divers en vert) [63]
Figure I-18. Evolution de la résistance résiduelle en fonction du débit de dose sous irradiation gamma par Maruyama et al. [66]
Figure I-19. Compilation des données de l'évolution de la résistance en traction en fonction du débit de dose neutronique par Field et al. (bétons siliceux en rouge, bétons calcaires en bleu et béton divers en vert) [63]
Figure I-20. Compilation des données de l'évolution du module d'élasticité en fonction du débit de dose neutronique par Field et al. Bétons siliceux en rouge, bétons calcaires en bleu et béton divers en vert [63]
Figure I-21. Compilation des données de la variation massique d'un matériau cimentaire en fonction du débit de dose neutronique par Field et al. Bétons siliceux en rouge, bétons calcaires en bleu et béton divers en vert [63]
Figure I-22. Distribution du retrait et des contraintes internes au béton en fonction du temps de séchage d'après Maruyama et al. [66]55
Figure I-23. Evolution des contraintes moyennes internes (ligne pleine) et des dommages internes (ligne discontinue) du béton d'après Giorla et al. ((a) pré-irradiation, (b) irradiation, (c) post-irradiation) [67]

Figure I-24. Simulation de l'évolution de la pression partielle en H_2 dans une pâte de ciment Portland au cours du temps sous irradiations gamma avec différents débits de dose d'après Bouniol [70]. 57

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Figure II-1. Exemple d'une cartographie d'une pastille d'un mélange de C-S-H 1,2 et de portlandite par MEB-EDX. Analyse du silicium a) et du calcium b) (point couleur = élément d'intérêt,
point noir = autre élément). La surface cartographiée correspond à 1,8 × 1,4 mm ² 66
Figure II-2. Description des différents scénarios réalisés pour les trois séries de mortier
Figure II-3. Evolution de la perte de masse d'une éprouvette de mortier au cours de l'étape de séchage
Figure II-4 . Evolution du front de carbonatation d'une éprouvette de mortier au cours de l'étape de carbonatation (violet : zones saines, incolore : zones carbonatées)
Figure II-5. Représentation schématique de la découpe d'une éprouvette pour analyses
Figure II-6. Photo du montage de flexion trois points réalisé sur une éprouvette de mortier de dimensions 4 × 4 × 16 cm ³
Figure II-7. Photo du montage de compression réalisé sur un cube de mortier de dimensions $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$
Figure II-8. Photo et représentation schématique de l'irradiateur gamma
Figure II-9. Photo d'une cellule cylindrique en peek utilisée pour la mesure de gaz lors de l'irradiation de poudres
Figure II-10. Photo d'une cellule prismatique en peek utilisée pour la mesure de gaz lors de l'irradiation d'éprouvette
Figure II-11. Cartographie des débits de dose réalisée par la méthode de Fricke de l'étage inférieur de l'irradiateur gamma
Figure II-12. Cartographie réalisée par la méthode de Fricke des débits de dose de l'étage intermédiaire de l'irradiateur gamma reçus par des cellules PEEK prismatiques contenant des éprouvettes de mortier
Figure II-13. Modélisation par code MCNP des débits de doses reçus par des éprouvettes de mortier sur l'étage intermédiaire de l'irradiateur et de leur profil d'irradiation
Figure II-14. Schéma représentatif de la structure utilisée lors de la simulation MCNP de l'atténuation du rayonnement gamma dans la matière

Chapitre III : Influence de l'irradiation sur les propriétés physicochimiques des hydrates composant la pâte cimentaire

Figure III-1. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté H _{IT} pour un C-S-H de C/S 1,2 en fonction des différentes doses reçues
Figure III-2. Concentration en H ₂ produit lors de la radiolyse d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction des différentes doses reçues
Figure III-3. Représentation schématique de la structure d'un C-S-H dans une forme de type tobermorite proposée par S. Grangeon
Figure III-4. Analyses MET d'une poudre de C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 0 kGy a), 45 kGy b) et 203 kGy c). Image d'un grain de C-S-H (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite). Modèle de la tobermorite confirmé par indexation d)
Figure III-5. Diffractogramme obtenu pour un C-S-H de C/S 1,2 ayant respectivement reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 203 kGy (rouge) 101
Figure III-6. Concentrations en calcium a) et silicium b) mesurées par chromatographie ionique et ICP-MS après lixiviation de poudre de C-S-H de C/S 1,2 en fonction des différentes doses reçues 101
Figure III-7. Spectre Raman a) et déconvolution par Origin des pics Qn b) obtenus par analyse Raman d'un C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 203 kGy. Courbe cumulée en violet
Figure III-8. Evolution du pourcentage des 3 espèces Q_1 (bleu), Q_2 (gris) et Q_3 (jaune) composant un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue
Figure III-9. Evolution du pourcentage des espèces Q _{2p} (gris) et Q _{2b} (orange) d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue
Figure III-10. Spectre infrarouge a) et déconvolution du pic attribué à l'eau b) obtenu par analyse FTIR d'un C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 203 kGy. Courbe cumulée en violet
Figure III-11. Evolution du pourcentage de liaison Si-OH calculé à partir des spectres FTIR d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue 105
Figure III-12. Répartition de la porosité au sein d'un C-S-H de C/S 1,2 non irradié (bleu) et ayant reçu une dose de 203 kGy (vert)
Figure III-13. Evolution de l'indice de polymérisation Qr d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue
Figure III-14. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté H _{IT} pour un C-S-H de C/S 0,8 en fonction des différentes doses reçues

Figure III-15. Concentration en H ₂ produit lors de la radiolyse d'un C-S-H de C/S 0,8 en fonction des différentes doses reçues
Figure III-16. Analyses MET d'une poudre de C-S-H de C/S 0,8 ayant reçu une dose de 0 kGy a), 33 kGy b) et 180 kGy c). Image d'un grain de C-S-H (gauche) et diagrammes de microdiffraction associés (droite)
Figure III-17. Diffractogrammes obtenus pour un C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 203 kGy (rouge)
Figure III-18. Concentrations en calcium a) et silicium b) mesurées par chromatographie ionique et ICP-MS après lixiviation en eau pure à 25 °C de poudre de C-S-H de C/S 0,8 en fonction des différentes doses reçues
Figure III-19. Evolution du pourcentage des 3 espèces Q ₁ (bleu), Q ₂ (gris) et Q ₃ (jaune) composant un C-S-H de C/S 0,8 en fonction de la dose reçue
Figure III-20 . Evolution du pourcentage des espèces Q _{2p} (gris) et Q _{2b} (orange) d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue
Figure III-21. Deconvolution par Dmfit des pics Qn obtenus par analyse RMN d'un C-S-H de C/S 0,8 ayant reçu une dose de 180 kGy. Courbe cumulée en violet, Q_1 (rouge), Q_{2p} (vert), Q_{2b} (bleu) 114
Figure III-22. Répartition de la porosité au sein d'un C-S-H de C/S 0,8 non irradié (bleu) et ayant reçu une dose de 180 kGy (vert)
Figure III-23. Evolution du rapport Qr d'un C-S-H de C/S 0,8 en fonction de la dose reçue 117
Figure III-24. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté pour de la portlandite en fonction des différentes doses reçues
Figure III-25 . Concentration en H ₂ produit lors de la radiolyse de portlandite en fonction des différentes doses reçues
Figure III-26. Analyses MET d'une poudre de portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy a) et 161 kGy c). Image d'un grain de portlandite (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite) 120
Figure III-27. Diffractogramme obtenu pour de la portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 161 kGy (rouge)
Figure III-28. Concentration en calcium mesurée par chromatographie ionique après lixiviation de poudre de portlandite en fonction des différentes doses reçues
Figure III-29. Pics –OH déterminés par analyses FTIR d'une poudre de portlandite en fonction des différentes doses reçues
Figure III-30. Répartition de la porosité au sein de la portlandite non irradiée (bleu) et ayant reçu une dose de 161 kGy (vert)

Figure III-31. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté pour un mélange C-S-H de C/S 0,8 et portlandite en fonction des différentes doses reçues
Figure III-32 . Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté pour un mélange C-S-H de C/S 1,2 et portlandite en fonction des différentes doses reçues 125
Figure III-33. Concentration en H ₂ produit lors de la radiolyse de mélanges C-S-H/portlandite (C-S-H 0,8 rouge et C-S-H 1,2 bleu) en fonction des différentes doses reçues
Figure III-34. Analyses MET d'une poudre de C-S-H de C/S 0,8 + portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy a) et 174 kGy b). Image d'un grain du mélange (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite). Indexation des anneaux attribuée à la portlandite b)
Figure III-35. Analyses MET d'une poudre de C-S-H de C/S 1,2 + portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy a) et 174 kGy b). Image d'un grain du mélange (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite). Indexation des anneaux attribuée à la portlandite b)
Figure III-36. Diffractogramme obtenu pour un mélange C-S-H de C/S 0,8 + portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 174 kGy (rouge) 128
Figure III-37. Diffractogramme obtenu pour un mélange C-S-H de C/S 1,2 + portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 174 kGy (rouge) 129
Figure III-38. Concentration en calcium mesurée par chromatographie ionique et ICP-MS après lixiviation de poudre de mélange de C-S-H de C/S 0,8 + portlandite en fonction des différentes doses reçues
Figure III-39. Concentration en calcium mesurée par chromatographie ionique et ICP-MS après lixiviation de poudre de mélange de C-S-H de C/S 1,2 + portlandite en fonction des différentes doses reçues.
Figure III-40. Spectres Raman obtenus lors de l'analyse de poudre de mélanges de C-S-H 0,8 + portlandite a) et de C-S-H 1,2 + portlandite b)
Figure III-41. Aires des pics attribués aux espèces Q ₃ déterminées lors de la déconvolution d'un spectre Raman obtenu lors de l'analyse d'une poudre de mélange de C-S-H 1,2 + portlandite (rouge). Comparaison aux résultats obtenus lors de l'analyse d'un C-S-H de C/S 1,2 pur (bleu) 132
Figure III-42. Aires des pics attribués aux espèces Q3 déterminées lors de la déconvolution d'un spectre Raman obtenu lors de l'analyse d'une poudre de mélange de C-S-H 0,8 + portlandite (rouge). Comparaison aux résultats obtenus lors de l'analyse d'un C-S-H de C/S 0,8 pur (bleu)

 Figure III-44. Evolution du pourcentage de liaison Si-OH calculé à partir des spectres FTIR de mélange de C-S-H de C/S 0,8 + portlandite (rouge) et de C-S-H de C/S 1,2 + portlandite (bleu) en fonction de la dose reçue.

Chapitre IV : Influence des rayonnements gamma sur les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux cimentaires

Figure IV-1 . Test à la phénolphtaléine sur des pâtes cimentaires carbonatées a) et non carbonatée b) de dimension 4 × 2 × 1 cm ³ . Front de carbonatation défini par la ligne rouge
Figure IV-2. Résistance à la flexion d'une pâte cimentaire non carbonatée (bleu) et carbonatée (vert), non irradiée (solide) et irradiée (hachuré)
Figure IV-3. Résistance en compression d'une pâte cimentaire non carbonatée (bleu) et carbonatée (vert), non irradiée (solide) et irradiée (hachuré)
Figure IV-4. Suivi de l'évolution de la masse des échantillons de mortiers irradiés 21 jours avec 100 % correspondant à la masse après coulage
Figure IV-5. Test à la phénolphtaléine sur des mortiers humides a), secs b) et carbonatés c) 143
Figure IV-6. Résistance à la flexion mesurée d'un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré)146
Figure IV-7. Résistance à la flexion normalisée d'un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré)146
Figure IV-8. Résistance en compression mesurée d'un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré)149
Figure IV-9. Résistance en compression normalisée d'un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré)149
Figure IV-10. Diamètre de pore médian mesuré pour un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré)151
Figure IV-11. Relation entre la diminution de la porosité et la diminution de la résistance en compression après irradiation gamma pour les différentes séries de mortier
Figure IV-12. Paramètres de fluage standardisés : a) dureté, b) module de fluage, c) temps caractéristique d'indentation. Pour chaque série, les résultats ont été standardisés par rapport à la valeur médiane d'un échantillon non irradié (ligne haute et ligne basse des box représentant

Figure IV-13. Suivi de l'évolution de la masse des échantillons de mortiers irradiés à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 192 kGy avec 100 % correspondant à la masse après coulage.

Figure IV-15. Résistance en flexion a) et compression b) normalisée pour un mortier sec non irradié (solide) et irradié à un débit de dose de 0,7 Gy/min (hachuré) pour une dose totale de 192 kGy. ... 158

Figure IV-20. Test à la phénolphtaléine sur des mortiers carbonatés (gauche) et non carbonaté, non irradié (haut) et irradié a un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 323 kGy (bas). . 162

Figure IV-25. Concentration en H ₂ produit après irradiation gamma de pastilles de calcite pour des
doses de 0, 50, 103, 118 et 195 kGy 167

 Figure IV-27. Changement de couleur d'une pastille de calcite saine (droite) après irradiation gamma (gauche).

 169

Figure IV-28. Répartition de la porosité au sein d'une pastille de calcite saine (bleu) et d'une pas	tille
de calcite irradiée (vert)	170

Annexes

Figure A-1. Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en compression par Ramtani [105]
Figure A-2. Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en traction par Terrien [106]. 185
Figure A-3. Colis de déchets primaires englobé dans un surconteneur en béton (Espace technologique, Andra, bure)
Figure A-4. Représentation schématique de la pénétration des différents rayonnement (IRSN) [107].
Figure A-5. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier sec non irradié (trait plein) et irradié à 8,5 kGy pour une dose totale de 257 kGy (pointillé)
Figure A-6. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier humide non irradié (trait plein) et irradié à 8,5 kGy pour une dose totale de 257 kGy (pointillé)
Figure A-7. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier carbonaté non irradié (trait plein) et irradié à 8,5 kGy pour une dose totale de 257 kGy (pointillé)
Figure A-8. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier sec non irradié (trait plein) et irradié à 0,7 kGy pour une dose totale de 192 kGy (pointillé)
Figure A-9. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier sec non irradié (trait plein) et irradié à 0,7 kGy pour une dose totale de 323 kGy (pointillé)
Figure A-10. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier sec carbonaté non irradié (trait plein) et irradié à 0,7 kGy pour une dose totale de 323 kGy (pointillé)
Figure A-11 . Spectres ATR obtenus pour les différentes séries de mortier. Mortier humide a), mortier carbonaté b) et mortier sec c) avec les mortiers non irradiés (trait plein) et irradiés (pointillé) 192
Figure A-12. Analyses ATG réalisées sur un C-S-H de C/S 0,8 non irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe bleue)

Figure A-13. Analyses ATG réalisées sur un C-S-H de C/S 0,8 irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).	e 193
Figure A-14. Analyses ATG réalisées sur un C-S-H de C/S 1,2 non irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).	194
Figure A-15. Analyses ATG réalisées sur un C-S-H de C/S 1,2 irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).	e 194
Figure A-16 . Analyses ATG réalisées sur un mélange C-S-H de C/S 0,8 et de portlandite non irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge)	195
Figure A-17 . Analyses ATG réalisées sur un mélange C-S-H de C/S 0,8 et de portlandite irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge)	195
Figure A-18 . Analyses ATG réalisées sur un mélange C-S-H de C/S 1,2 et de portlandite non irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge)	196
Figure A-19 . Analyses ATG réalisées sur un mélange C-S-H de C/S 1,2 et de portlandite irradié (TG : courbe rouge)	196

Liste des tableaux

Chapitre I : Le béton dans les ouvrages de stockage des déchets radioactifs : Synthèse bibliographique

Tableau I-1. Les quatre phases principales du ciment	27
Tableau I-2. Les différentes classes de granulats avec d : Dimension inférieure du granulat et D : dimension supérieure du granulat	28

Tableau I-3. Analyse du liquide interstitiel d'une pâte de ciment de portland par Auclair [39]. 39

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Tableau II-1. Masses d'eau, de chaux et de fumée de silice utilisées pour la synthèse de C-S-H. 63
Tableau II-2. Concentrations massiques en impuretés présentes dans la portlandite données par lefournisseur.65
Tableau II-3. Concentration en impuretés présentes dans la calcite données par le fournisseur. 65
Tableau II-4. Concentrations des différents éléments composant le ciment obtenues par ICP-MS ablation laser. 70
Tableau II-5. Concentrations des différents éléments composant le ciment obtenues par fluorescenceX
Tableau II-6. Composition chimique du ciment donnée par le fournisseur. 70
Tableau II-7. Caractéristiques physiques du ciment données par le fournisseur
Tableau II-8. Caractéristiques complémentaires du ciment données par le fournisseur
Tableau II-9. Concentrations maximales des éléments composant le sable obtenues par ICP-MS ablation laser. 71
Tableau II-10. Caractéristiques du sable données par le fournisseur
Tableau II-11. Description des différentes séries de pâte cimentaire. 73
Tableau II-12. Description des différentes séries de mortiers
Tableau II-13. Conditions d'irradiation pour les différentes séries de mortiers étudiées

Tableau II-14. Masses volumiques et hauteurs utilisées lors des simulation MCNP pour la
détermination des μ/ρ et des pourcentages de dose absorbée de chacun des échantillons analysés au
cours de la thèse

Chapitre III : Influence de l'irradiation sur les propriétés physicochimiques des hydrates composant la pâte cimentaire

Tableau III-1. Rendements radiolytiques en H2 calculés pour l'ensemble (eau + solide) et pour l'eauseule d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction des différentes doses reçues
Tableau III-2. Rendements radiolytiques en H2 calculés pour l'ensemble (eau + solide) et pour l'eauseule d'un C-S-H de C/S 0,8 en fonction des différentes doses reçues
Tableau III-3. Comparaison des pourcentages des espèces Q1, Q2b et Q2p obtenus par analyse Ramanet par analyse RMN.115
Tableau III-4. Rendements radiolytiques en H2 calculés pour l'ensemble (eau + solide) et pour l'eauseule de portlandite en fonction des différentes doses reçues.119
Tableau III-5. Rendements radiolytiques en H2 calculés pour l'ensemble (eau + solide) et pour l'eauseule de mélanges C-S-H + portlandite en fonction des différentes doses reçues
Tableau III-6. Evolution de la structure poreuse de mélanges de C-S-H 0,8 + portlandite etC-S-H 1,2 + portlandite après irradiation.134

Chapitre IV : Influence des rayonnements gamma sur les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux cimentaires

Tableau IV-1. Résistances en compression et en flexion mesurée pour les différentes séries de pâtecimentaire (valeur non retenue en rouge).140
Tableau IV-2. Modules d'Young mesurés pour les différentes séries de mortier. 143
Tableau IV-3. Résistances en flexion mesurées pour les différentes séries de mortier
Tableau IV-4. Résistances en compression mesurées pour les différentes séries de mortier. 148
Tableau IV-5. Rendements radiolytiques en hydrogène calculés pour un mortier sec irradié 6 mois àun débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 192 kGy.156
Tableau IV-6.Rendement radiolytique en hydrogène mesuré pour une eau de synthèse ayant reçudes doses de rayonnement gamma de 0, 23,63 et 79 kGy.156

 Possédant plus de 58 réacteurs répartis sur 19 sites nucléaires, la France dispose d'un important parc nucléaire. Cependant cette importante production énergétique via le nucléaire engendre la question du stockage des déchets produits. En 1969, l'Etat français créé l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) [1] ayant pour but la gestion des déchets nucléaires. Plusieurs types de stockage voient alors le jour. Les déchets de très faible activité (TFA) et les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) sont aujourd'hui stockés en surface dans des installations spécifiquement dédiées à leur niveau et durée de radioactivité. Une première difficulté apparait lors de la gestion des déchets de faible activité à vie longue (FA-VL). Bien que représentant 6 % du volume total des déchets radioactifs français, ils nécessitent un entreposage particulier du fait de leur longue durée de vie. A l'heure actuelle ces déchets sont entreposés sur leur lieu de production dans l'attente d'une solution de stockage définitive. Mais quid des déchets de haute activité (HA) et moyenne activité à vie longue (MA-VL) ? L'Andra étudie depuis plus de 20 ans la possibilité de stocker ces déchets en profondeur. C'est ainsi qu'en 1998 nait le projet Cigéo (Centre Industriel de stockage GEOlogique) [2] ayant pour but de stocker les déchets hautement radioactifs et à durée de vie longue produits par l'ensemble du parc nucléaire Français dans un complexe se situant à 500 mètres de profondeur au sein d'une couche d'argile stable depuis 160 millions d'années (Figure 1). L'objectif principal d'un tel complexe est de stocker les déchets déjà produits ainsi que tous ceux à venir et ce sur une période importante d'au minimum 100 ans sur laquelle une réversibilité doit être possible. En effet, la construction de Cigéo se fera de manière progressive permettant une évolution de la gestion et de la construction tout au long de la durée de vie du centre. En 2000 débute la construction du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne permettant en 2006 d'obtenir les premiers résultats sur la faisabilité et l'exploitation du projet. Si le projet Cigéo est autorisé, il faudra attendre 2025 pour sa mise en service. Cigéo est donc un complexe de taille importante composé de nombreuses galeries en béton appelées alvéoles courant sous la surface du sol.



Figure 1. Schéma de principe du projet de stockage Cigéo proposé par l'Andra [3].

De nos jours, les matériaux cimentaires sont les matériaux les plus employés dans le domaine du Génie Civil en raison de leur coût et de leur adaptabilité. Ceci est d'autant plus vrai lors de constructions dans le domaine du nucléaire. En effet, l'emploi de béton, qu'il soit ordinaire ou spécial, correspond à l'une des meilleures solutions en ce qui concerne la protection contre les rayonnements que ce soit lors de la construction de structures ou lors de la conception de colis de déchets nucléaires. Facile d'utilisation et hautement protecteur, ce matériau sera utilisé pour la construction du complexe Cigéo notamment dans la structure des alvéoles prévues pour le stockage des déchets de moyenne activité à vie longue (**Figure 2**). En effet les bétons présentent de nombreux avantages que ce soit de par leur robustesse mécanique ou par leur tenue physico-chimique face à d'éventuelles attaques extérieures. Ainsi lors de la construction du complexe Cigéo deux types de bétons seront utilisés, l'un à base de ciment CEM I, l'autre à base de ciment CEM V.



Figure 2. Galerie de stockage des déchets de moyenne activité à vie longue proposé par l'Andra [4].

A 500 mètres de profondeur, le béton sera soumis à d'importantes contraintes mécaniques tout au long de sa durée de vie (mise en compression, flexion etc.). D'autres contraintes physico-chimiques impacteront également directement la structure. En effet, un flux continu d'air extérieur plus ou moins sec circulera au sein de la galerie pouvant modifier ainsi la quantité d'eau présente au sein du matériau et favorisant également la carbonatation de ce dernier. Les évolutions du béton sous contraintes mécaniques ou physico-chimiques sont sujettes à études depuis de nombreuses années et sont bien connues. Cependant lors de l'utilisation de bétons dans le domaine du nucléaire l'impact des rayonnements sur la matière est un facteur à ne pas négliger. De nombreuses études portées essentiellement sur les matériaux des réacteurs nucléaires décrivent le comportement du béton principalement sous rayonnement neutronique ou rayonnement gamma à de très fort débit de dose. Dans le cas de Cigéo, les déchets MA/VL conditionnés dans des conteneurs en béton ne délivrent qu'un faible débit de dose de rayonnement gamma vers la structure de la galerie engendrant une dose cumulée sur les 100 ans d'environ 900 kGy. La Figure 3 résume la structure d'une galerie de stockage du complexe Cigéo, les différents états possibles du béton (carbonaté/sain) ainsi que les conditions d'utilisations prévues.



Figure 3. Représentation schématique de la coupe d'une galerie de stockage avec en rouge la zone de béton carbonaté et en gris la zone de béton sain.

L'impact des irradiations gamma de faible intensité sur le béton est à l'heure actuelle très mal connu. La thèse s'inscrit donc dans ce contexte industriel et a pour objectif d'étudier le comportement de matériaux cimentaires sous irradiations gamma de faible débit de dose. Des irradiations de différentes durées ont été réalisées sur différents matériaux allant de phases pures que sont la calcite, les silicates de calcium hydratés ou encore la portlandite vers la matière générale plus complexe que sont la pâte cimentaire ou le mortier. L'objectif principal de cette thèse est d'observer des variations macroscopiques du matériau sous rayonnement et de les corréler avec des modifications physico-chimiques par des études menées à une échelle microscopique.

Le premier chapitre présente le matériau cimentaire, de sa composition globale à ses constituants obtenus lors de l'hydratation des éléments anhydres de départ. Cette description englobe à la fois la structure physico-chimique des éléments ainsi que leur structure physique générale (porosité, résistance mécanique etc.). Ce chapitre définit le phénomène de radiolyse de l'eau ayant lieu lors de l'irradiation du matériau et ses impacts sur les matériaux cimentaires (mortiers et phases pures). Puis il explicite ce qu'est le mécanisme de carbonatation du béton avant de proposer une analyse de la littérature concernant les effets des rayonnements gamma sur les matériaux cimentaires de l'échelle macroscopique à l'échelle de la phase.

Le chapitre deux décrit les méthodes analytiques ainsi que les différents protocoles utilisés lors de la synthèse et de l'utilisation des matériaux au cours de cette thèse. Il détaille également les différents moyens d'irradiation ainsi que le code de simulation utilisé pour la cartographie de l'irradiateur.

Le chapitre trois traite des résultats obtenus lors de l'irradiation de phases pures constitutives d'un béton à savoir les C-S-H et la portlandite. Il se termine par l'étude des mélanges de phases C-S-H et portlandite.

Le chapitre quatre détaille les évolutions des résistances mécaniques et physico-chimiques déterminées avant et après irradiation à l'échelle macroscopique sur des mortiers et des pâtes de ciment ainsi que sur la phase pure de calcite représentant les granulats calcaires.

Enfin, une conclusion récapitule l'ensemble des observations réalisées au cours de cette thèse ainsi que les conséquences qu'elles engendrent. Des perspectives supplémentaires y sont proposées dans le but de compléter ce travail de thèse.

Chapitre I : Le béton dans les ouvrages de stockage des déchets radioactifs : Synthèse bibliographique

1.	Con	stituants du béton 26	6
1.	.1.	Le ciment 26	6
1.	.2.	Les granulats	7
2.	Hyd	ratation du ciment 29	9
2.	1.	Hydratation des silicates	D
2.	.2.	Hydratation des aluminates	D
2.	.3.	Evolution de l'hydratation	1
3.	Les	C-S-H, composante majeure de la phase cimentaire	5
3.	.1.	Domaine d'existence des C-S-H 35	5
3.	.2.	Une structure en feuillet	6
3.	.3.	La structure réelle des C-S-H 37	7
4.	L'ea	u dans le béton	B
5.	La ra	adiolyse42	2
5.	.1.	Le phénomène de radiolyse 42	2
5.	.2.	Transfert d'énergie linéique et dose absorbée 44	4
6.	La ca	arbonatation des bétons	5
6.	.1.	Origine de la carbonatation45	5
6.	.2.	La carbonatation des C-S-H 49	9
7.	Inte	raction rayonnement matière 49	9
7.	.1.	Influence des irradiations sur les résistances mécaniques de matériaux cimentaires 50	D
7.	.2.	Evolution du module d'élasticité sous rayonnement ionisant	2
7. ci	.3. ment	Influence des rayonnements sur l'évolution massique et volumique des matériaux	a
7	Δ	La production d'hydrogène au sein des matériaux cimentaires irradiés	6
7	5.	Effets des rayonnements gamma sur les silicates de calcium hydratés	7
-	.6.	Effets des rayonnements gamma sur la nortlandite	Ŕ
7		- Energiado nayonnemento gannia oan la portianalte anananananananananananan Je	٠
7. Con	clusio	50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 5	9

Chapitre I : Le béton dans les ouvrages de stockage des déchets radioactifs : Synthèse bibliographique

Le béton est un matériau composite issu du mélange de granulats, de ciment et d'eau. L'hydratation du ciment par l'eau conduit à la formation de la pâte de ciment qui constitue le liant assurant la cohésion du béton. Cette pâte de ciment poreuse renferme de l'eau qui peut être affectée par les irradiations tout comme le squelette solide. Elle est aussi le siège de réactions chimiques qui peuvent conduire à l'altération de la durabilité du béton comme par exemple la carbonatation. L'effet des irradiations sur le béton évolutif pose alors des questions complexes sur les possibles couplages des différents phénomènes et gagne de l'intérêt depuis quelques années avec les différents projets développés dans l'industrie nucléaire. Dans ce chapitre, nous présentons les connaissances sur l'hydratation et l'irradiation requises pour notre sujet ainsi que l'état de l'art sur le comportement mécanique des bétons irradiés.

1. CONSTITUANTS DU BETON

1.1. Le ciment

Le ciment est un liant hydraulique formant avec l'eau une pâte homogène capable d'agglomérer des granulats en durcissant. Composé d'une base nommée clinker, il est obtenu à partir d'un mélange de roches calcaires (contenant de la calcite CaCO₃) et d'argiles (mélange complexe et souvent hydraté de silice (SiO₂), d'alumine (Al₂O₃) et d'oxyde de fer (Fe₂O₃)) à hauteur respectivement de 80 % et 20 %. A la suite de leur extraction, les matières premières sont broyées finement et homogénéisées par voie sèche (mélange sous forme de poudres) ou par voie semi-humide ou humide (mélange sous forme de pâtes) dans le but d'obtenir le cru. Le mélange est ensuite porté progressivement à haute température afin d'atteindre la fusion (1450 °C). Deux étapes majeures ont alors lieu :

Vers 800 °C commence la décarbonatation du cru. En effet, à partir de 650 °C, le carbonate de calcium du calcaire subit une décarbonatation permettant l'obtention de chaux et un dégagement gazeux de CO₂. A ce stade, le mélange se compose de 35 % à 70 % de chaux (CaO), 18 % à 24 % de silice (SiO₂), 4 % à 8 % d'alumine (Al₂O₃) et 1 % à 6 % d'oxyde de fer (Fe₂O₃).

Vers 1300 °C les réactions de clinkérisation se produisent : l'oxyde de fer, l'alumine et l'oxyde de calcium réagissent entre eux pour donner des aluminoferrites tétracalciques (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀), l'alumine et la chaux vive réagissent entre elles pour donner des aluminates tricalciques (Ca₃Al₂O₆). Enfin la chaux vive et la silice réagissent entre elles pour donner des silicates bi et tricalciques (Ca₂SiO₄ / Ca₃SiO₅).

A la fin de la cuisson, la matière est brutalement refroidie au cours d'un procédé appelé la trempe pour donner le clinker. Une dernière étape consistant en un ajout de 3 % à 5 % de gypse, permettant de réguler la prise, a lieu afin d'obtenir le ciment final. Des ajouts supplémentaires peuvent éventuellement être effectués afin d'obtenir différents types de ciments (fillers calcaires, fumée de silice, laitier de haut fourneau ou cendres volantes ...). Le ciment utilisé au cours de cette thèse correspond à un ciment Portland (CEM I), ciment composé de 95 % de clinker et au plus 5 % de constituants secondaires.

Deux familles principales composent le ciment [5] : silicates et aluminates répertoriés dans le **Tableau I-1**.

	SILICATES		ALUMIN	ATES
Composé nur	Silicate tricalcique	Silicate bicalcique	Aluminate tricalcique	Alumino-ferrite
Compose pur	$Ca_3SiO_5(C_3S)$	Ca_2SiO_4 (C_2S)	$Ca_3Al_2O_6(C_3A)$	$Ca_{4}Fe_{2}O_{10}\left(C_{4}AF\right)$
Composé impur	Alite	Bélite	Aluminate tricalcique	Alumino-ferrite
Pourcentage	50-75 %	15 - 30 %	5-10 %	5-10%

Tableau I-1. Les quatre phases principales du ciment.

Il est important de noter que ces éléments ne sont pas purs et qu'une partie non négligeable d'impuretés se retrouve au sein du clinker telles que la présence de métaux lourds issus de la combustion nécessaire à sa fabrication. A cela s'ajoute la présence de gypse ainsi que de chaux non réactive n'excédant pas 2 %.

1.2. Les granulats

Les granulats constituent la fraction importante du béton (70 % du poids) autour de laquelle s'agglomère le ciment une fois hydraté. La nature minérale des granulats est un critère important permettant de définir leurs caractéristiques mécaniques et physico-chimiques. Ils confèrent au béton sa compacité et participent à sa résistance mécanique, l'idéal étant d'avoir

une granulométrie continue entre les fines et les plus gros granulats. Les granulats les plus usuels pour la fabrication du béton sont obtenus à partir de roches alluvionnaires (granulats roulés ou semi-concassés) ou de roches massives (granulats concassés). Il existe une multitude de granulats, classés selon leurs dimensions [6], dont les principaux utilisés sont résumés dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2. Les différentes classes de granulats avec d : Dimension inférieure du granulat etD : dimension supérieure du granulat.

Familles	Dimensions	Caractéristiques
Fillers	0/D	D < 2mm avec au moins 85 % de passant à 1,25 mm
Sables	0/D	$D = 0$ et $D \le 4$ mm
Graves	0/D	$D \ge 6,3 mm$
Gravillons	d/D	$d \ge 2 \text{ mm et } D \le 63 \text{ mm}$
Ballasts	d/D	d = 31,5 mm et D = 50 mm ou 63 mm

Ces différentes classes sont déterminées en fonction de la granulométrie des granulats. On les désigne par un couple d/D ou d représente la dimension inférieure du granulat et D sa dimension supérieure. Ainsi en fonction de son origine ou de sa nature le granulat peut être :

- Naturel : d'origine minérale, il n'a subi aucune transformation autre que mécanique (broyage, concassage etc...),
- Artificiel : d'origine minérale, il résulte d'un procédé industriel (présence de transformations thermiques au cours du cycle de traitement),
- Recyclé : il est obtenu par réutilisation de bétons déjà coulé.

Les granulats conditionnent donc en grande partie les caractéristiques mécaniques et géométriques du béton. En effet, la composition chimique des granulats peut jouer un rôle important dans la tenue mécanique du béton. Les principales caractéristiques chimiques relevées sont les suivantes :

- La teneur en chlorures : les chlorures modifient la cinétique d'hydratation du ciment,
- La teneur en soufre et en sulfate : les sulfures présents peuvent en s'oxydant se transformer en sulfates et ainsi générer des phénomènes de gonflement du béton,
- La réaction alcali-granulats : la silice présente dans les granulats réagit avec les éléments alcalins du milieu donnant lieu à des phénomènes de gonflement et de fissuration du béton.

La réaction alcali-granulat ou RAG est un phénomène se caractérisant au niveau local par l'attaque des ions hydroxyles et de la déstructuration du réseau contenu dans les granulats réactifs [7]. Dans le cadre du projet Cigéo, la réaction alcali-granulats est une réaction indésirable que l'on cherche à bannir (notamment par l'utilisation de gravillons calcaires). En effet cette réaction est à l'origine de dégradations mécaniques du béton [8]. On distingue trois types de RAG [9] :

- Les réactions alcali-silice,
- Les réactions alcali-silicate,
- Les réactions alcali-carbonate.

Les réactions alcali-silice et alcali-silicate sont semblables et sont les plus rapides. L'appellation RAG désigne donc principalement ces deux types de réactions, les réactions alcali-carbonate étant très peu observées. Les RAG dépendent de nombreux facteurs dont les principaux sont la concentration en alcalin du milieu, le taux d'humidité relative (facilite le transport des espèces réactives) et la température (une hausse de 30 °C multiplie par 20 les vitesses réactionnelles). De manière générale, la RAG peut se résumer de la façon suivante : les ions alcalins et calcium du ciment réagissent en surface du granulat pour former du silicate de calcium hydraté alcalin non gonflant. La couche semi perméable ainsi formée laisse passer les ions Na⁺ et K⁺, ainsi que l'eau, qui vont diffuser à l'intérieur des granulats pour réagir avec l'acide silicique sensible aux alcalins et former du gel de silice alcalin gonflant. La poursuite de la réaction et l'absorption d'eau augmentent la pression interne ce qui engendre une fissuration de la matière lorsque la résistance à la traction des granulats devient inférieure à la pression interne entrainant une détérioration de la tenue mécanique du béton par désagrégation des granulats.

L'impact des RAG sur la tenue mécanique des bétons n'est donc pas négligeable et peut faire chuter jusqu'à 50 % la résistance en compression du matériau.

2. HYDRATATION DU CIMENT

Le ciment se trouve initialement sous forme de poudre. Afin d'obtenir un matériau rigide à performances mécaniques élevées, il doit être hydraté. Le rapport E/C (Eau/Ciment) est l'un des critères importants dans la formulation des bétons car il conditionne la rhéologie, les propriétés mécaniques et la durabilité. L'hydratation débute dès la mise en contact entre le ciment et l'eau et se poursuit sur de très longues périodes. Le produit formé ou pâte de ciment, permet d'obtenir un milieu poreux composé de phases solides hydratées et d'une

solution aqueuse interstitielle remplissant les pores. La pâte de ciment hydratée est le résultat de réactions chimiques entre l'eau et les composés du ciment. Il s'agit d'un processus complexe dans lequel les principaux composés du ciment C_3S , C_2S , C_3A , et C_4AF réagissent pour former de nouveaux composés insolubles qui entraînent la prise et le durcissement progressif du matériau.

2.1. Hydratation des silicates

Au contact de l'eau, les silicates tri et bicalciques se dissolvent sous formes d'ions réagissant entre eux pour former des silicates de calcium hydratés appelés C-S-H ainsi que de la portlandite (CH) selon les équations (1) et (2) [10].

$$C_3S + (3 - x + n) \rightarrow C_xSH_n + (3 - x)CH$$
(1)

$$C_2S + (2 - x + n) \rightarrow C_xSH_n + (2 - x)CH$$
⁽²⁾

Ces réactions sont exothermiques et peuvent servir de catalyseur à la réaction d'hydratation. La cinétique d'hydratation du C₂S est plus lente et la quantité de portlandite formée est plus faible. Les C-S-H, définis généralement par la formule $(CaO)_x(SiO_4)_y(H_2O)_z$, sont des hydrates amorphes caractérisés comme gel et dont la stœchiométrie varie avec 0,6 < x/y < 2 et 1 < z < 4. Ils se développent à la surface des grains de ciment non hydratés comblant progressivement les capillaires et donnant au ciment sa rigidité. Les C-S-H correspondent à une espèce complexe qui sera détaillée ultérieurement. Au cours de ce développement une couche protectrice d'éléments hydratés se forme et ralentie la diffusion des ions et de l'eau vers les éléments anhydres ralentissant ainsi l'hydratation du matériau qui peut alors se poursuivre sur de très longues périodes.

2.2. Hydratation des aluminates

Les aluminates sont des espèces hautement réactives en présence d'eau pure d'où l'utilisation du gypse afin de contrôler leur hydratation. Celle-ci ne se fait pas de manière uniforme mais est décomposée en plusieurs étapes. La première étape consiste en la formation de cristaux d'éttringite (trisulfo-aluminate de calcium hydraté, $C_6A\overline{S}_3H_{32}$) ou phase AFt sous la forme d'aiguilles autour des grains et sur lesquelles les C-S-H peuvent nucléer [11]. Les aluminates réagissent avec le gypse suivant la réaction (3).

$$C_3A + 3C\overline{S}H_2 + 26 H \longrightarrow C_6A\overline{S}_3H_{32}$$
(3)

Lorsque la quantité de gypse est épuisée, la concentration en sulfate de la solution diminue. Ceci engendre l'instabilité de l'ettringite qui se dissout pour former du monosulfate de calcium ou AFm ((CaO)₃(Al₂O₃)(CaSO₄), 12H₂O) plus stable selon la réaction (4).

$$C_6AS_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 4C_4ASH_{12}$$

$$\tag{4}$$

Enfin, au-delà de quelques semaines, de l'alumino-ferrite tétracalcique se forme par réaction des aluminates (C₃A) et de l'alumino-ferrite tétracalcique (C₄AF). Bien que plus lente, la réaction de l'alumino-ferrite tétracalcique reste similaire au C₃A mais n'apparait de manière significative que lors de l'épuisement total du gypse. Son hydratation en présence de gypse donne donc naissance aux phases AFt et AFm (avec t pour trisulfate et m pour monosulfate) suivant les réactions (5) et (6).

$$C_4AF + 3C\overline{S}H_2 + 21H \rightarrow C_6(A, F)\overline{S}_3H_{32} + (F, A)H_3$$
(5)

$$C_4AF + C_6(A, F)\overline{S}_3H_{32} + 7 H \longrightarrow 3 C_4(A, F)\overline{S}H_{12} + (F, A)H_3$$
(6)

(A,F; respectivement F,A; décrit la présence d'alumine possiblement remplacée par de l'oxyde ferrique et inversement).

2.3. Evolution de l'hydratation

Lors de l'hydratation chaque phase réagit différemment. En 1887, le Chatelier a émis une interprétation des différentes réactions selon un processus de dissolution / précipitation. Au contact de l'eau les produits anhydres se dissolvent saturant alors la solution et provoquant ainsi la précipitation d'hydrates. Du fait de son caractère exothermique, l'hydratation peut être suivie par la courbe d'évolution du flux thermique. L'hydratation comprend donc 5 étapes [12] décrites sur la **Figure I-1**.



Figure I-1. Courbe calorimétrique de l'hydratation d'un ciment portland décrit par Pertué basé sur les travaux de Gartner et al. [13].

<u>*Période I*</u>: période de pré induction. Cette étape dure environ 1 à 10 minutes et correspond à la dissolution des grains anhydres en surface. Il s'agit principalement de la réaction entre les C_3S , C_2S et l'eau formant ainsi des C-S-H et de l'ettringite.

<u>Période II</u>: période dormante ou d'induction. Cette période, pendant laquelle le dégagement de chaleur est faible, correspond à une phase durant laquelle peu de nouveaux hydrates sont créés. Elle correspond à la libération des ions Ca^{2+} et OH⁻ engendrant une augmentation du pH à 12,5, une diminution de la dissolution et un raidissement de la pâte. C'est durant cette période que la mise en œuvre du matériau peut avoir lieu. La concentration en ions Ca^{2+} et OH⁻ augmente progressivement et lorsqu'elle atteint la saturation, de la portlandite précipite et met fin à cette phase [14]. La durée de cette période dépend fortement de la vitesse de dissolution des ions calcium ainsi que de plusieurs facteurs tels que la température, la composition chimique, ainsi que de la perméabilité du matériau qui pilote la diffusion des éléments au sein de la matière.

<u>Période III</u>: période d'accélération ou période de prise. Au cours de cette étape à lieu la précipitation de la portlandite lorsque les concentrations en ions Ca^{2+} et OH⁻ deviennent critiques. Ont lieu par la suite des phénomènes de dissolution, nucléation et précipitation de différentes espèces tels que la formation de C-S-H et de phases cristallines comme l'éttringite. Les C-S-H se forment autour des grains de ciment et des aiguilles d'éttringite déjà formées. La portlandite, quant à elle, forme dans la matrice des cristaux massifs. Ces différentes réactions induisent un fort dégagement de chaleur et une augmentation de la rigidité du

matériau. En effet, un squelette rigide est créé suite à une interconnexion des hydrates qui permet ainsi de passer d'une phase plastique à une phase rigide (**Figure 1-2**).



Figure I-2. Formation et croissance des hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte cimentaire, d'après Locher [15].

<u>*Période IV*</u>: période de ralentissement ou de durcissement. Durant le durcissement, l'hydratation des C_3S diminue et la couche d'hydrates devient plus épaisse autour des grains engendrant une diminution des échanges ioniques. Les réactions de la période de prise sont progressivement remplacées par un processus de diffusion de l'eau à travers les hydrates du squelette, pouvant se poursuivre sur plusieurs mois. Durant cette phase l'éttringite se dissout suite à une diminution de la concentration en sulfates pour donner du monosulfo-aluminate (**Figure 1-3**).



Figure I-3. Formation des produits d'hydratation au cours du temps d'après Locher [15].
<u>*Période V*</u> : Il s'agit là d'une phase dite de réaction lente avec un dégagement de chaleur faible et décroissant dû à un processus diffusionnel lent sur plusieurs années.

De manière générale les réactions d'hydratation du ciment peuvent être résumées suivant les réactions (7) à (12) [16].

$$2(3Ca0.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3Ca0.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2$$
(7)

$$2(2Ca0.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2$$
(8)

$$3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$$
 (9)

$$3Ca0.Al_2O_3 + 3CaSO_4 + 32H_2O \rightarrow 3Ca0.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$$
 (10)

$$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 3CaO.Fe_2O_3.6H_2O$$
 (11)

$$4CaO. Al_2O_3. Fe_2O_3 + 3CaSO_4 + 32H_2O \rightarrow 3CaOAl_2O_3. Fe_2O_3. 3CaSO_4. 32H_2O$$
(12)

A la suite de ces réactions une pâte de ciment hydratée est obtenue. Elle se compose de grains de ciment recouverts d'hydrates, de capillaires remplis ou partiellement remplis d'eau, d'hydrates et de pores (principalement dus à une présence de gaz dans le gel au cours de sa formation tel que par exemple de l'air) comme représenté sur la **Figure I-4**.



Figure I-4. Représentation schématique de la pâte de ciment hydratée présenté par Pigeon [17].

3. Les C-S-H, COMPOSANTE MAJEURE DE LA PHASE CIMENTAIRE

3.1. Domaine d'existence des C-S-H

Comme décrit précédemment, les silicates de calcium hydratés ou C-S-H (calcium silicate hydrates) sont les principaux produits de réaction du ciment portland avec l'eau et constituent environ 50 % à 70 % de la pâte cimentaire hydratée présente dans le béton [18]. Cependant, ils ne se présentent pas sous forme unique. En effet, selon la concentration en calcium et en silicium dans la phase aqueuse, différents C-S-H définis par différents rapport Ca/Si ([Calcium]/[Silicium]) peuvent être obtenus (**Figure 1-5**).

- [Ca²⁺] < 2.10⁻³ mol/L : coexistence entre des C-S-H de rapport Ca/Si = 0,66 et de gel de silice.
- $2.10^{-3} < [Ca^{2+}] < 22.10^{-3} \text{ mol/L}$: existence de C-S-H de rapport 0,66 < Ca/Si < 1,7.
- $[Ca^{2+}] > 22.10^{-3} \text{ mol/L}$: coexistence entre des C-S-H de rapport Ca/Si = 1,7 et de portlandite.

Ces domaines ne sont cependant vrais que pour des C-S-H purs dépourvus d'autres phases susceptibles d'influencer les concentrations en calcium au cours de la synthèse.



Figure I-5. Evolution de la structure des C-S-H en fonction du rapport Ca/Si proposée par Grangeon et al. [19].

Bien que les C-S-H soient la phase principale donnant sa résistance mécanique au matériau [20], leur morphologie, structure chimique et composition à une échelle nanométrique sont assez peu connues. En effet, la structure des C-S-H est difficilement observable du fait de leur faible cristallinité [21][22] et de leur importante porosité [23][24]. De nombreux modèles ont été proposés, essentiellement basés sur la structure de la tobermorite et/ou de la jennite [25]. Au fil des années des méthodes de caractérisation de plus en plus performantes ont vu le jour

permettant ainsi de présenter une structure moyenne cohérente qu'importe le type de C-S-H. Ainsi, l'organisation des C-S-H peut être définie à plusieurs échelles (**Figure 1-6**) [26]. A une échelle macroscopique (10⁻² m), les C-S-H sont composés d'agglomérats qui sont eux-mêmes composés, à une échelle micrométrique (10⁻⁶ m) par des particules. Chaque particule se compose de plusieurs feuillets (pouvant atteindre une dizaine de feuillets au mieux) dont la structure est composée de chaines siliceuses. Au nombre de deux, ces chaines de tétraèdres de silicium encadrent une couche de calcium en coordinance pseudo octaédrique.



Figure I-6. Représentation d'un C-S-H à différentes échelles d'observation décrites par Minet [25].

Les C-S-H sont toutefois décrits comme un gel [27] ou une solution solide avec une structure et une composition chimique variable et dépendante du rapport molaire Ca/Si [28][29] qui gouverne également leurs propriétés mécaniques [30]. De nos jours deux principaux modèles sont utilisés pour décrire les C-S-H. Le premier modèle de Taylor [31], modèle diphasique, se base sur la structure de 1,4 nm de tobermorite avec des couches de jennite dont la structure reste mal définie. Le second modèle de Richardson et Groves [32] se base sur la structure de la tobermorite contenant des couches d'hydroxyde de calcium. Quel que soit le modèle, les C-S-H sont généralement décrits comme une structure désordonnée formée par une infinité de chaines siliceuses de type « dreierketten » et liées par des feuillets de Ca-O.

3.2. Une structure en feuillet

Bien que les C-S-H soient définis comme étant un gel avec une structure désordonnée, il est toutefois possible d'observer un ordre à courte distance. Les C-S-H sont ainsi décrits comme un empilement de feuillets composés de chaines de silicium dites dreierketten [33] c'est-à-dire possédant un motif de trois unités se répétant à l'infini (**Figure 1-7**).



Figure I-7. Représentation schématique de la structure le C-S-H suivant une forme drierketten.

Grace à la RMN du silicium il a été possible de définir plusieurs types de tétraèdre de silicium composant ces chaines [34][35]. Dans un premier temps nous trouvons des tétraèdres composant le cœur de la chaine nommés Q₂. Ces tétraèdres se divisent eux même en deux sous types, les Q_{2p} constituant un dimère et les Q_{2b} dits pontants et reliant deux dimères entre eux. Dans un second temps nous trouvons les tétraèdres dits Q1 correspondant aux tétraèdres terminaux des deux extrémités de la chaine. Enfin se trouvent les tétraèdres dits Q3 reliant deux feuillets entre eux. Les tétraèdres pontants ainsi que les tétraèdres terminaux possèdent des atomes d'oxygènes non partagés formant ainsi des terminaisons silanol. De manière générale il a été établi que les feuillets des C-S-H ont pour modèle ceux de la tobermorite 11 Å et 14 Å de composition $Ca_4[Si_6O_{16}(OH_2)]nH_2O$ (avec 2 < n < 5). Comme décrit précédemment ces deux feuillets encadrent une couche d'octaèdres de calcium non réguliers et formant une structure planaire en deux niveaux (liée par leurs arrêtes ou par leur sommet en fonction du niveau). De ce fait les différents types de tétraèdres ne se lient pas tous de la même manière aux octaèdres. Les tétraèdres du dimère engagent leurs deux dernières liaisons avec l'octaèdre alors que les tétraèdres pontant n'engagent qu'une seule liaison. Cependant cette structure correspond à un modèle général du C-S-H et est susceptible d'évoluer en fonction du rapport Ca/Si.

3.3. La structure réelle des C-S-H

La structure en chaine infinie n'est donc valable que pour des modèles idéaux. Dans les matériaux cimentaires, les C-S-H peuvent être classés selon un modèle triphasique [36], chaque classe correspondant à un rapport calcium/silicium précis [37][38].

Dans un premier temps on trouve la gamme de faible rapport dont le Ca/Si varie entre 0,66 et 1. Il s'agit du modèle se rapprochant le plus de la structure de la tobermorite. Les chaines sont toutefois plus courtes que celle de la tobermorite et leur longueur évolue inversement au rapport Ca/Si (plusieurs dizaines de tétraèdres pour un Ca/Si de 0,66) [25]. Les chaines n'étant plus infinies, il y a apparition des tétraèdres Q₁. Le C-S-H est une espèce possédant une porosité interne importante donnant lieu à la présence d'eau interfolliaire avec un pH élevé. Le pH de l'ordre de 10 pour des rapports proches de 0,66 augmente avec le rapport Ca/Si et passe à 11,5 dès 0,8, engendrant ainsi une déprotonation des liaisons hydroxyles. Ce changement de charge donne lieu à la présence d'ions calcium dans la zone interfolliaire maintenant la charge initiale.

A partir d'un Ca/Si égal à 1 et jusqu'à un Ca/Si de 1,5, se trouvent les C-S-H dits intermédiaires. Leur structure reste similaire à celle de la tobermorite excepté qu'environ la moitié des tétraèdres pontants sont manquants. La longueur des chaines est ainsi grandement diminuée (environ la moitié de la longueur de chaine d'un C-S-H de Ca/Si < 1). La déprotonation des tétraèdres en bout de chaine est augmentée menant à une augmentation de la quantité d'ions calcium dans la zone interfolliaire.

Enfin, au-delà d'un Ca/Si de 1,5 se trouvent les C-S-H dits de fort rapport. Ces C-S-H ne possèdent plus aucun tétraèdre pontant et ne sont composés que de dimères dont la charge est compensée par la présence d'un ion calcium par dimère. Lorsque le rapport Ca/Si dépasse 1,5, on observe une disparition des dimères dans les chaines et la structure se rapproche de la structure de la jennite. A noter qu'il est également possible d'observer la formation de portlandite au sein des C-S-H dont le rapport Ca/Si est très important (valeur supérieur à 1,5).

4. L'EAU DANS LE BETON

L'eau se retrouve sous plusieurs aspects dans le matériau cimentaire durci. On peut ainsi observer de l'eau dite de constitution, de l'eau absorbée et de l'eau libre.

<u>L'eau de constitution</u> ou eau liée: il s'agit là de l'eau ne pouvant plus se déplacer dans les pores car ayant chimiquement réagi au cours de la phase d'hydratation. Elle peut se retrouver sous différentes formes :

- Eau « interfeuillet » directement liée aux feuillets des hydrates par des groupements hydroxyles participant ainsi à la cohésion lamellaire,

Eau « interlamellaire » qui est adsorbée physiquement par liaison Van der Waals ou chimiquement par liaisons ioniques covalentes. La suppression d'une eau physiquement liée ne peut se faire qu'à de fortes températures (environ 1200 °C). A l'inverse une eau chimiquement liée ne peut être évacuée sans directement dégrader les hydrates.

<u>L'eau adsorbée</u> : il s'agit de l'eau qui tapisse les parois du réseau poreux capillaire, on parle alors d'épaisseur de couche adsorbée. Ce réseau poreux étant de taille très faible (quelques Å), les pores sont considérés comme saturés par cette eau.

<u>L'eau libre</u> : ce terme désigne l'eau non adsorbée sur les parois dans le cas de pores de taille suffisamment importante (> 10 nm). Cette eau est susceptible par la suite d'être évacuée en commençant par les pores les plus gros.

De nombreuses espèces issues des différentes phases d'hydratation se retrouvent au sein de cette eau. Une analyse du liquide interstitiel d'une pâte de ciment a permis de déterminer sa composition montrant ainsi le fort coté alcalin de la solution dû à la présence importante de cations alcalins et d'ions OH⁻.

Tableau I-3. Analyse du liquide interstitiel d'une pâte de ciment de portland par Auclair [39].

Elément	Na	K	Ca	Al	Si	S	Cl	C	N	Fe
[X] (mmol/L)	114	126	1,89	0,163	0,466	0,75	0,2	0,069	0,026	0,007
Forme chimique présente	Na ⁺	K ⁺	$Ca2+$ $Ca(OH)_2$ $CaCO_3$	Al(OH)4-	$H_2SiO_4^{2-}$ H_3SiO^{4-} H_4SiO_4	SO4 ²⁻	Cl-	CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Fe(OH) ₄

L'eau est stockée dans la porosité du béton dont la géométrie peut influencer ses propriétés. La porosité dépend essentiellement de deux paramètres à savoir les rapports E/C (Eau/Ciment) et C/S (Calcium/Silicium) [40] et se définit par l'équation (13).

où Vt = volume total du matériau, <math>Vp = volume poreux du matériau et Vs = volume solide du matériau.

La porosité d'un matériau peut se retrouver sous deux formes différentes, discontinue dans le cas de pores isolés ou interconnectée dans le cas de pores ouverts les uns aux autres (**Figure I-8**). Cette connexion ou non des pores gouverne directement la perméabilité du matériau vis-à-vis des ions ou des gaz ainsi que sa résistance à la compression. Elle dépend essentiellement du rapport E/C. A partir d'un certain seuil, 0,7 dans le cas du ciment Portland, le réseau capillaire est toujours interconnecté. Cette interconnexion commence déjà à apparaitre pour une valeur de E/C égale à 0,4.



Figure I-8. Influence du degré d'inter connectivité sur la perméabilité de la pâte schématisé par Pigeon [17].

La porosité conditionne de nombreuses propriétés du matériau. Plus la porosité du matériau sera faible, plus sa résistance à la compression sera importante. La porosité est aussi un des facteurs qui gouverne directement la durabilité du béton (**Figure I-9**).



Figure I-9. Relation entre résistance, perméabilité et porosité du béton décrite par Mehta et Monteiro [41]. 1 PSI = 51,7 mm de mercure.

Les phénomènes de dissolution/précipitation engendrent donc la formation d'un réseau poreux important pouvant aller du pore nanométrique au pore centimétrique. Ce réseau poreux peut être plus ou moins comblé par la présence d'eau. De manière générale, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), sépare les pores selon trois catégories définies par leur taille à savoir, les macropores (> 50 nm), les mésopores (entre 2 nm et 50 nm) et les micropores (inférieurs à 2 nm). Cependant, dans le cas d'un matériau cimentaire, les échelles de porosité sont différentes. On observe ainsi deux types de porosité :

La porosité capillaire : il s'agit d'une porosité inter-granulaire initialement occupée par l'eau de gâchage et qui n'a pas été remplie par les produits de précipitation lors de l'hydratation. Il s'agit de la porosité la plus présente dans la pâte de ciment. C'est au sein de cette porosité que les phénomènes de dissolution ou précipitation de phase solide se produisent. Ces pores sont interconnectés et déterminent principalement la perméabilité du matériau. La taille de ces pores peut varier entre quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres et augmente avec le rapport E/C [42]. En effet, pour un rapport E/C élevé, l'eau est en excès et ne réagit pas totalement suite à l'éloignement important des grains, formant ainsi des capillaires de taille importante et diminuant la résistance mécanique du matériau. A l'inverse, un rapport E/C faible rapproche les grains entre eux facilitant la réaction avec l'eau donnant ainsi des capillaires plus petits et augmentant la résistance mécanique du matériau. Ainsi en 1947 Powers et Brownyard [43] définissent un modèle montrant qu'un E/C optimal d'un béton est de 0,42. Au-delà la quantité de porosité capillaire est important et en deça, l'hydratation des anhydres n'est pas complète. Il est important de noter que la porosité capillaire ne disparait jamais totalement quelle que soit la durée d'hydratation du matériau.

La porosité du gel ou pores des hydrates : il s'agit d'une porosité intrinsèque aux hydrates représentant 26 % à 28 % du volume de gel et dont le diamètre poreux est compris entre 0,5 nm et 10 nm. Les C-S-H ont une structure en feuillets sur laquelle l'eau peut s'adsorber par liaisons de Van der Waals (Figure I-10). Il est cependant important de noter que cette eau n'est pas libre et est difficilement retirable sans endommager les hydrates. En 1985 Odler et al. suggèrent toutefois que ce type de porosité influence peu la perméabilité ainsi que la résistance du béton [44].



Figure I-10. Représentation schématique de C-S-H par Feldman et Sereda [45].

5. LA RADIOLYSE

5.1. Le phénomène de radiolyse

Auparavant nous avons décrit l'importance de la présence d'eau au sein du matériau pour la fabrication du béton, l'hydratation du ciment et son influence sur la durabilité. Mais cette eau subira également les effets des irradiations dans le cas de stockage des déchets nucléaires. Lors du passage d'un rayonnement dans une solution aqueuse un dépôt d'énergie se fait le long du parcours de la particule. Les particules ionisantes vont alors interagir avec le milieu dans des zones plus ou moins proches de l'axe (grappes) et donner ainsi lieu à une décomposition de l'eau : ce phénomène est connu sous le nom de radiolyse de l'eau [46]. La décomposition de l'eau peut être décrite en plusieurs étapes répertoriées sur la **Figure I-10**.



Figure I-11. Description des différentes étapes lors de la radiolyse de l'eau (modifié d'après Le Caër et al. [47]).

<u>L'étape physique</u> : correspond à l'interaction entre le rayonnement incident et l'eau qui aboutit soit à l'ionisation des molécules d'eau par éjection d'un électron, soit à une excitation des molécules d'eau. Cette étape a une durée d'environ 10^{-15} s.

<u>L'étape physico-chimique</u>: correspond à la transformation des espèces issues de l'étape physique qui vont alors soit se dissocier (cas de l'eau) soit se transformer (cas de l'électron) aboutissant à sept espèces radiolytiques ou produits primaires.

<u>L'étape de chimie hétérogène</u> : toutes les espèces ainsi formées vont alors diffuser à travers la solution. Au cours de cette migration elles peuvent se rencontrer et se recombiner. A la fin de cette étape qui a lieu entre 10^{-12} et 10^{-7} s, la concentration des espèces radiolytiques diminue et une homogénéisation de la solution apparait.

<u>L'étape de chimie homogène</u>: cette étape ne peut avoir lieu que s'il y a homogénéisation de la solution. Au-delà de 10^{-7} s, les produits primaires peuvent réagir entre eux ou avec les solutés présents dans la solution.

5.2. Transfert d'énergie linéique et dose absorbée

Chaque rayonnement possède une énergie propre. Il est important de bien distinguer la différence entre chaque type de rayonnement car leur réaction vis-à-vis de la matière n'est pas la même. Cette différence dépend essentiellement de leur transfert d'énergie linéique appelé TEL [48]. En effet, le TEL désigne la perte d'énergie d'une particule par unité de distance à travers la matière, il est souvent exprimé en keV/µm par la formule (14).

$$L = d(epsy) / dl$$
 (14)

où L correspond au TEL et d(epsy) à l'énergie moyenne cédée par la particule après une distance dl.

Plus le TEL est élevé plus les interactions entre la particule et la matière sont importantes sur de courtes distances et n'engendrent pas le même type d'espèces (**Figure 1-12**). A TEL faible (cas des γ) la production d'espèces est majoritairement radicalaire au sein de grappes éloignées. Les rendements sont donc le résultat d'interactions de radicaux provenant de grappes différentes. A TEL élevé (cas des α) les grappes formées se trouvent dans des zones très proches. Les réactions ont lieu à l'intérieur de ces grappes donnant ainsi des produits moléculaires H₂ et H₂O₂ qui vont diffuser à travers la solution. Les rayonnements provenant des déchets MA/VL étant majoritairement des rayonnements γ , nous serons en présence principalement d'éléments radicalaires lors de l'irradiation du matériau.



Figure I-12. Influence du TEL sur les rendements radiolytiques primaires en milieu acide d'après Auclair [39].

L'énergie caractérisant un rayonnement est donc une donnée importante. Elle permet également de déterminer une dose absorbée par le matériau correspondant à l'énergie que les rayonnements ionisants cèdent à la matière par unité de masse. La dose absorbée est généralement déterminée par la formule (15).

$$D = d(epsy) / dm$$
(15)

où D est la dose absorbée et d(epsy) l'énergie moyenne cédée à la matière de masse dm.

Elle est exprimée en J.kg⁻¹ ou plus communément en gray (Gy). Dans le cas d'une dose absorbée au cours d'une durée on parle généralement de débit de dose exprimée en gray par unité de temps. A l'inverse du TEL qui influe sur la nature des espèces données, la dose absorbée influe plus généralement sur la quantité des espèces formées au cours de l'irradiation.

6. LA CARBONATATION DES BETONS

6.1. Origine de la carbonatation

Le béton est un matériau hautement sensible à l'environnement qui l'entoure. La carbonatation est une réaction spontanée entre le dioxyde de carbone présent dans l'air et la solution interstitielle des bétons [49]. Cette réaction s'ensuit généralement d'une réaction acido-basique avec les composés basiques comme la portlandite formant ainsi des carbonates tel que le carbonate de calcium. Cet échange entre l'air et le matériau entraine une diminution du pH, par consommation des OH⁻ pour passer de l'état de H₂CO₃ à CO₃²⁻ du béton conduisant à la corrosion d'éventuelles armatures présentes (équations (16) et (17)).

$$H_2CO_3 + HO^- \rightarrow HCO_3^- + H_2O \ pKa1 = 6,353$$
 (16)

$$HCO_3^- + HO^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad pKa2 = 10,33$$
 (17)

La présence de ces espèces dépend donc fortement du pH (**Figure I-13**). En effet, pour un pH supérieur à 10,3, l'ion CO_3^{2-} sera l'espèce dominante alors que pour un pH compris entre 6,3 et 10,3 ce sera l'ion HCO_3^{-} .



Figure I-13. Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} à l'équilibre à 20 °C en fonction du pH d'après Thiéry [50].

La carbonatation est donc un phénomène contraignant qui nuit à la durabilité des ouvrages. La teneur en dioxyde de carbone dans l'air étant très faible, 0,035 % en volume, la carbonatation est un phénomène lent qui s'opère sur de longues durées. L'ion carbonate $(CO_3^{2^-})$ réagit principalement avec le calcium pour former les carbonates de calcium selon la réaction (18) [50].

$$Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \qquad \qquad \frac{1}{K_s} = 2,3.10^8$$
 (18)

Afin de maintenir un pH élevé, la portlandite se dissocie apportant des ions OH⁻ selon la réaction (19).

$$Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow Ca^{2+} + 2 HO^{-}_{(aq)} \frac{1}{K_{s}} = 6,5.10^{-6}$$
 (19)

Il y a ainsi compétition entre plusieurs réactions récapitulées sur la Figure I-14.



Figure I-14. Schéma du mécanisme de carbonatation au niveau de la solution interstitielle du béton proposé par l'IFSTAR [51].

Lorsque la majeure partie de la portlandite est consommée, le pH chute drastiquement engendrant potentiellement les phénomènes de corrosion des aciers. Plus la carbonatation se poursuit et plus la portlandite est difficilement accessible en raison de la formation du carbonate de calcium. Il est ainsi possible de définir un front de carbonatation. Celui-ci correspond à la limite entre la zone de carbonatation dont le pH est faible et la zone non carbonatée avec un pH encore voisin de 13. Plusieurs méthodes sont utilisables pour définir ce front mais la principale reste la pulvérisation de phénolphtaléine qui est un indicateur pH-métrique dont le virage de couleur se trouve aux alentours de 9. On observera donc une zone colorée correspondant à la zone non carbonatée et une zone claire renseignant de la zone carbonatée. Ce front de carbonatation est présenté sur la **Figure I-15**.



Figure I-15. Evolution du front de carbonatation au sein d'un béton déterminée par pulvérisation de phénolphtaléine [51].

Il est ainsi possible de définir plusieurs zones carbonatées présentes dans le matériau (**Figure I-16**).



Figure I-16. Représentation schématique d'une zone carbonatée d'après Glasser et Matschei [52].

Zone I : zone la moins dégradée dont le pH est encore maintenu par la portlandite à 12,4. *Zone II* : zone où la portlandite est en cours de réaction avec début d'apparition de la calcite. Le pH est toujours de 12,4 tant que la teneur en portlandite reste supérieure à celle de la calcite.

Zone III : cette zone ne contient pas de portlandite et les C-S-H commencent à se transformer. Le pH chute à environ 10.

Zone IV : zone totalement carbonatée dans laquelle la portlandite et les C-S-H ont totalement disparu et dont le pH est inférieur à 9.

La carbonatation dépend de nombreux paramètres dont les principaux sont : la porosité, le taux d'humidité relative et la perméabilité du matériau face au gaz (décrite précédemment comme fortement dépendante du rapport E/C et de l'interconnexion des différents pores). La carbonatation est optimale pour une humidité se situant autour de 65 % et pour des teneurs atmosphériques en dioxyde de carbone importantes. A cela s'ajoute une variation de la répartition des pores qui peut donner lieu à un déplacement du mode poreux vers les petites tailles dans le cas de teneurs en CO₂ faibles ou vers la création de macroporosité pour des teneurs élevées [53]. La carbonatation est un phénomène qui impacte directement le comportement du matériau mais également indirectement les phénomènes de radiolyse présents au sein du matériau. Ainsi, lorsqu'il y a carbonatation le volume poreux diminue ce qui conduit à une augmentation de la résistance en compression [54] [55]. Ceci peut s'expliquer par la différence entre les volumes molaires de la portlandite (33 cm³.mol⁻¹) et de la calcite $(37 \text{ cm}^3 \text{.mol}^{-1})$. Cette diminution de la porosité est également due à la décalcification des C-S-H. La réaction de Ca(OH)₂ avec le CO₂ formant du CaCO₃ induit donc une augmentation de la phase solide et donc une diminution du volume poreux. Cette augmentation donne lieu à une augmentation de la résistance en compression mais également à une diminution de la teneur en eau porale subissant les effets de la radiolyse. La carbonatation est donc une réaction importante pour comprendre l'évolution d'un matériau au cours du temps. D'autres hydrates sont également sensibles à la carbonatation : l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium ainsi que les C-S-H donnant également lieu à la création de carbonate de calcium et à la formation d'un matériau amorphe apparenté à un gel de silice.

6.2. La carbonatation des C-S-H

Comme il a été décrit précédemment les C-S-H correspondent à la phase principale du béton. Ils sont donc grandement sujets à la carbonatation et donnent lieu à la production de calcite suivant l'équation (20) [56].

$$x H_2CO_3 + C_x \overline{S}_v H_z \longrightarrow x CaCO_3 + y SiO_2 \cdot t H_2O + (x - t + z) H_2CO_3$$
(20)

De manière générale, la production de calcite lors de la carbonatation de C-S-H est supérieure à celle issue de la carbonatation de la portlandite. De ce fait, la modification du volume suite à la carbonatation est 3 à 4 fois supérieure dans le cas des C-S-H. En effet on peut observer une augmentation du volume de 4 cm³ lors de la carbonatation d'une mole de portlandite contre 12 cm³ à 16 cm³ pour une mole de C-S-H. Cette carbonatation est fortement influencée par la présence des ions calcium dans les couches interfolliaires. En effet, en fonction du rapport Ca/Si la concentration en ion calcium sera plus ou moins importante faisant ainsi varier le désordre structural et principalement la quantité de dimères siliceux composant le C-S-H. La décalcification des C-S-H est d'autant plus importante que le nombre de dimères est élevé. Cette décalcification a pour conséquence une augmentation de la charge négative qui est alors contrebalancée par une forte protonation et la création de groupes silanols. Ainsi, tout comme pour la portlandite, la structure des C-S-H est directement influencée par la carbonatation impactant à la fois la longueur des chaines silicatées et la porosité [57] [58].

7. INTERACTION RAYONNEMENT MATIERE

La littérature concernant l'impact des rayonnements gamma de faible débit de dose sur le béton est peu fournie. En effet la plupart des études ont été réalisées sur les bétons composant la structure des réacteurs montrant cependant des détériorations des propriétés mécaniques audelà d'un certain seuil [59]. Ces études ont donc été menées pour des débits de dose extrêmement importants causant des températures élevées (de l'ordre de 100 °C).

7.1. Influence des irradiations sur les résistances mécaniques de matériaux cimentaires

Dans la littérature, de nombreux auteurs s'accordent sur le fait que le phénomène d'expansion de la matière ou RIVE (*Radiation Induced Volumetric Expansion*) prédomine au sein d'un béton à la suite d'une forte irradiation [60]. Des études menées par Kontani et al. [61] [62] suggèrent que les effets des rayonnements qu'ils soient neutroniques ou gamma se font principalement au niveau des phases hydratées et des phases cristallines bien que les rayonnements gamma aient un effet moindre sur les phases cristallines. Il semble que leurs effets se fassent principalement ressentir au niveau des granulats laissant supposer que la variation de la résistance du béton serait principalement dominée par des dégradations intrinsèques à la pâte cimentaire dues aux variations volumiques des granulats. La variation de la tenue mécanique du matériau dépendrait donc fortement de sa composition en granulats. Une revue de littérature par Field et al. [63] montre que quel que soit le type d'élément utilisé (silice, calcaire etc.), une variation de la résistance du matériau apparait généralement à partir de seuils qui ont été identifiés et pour de fortes irradiations (en effet il est difficile de conclure sur les effets des irradiations en dessous d'une dose de 2.10^{19} n/cm²) (**Figure 1-17**).



Figure I-17. Compilation des données de l'évolution de la résistance en compression en fonction de la dose neutronique d'après Field (bétons siliceux en rouge, bétons calcaires en bleu et béton divers en vert) [63].

Cependant, bien que les mécanismes soient assez mal connu, certaines variations des résistances mécaniques sous rayonnement gamma sont décrites dans la littérature [64] [65]. Ainsi Maruyama

et al. [66] observe sous irradiations gamma et pour des doses élevées (ici exprimée en rad, 1 rad = 0,01 Gy/h) une chute moyenne de 40 % à 50 % de la résistance résiduelle pour des bétons composés de ciment Portland et de granulats calcaires (**Figure I-18**).



Figure I-18. Evolution de la résistance résiduelle en fonction du débit de dose sous irradiation gamma par Maruyama et al. [66].

Field et al. montrent que l'impact des irradiations est bien plus important sur la résistance en traction que sur la résistance en compression (Figure I-19). En effet, au-delà de 10^{19} n/cm², il est constaté une diminution de la résistance mécanique en traction importante atteignant une valeur limite représentant 25 % de la valeur initiale contre 50 % de la valeur initiale pour la résistance en compression. Ces ordres de grandeurs ont également été obtenus numériquement par Giorla et al. [67] qui décrivent cette variation de résistance comme résultant de trois étapes, une apparition d'endommagements localisés à l'interface granulats/pâte, une augmentation de ces endommagements suite aux différentes contraintes générées par l'expansion des granulats (activée par les irradiations et le retrait de la pâte), et une propagation de ces dégâts à travers la pâte. Cependant il est important de noter que ces observations ont été faites dans des conditions de fortes température. Il est également important de constater que ces variations de résistance dépendent fortement du type de granulat utilisé, les études ayant principalement été réalisées sur des éléments siliceux (données concernant les éléments calcaires presque inexistantes). Cette observation est confirmée par Rosseel et al. [68] qui décrit ces variations de résistance comme résultant des phénomènes d'expansion thermique des constituants, principalement les granulats, et un retrait de la pâte par séchage radiolytique. Le Pape et al. [69] et Maruyama et al. vont plus loin en expliquant que l'impact des rayonnements gamma se fait principalement au niveau des liaisons Si-O et des C-S-H donnant lieu à des phénomènes de décomposition des granulats siliceux et, de manière moins important, des granulats calcaires. De ce fait, les dégâts préexistants dans la pâte de ciment sont aggravés par l'expansion des granulats bien que les propriétés élastiques de ces derniers soient réduites de par les différentes décompositions observées.



Figure I-19. Compilation des données de l'évolution de la résistance en traction en fonction du débit de dose neutronique par Field et al. (bétons siliceux en rouge, bétons calcaires en bleu et béton divers en vert) [63].

7.2. Evolution du module d'élasticité sous rayonnement ionisant

De même que pour les variations de la résistance, Field et al. [63] observent un seuil au-delà duquel le module d'élasticité chute. La chute du module d'élasticité décrite par Field et al. est répertoriée sur la **Figure I-20**.



Figure I-20. Compilation des données de l'évolution du module d'élasticité en fonction du débit de dose neutronique par Field et al. Bétons siliceux en rouge, bétons calcaires en bleu et béton divers en vert [63].

Cependant, contrairement à la résistance mécanique dont la variation est principalement due aux irradiations, la diminution du module d'élasticité est un cumul entre l'impact des rayonnements et l'élévation de la température au sein du matériau. Cette diminution des propriétés élastiques entre donc directement en compétition avec l'expansion des granulats décrite précédemment.

7.3. Influence des rayonnements sur l'évolution massique et volumique des matériaux cimentaires

Field et al. [63] ont également pu constater que quel que soit le débit de dose ou la composante du matériau une perte de masse est généralement observée comme le montre la **Figure I-21** (certaines études montrent un gain, mais les données étant faibles, ce gain est mis sur le compte d'une anomalie expérimentale). Il résume, à la suite de cette comparaison des données de la littérature, cette perte comme étant généralement constante aux environs de 7 % à 8 % et étant due principalement à une perte en eau libre lors d'une augmentation de température suite à l'irradiation. Cette perte en eau correspond principalement à sa transformation en oxygène et en hydrogène entrainant ainsi un retrait de la pâte cimentaire.

De ce fait, la diminution du volume de la pâte entre directement en compétition avec son expansion et celle des granulats due à l'augmentation de la température. Il y a alors apparition de contraintes à la jointure pâte/granulat engendrant des fissures et une modification de la résistance du matériau. Dans un cas plus large, les granulats occupant plus de 70 % du volume du matériau, on note préférentiellement une expansion du béton dépendante du type de granulats (environ 5 % pour des granulats calcaires contre plus de 9 % pour des granulats à base de silicates).



Figure I-21. Compilation des données de la variation massique d'un matériau cimentaire en fonction du débit de dose neutronique par Field et al. Bétons siliceux en rouge, bétons calcaires en bleu et béton divers en vert [63].

Le retrait, suite à la déshydratation de la pâte cimentaire, est également relevé après une irradiation gamma du matériau. Maruyama et al. [66] démontrent ainsi au cours de leur étude l'impact de ce retrait sur la structure du béton et observe la création de fissures au niveau de l'interface entre les granulats et la pâte cimentaire. Ces fissures, présentées sur la **Figure I-22** (analyses par corrélation d'images), se développent au sein du matériau proportionnellement à l'augmentation du retrait jusqu'à atteindre un plateau lorsque toute l'eau libre est éliminée.



Figure I-22. Distribution du retrait et des contraintes internes au béton en fonction du temps de séchage d'après Maruyama et al. [66].

Cette observation est confirmée numériquement par Giorla et al. [67] qui lors de l'irradiation d'un béton par des neutrons (C : 223 °C, 10,12 x 10^{19} n.cm⁻², E > 1.0 Mev) montrent une augmentation des dommages internes à partir du $50^{\text{ème}}$ jour d'irradiation pour ensuite atteindre un palier. Ces dommages se forment principalement à l'interface granulat/pâte, dans un premier temps autour des granulats de taille importante puis sur les granulats de taille plus réduite. Ces dommages se distribuent par la suite dans la pâte de ciment de manière homogène. L'évolution du matériau sous irradiation est représentée sur la **Figure 1-23**.



Figure I-23. Evolution des contraintes moyennes internes (ligne pleine) et des dommages internes (ligne discontinue) du béton d'après Giorla et al. ((a) pré-irradiation, (b) irradiation, (c) post-irradiation) [67].

7.4. La production d'hydrogène au sein des matériaux cimentaires irradiés

Un lien important a été établit entre la phase liquide interstitielle et la phase gaseuse présente dans la porosité du matériau. En effet, à la fin de la phase d'hydratation (rapport E/C < 0,42), 25 % de la porosité du système fermé est occupée par du gaz essentiellement composé de O_2 et de H₂. La production de H₂ par la radiolyse de l'eau augmente rapidement dans un premier temps puis atteint un palier. Bouniol [70] démontre que dans un système fermé, lorsque ce dernier est saturé en gaz, un équilibre gaz/solution se met en place selon la loi d'Henry. Le dihydrogène produit par la suite reste donc en solution et réagit avec les radicaux en présence, suivant un cycle nommé cycle d'Allen [71]:

Etape 1:
$$H_2 + H0^{\bullet} \rightarrow H^{\bullet} + H_20$$
Etape 2: $H_2 + H0^{\bullet} \rightarrow H^{\bullet} + H_20$ $H^{\bullet} + 0_2 \rightarrow H0_2^{\bullet}$ $H^{\bullet} + H_20_2 \rightarrow H0^{\bullet} + H_20$ $H^{\bullet} + H_20_2 \rightarrow H0^{\bullet} + H_20$ $H0_2^{\bullet} + H0_2^{\bullet} \rightarrow H_20_2 + 0_2$ $H^{\bullet} + H_20_2 \rightarrow H0^{\bullet} + H_20$ Bilan: $2H_2 + 2H0^{\bullet} + 0_2 \rightarrow 2H_20 + H_20_2$ Bilan: $H_2 + H_20_2 \rightarrow 2H_20$

Bouniol émet l'hypothèse que ces réactions sont d'autant plus favorisées que la taille des pores est réduite. En effet, si les diamètres de pores sont inférieurs à la zone de diffusion des radicaux alors les réactions entre radicaux sont augmentées. Il est important de noter que cette

production d'hydrogène et son évolution sont fortement dépendantes du débit de dose appliqué au matériau comme le montre la Figure I-24.



Figure I-24. Simulation de l'évolution de la pression partielle en H_2 dans une pâte de ciment Portland au cours du temps sous irradiations gamma avec différents débits de dose d'après Bouniol [70].

La production de gaz au sein du matériau sera donc susceptible de modifier ses propriétés mécaniques. Cependant la production d'hydrogène (atteinte d'un plateau ou non) dépendra fortement de la porosité du matériau. En effet, une porosité interconnectée permettra une diffusion importante du gaz et sa libération à l'extérieur du matériau donnant lieu à une production de H_2 continue à l'inverse d'une porosité fermée.

7.5. Effets des rayonnements gamma sur les silicates de calcium hydratés

Le comportement des C-S-H sous irradiation est très mal connu et principalement étudié sous rayonnement neutronique. De plus, la caractérisation de propriétés comme le module d'élasticité, le module de fluage, la résistance mécanique, etc., est rarement conduite sur les C-S-H purs. Il est cependant admis que l'eau interfolliaire présente au sein des C-S-H conditionne en grande partie leur comportement [72]. A une échelle macroscopique, la radiolyse de l'eau induite par les rayonnements décompose cette-dernière et peut créer un asséchement des C-S-H et ainsi une variation de l'espace interfolliaire résultant en une diminution du module d'élasticité [73]. D'autre part, Krishnan et al. [74] montrent par la modélisation qu'à une échelle nanoscopique les rayonnements gamma impactent la structure

même des chaines composant le C-S-H et indirectement sa densité. La longueur des chaines semble ainsi varier suite à une dégradation des liaisons Qn. Il est cependant important de noter que ces variations dépendent fortement du rapport Ca/Si regroupant ainsi les C-S-H dans deux catégories, les rapports supérieurs à 1,3 et ceux inférieurs à 1,3.

7.6. Effets des rayonnements gamma sur la portlandite

Il a été fait état précédemment de la présence importante de portlandite dans un béton. Bien que hautement réactive notamment face à la carbonatation, son comportement sous rayonnement gamma est assez mal connu. En effet, le comportement de la portlandite sous irradiation gamma est généralement déterminé lors de l'irradiation de pâte cimentaire ou de béton mais à notre connaissance jamais dans le cas d'une phase pure. Bouniol [75] [76] décrit le comportement de la portlandite lors d'une irradiation comme principalement influencé par les produits de la radiolyse de l'eau. En effet, la radiolyse de l'eau produit entre autres du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Ce-dernier peut alors réagir avec le calcium présent au sein du matériau (présent notamment sous forme de Ca(OH)₂). Un cycle de précipitation/dissolution entre Ca(OH)₂ et CaO₂.8H₂O se met alors en place suivant les réactions (21) à (25).

$$Ca(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 + 6 H_2O \longrightarrow CaO_2.8H_2O \downarrow$$
(21)

$$CaO_2.8H_2O\downarrow \to Ca^{2+} + O_2^{2-} + 8H_2O$$
 (22)

$$O_2^{2-} + H_2 O \rightarrow HO_2^- + HO^-$$
 (23)

$$H_2 O_2 + H O_2^- \to H_2 O + H O^- + O_2$$
 (24)

$$Ca^{2+} + 2HO^{-} \rightarrow Ca(OH)_2 \downarrow \tag{25}$$

Cette précipitation de peroxyde de calcium octahydraté a pour conséquence d'influencer la production d'O₂ et de H₂ au sein du matériau modifiant ainsi sa tenue mécanique. En effet, le cycle d'Allen faisant intervenir l'hydrogène est fortement favorisé par la présence de H₂O₂. Cependant la précipitation du CaO₂.8H₂O n'est pas systématique et ne se produit que si la concentration en H₂O₂ est supérieure au produit de solubilité K_{per} (2,51.10⁻¹¹). En 2018, Maruyama et al. [77] observent également ce phénomène de dissolution/précipitation sur des pâtes de ciment et note qu'il influence grandement la carbonatation et peut conduire à la formation de vatérite et/ou d'aragonite au cours d'une irradiation. Ce changement de phase peut donc induire également des variations des propriétés mécaniques du matériau du fait d'une densité plus faible pour la vatérite.

CONCLUSIONS

Le béton est l'élément le plus utilisé lors de la confection d'ouvrages destinés au stockage de déchets nucléaires. Dans ce chapitre, nous avons décrit le béton de sa confection jusqu'au comportement de ses phases face aux rayonnements. Il a été mis en évidence la complexité de la structure du béton qui se compose d'une multitude de phases pouvant être influencées à la fois par les rayonnements mais également par des facteurs extérieurs tels que le CO_2 ou l'humidité relative. Ces facteurs impactent la porosité et modifient la teneur en eau du béton ainsi que ses propriétés mécaniques. Une des phases majeures du béton étudiée au cours de cette thèse correspond à la phase des silicates de calcium hydratés composant environ 70 % de la pâte cimentaire. Cette phase complexe peut être elle-même décomposée en plusieurs types de C-S-H. Leur structure très variable et difficilement observable est encore aujourd'hui sujette à controverse. Toutefois, certains modèles ont été élaborés afin de définir une structure de base de ces espèces.

Sous irradiations de fort débit de dose, il est admis que la principale cause de dégradation du béton est le phénomène d'expansion des granulats. Mais le comportement du béton sous irradiations gamma de faible débit de dose est encore assez mal connu. Il a été mis en évidence dans la littérature le risque de radiolyse de l'eau libre avec un dégagement possible de dihydrogène alors que les effets de ce type de rayonnement sur les phases solides ont été très peu étudiés. L'avancement de la carbonatation du béton en présence d'irradiations peut aussi être altéré, ce qui est une problématique importante dans le cas d'un stockage de longue durée.

Afin d'apporter des éléments de réponses, les chapitres suivants seront donc dédiés à l'étude du comportement de matériaux cimentaires sains et carbonatés sous irradiation en combinant des essais physico-chimiques et mécaniques à différentes échelles.

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

1.	Les	phase	es pures composant le béton	63
	1.1.	Les	silicates de calcium hydratés	63
	1.1.1	1.	Synthèse et caractérisation	63
	1.1.2	2.	Conditions d'irradiation	64
	1.2.	La p	ortlandite	64
	1.2.3	1.	Caractérisation	64
	1.2.2	2.	Conditions d'irradiation	65
	1.3.	La ca	alcite	65
	1.3.3	1.	Caractérisation	65
	1.3.2	2.	Conditions d'irradiation	65
	1.4.	Les	mélanges	66
	1.4.3	1.	Caractérisation	66
	1.4.2	2.	Conditions d'irradiation	66
2.	Mét	hode	s analytiques des phases pures	67
3.	Les	maté	riaux cimentaires	69
				~~
	3.1.	Le ci	iment	69 -4
-	3.2.	Le sa		/1
4.	Prép	barat	ion des matériaux cimentaires	72
	4.1.	Les	pâtes cimentaires	72
	4.2.	Les	mortiers	73
5.	Mét	hode	s d'analyse des mortiers	79
6.	L'irr	adiat	ion	83
	6 1	l'irr	adiatour gamma	92
	c 7			о <u>э</u>
	6.2.	1	Les collules pour les échaptillens pulvérulents	04 0л
	6.2.	1. ว		04 ог
	0.2.4	2. Cant	cerencia de Virradiateur	85 86
	د.ت		Usi aprile de l'Illadiateur	00
	0.3.	1. ว		00 07
	6.3.	۷. ۲	Les debits de doses cartographies	ŏ/
	6.3.	5.	Effects a attenuation des materiaux cimentaires sur les rayonnements gamma utilises	5

6.4.	Détermination des rendements radiolytiques en hydrogène	89
Conclusio	on	93

Le chapitre I a montré le système complexe que représente un béton composé d'une multitude de phases. Un tel système est difficilement étudiable tel quel. Afin de le simplifier, les premières irradiations ont été réalisées sur des phases pures (C-S-H, portlandite et calcite) représentant les phases majeures du béton. Par la suite le système a été complexifié en irradiant des mélanges C-S-H/portlandite, puis des pâtes cimentaires et enfin des mortiers. Le chapitre II décrit l'ensemble des échantillons utilisés au cours de la thèse, de leur synthèse à leur conditionnement pour analyses ainsi que les différentes méthodes analytiques utilisées et les divers moyens d'irradiation mis en œuvre.

1. Les phases pures composant le beton

1.1. Les silicates de calcium hydratés

1.1.1. Synthèse et caractérisation

Au cours de cette thèse, deux types de silicates de calcium hydratés ont été synthétisés afin d'atteindre des rapports Ca/Si théoriques de 0,8 et 1,2. Pour ce faire, un mélange d'eau, de CaO (préalablement calciné à 1000 °C pendant 24 h afin d'éliminer toute trace de carbonates) et de fumées de silice (SiO₂) a été réalisé selon les proportions détaillées dans le **Tableau II-1**.

	С-S-Н 1,2	С-S-Н 0,8
m (H ₂ O)	400g	400g
m (CaO)	4,8022 g	3,886 g
m (SiO ₂)	4,2017 g	5,205 g

Tableau II-1. Masses d'eau, de chaux et de fumée de silice utilisées pour la synthèse de C-S-H.

Une fois la solution prête, cette dernière a été agitée pendant un mois dans un flacon en polyéthylène. Le gel de C-S-H obtenu par filtration des solutions a ensuite été séché en présence de gel de silice pendant un mois (jusqu'à masse constante). Afin de déterminer les rapports obtenus après synthèse, deux types d'analyses ont été réalisés. Dans un premier

temps les solutions filtrées ont été analysées par ICP-MS et chromatographie ionique afin de quantifier respectivement les concentrations en silicium et en calcium restantes en solution. Après quantification et comparaison aux concentrations initialement utilisées pour la synthèse des C-S-H, les rapports ont été déterminés comme étant égaux à 0,8 et 1,2, rapports également confirmés par MEB-EDX. Deux types de C-S-H ont donc été synthétisés avec deux C/S différents, le premier de 0,8 et le second de 1,2 respectivement nommés C-S-H 0,8 et C-S-H 1,2. Il a été fait état dans le chapitre 1 que les C-S-H dont le rapport égal ou dépassant 1,5 incluent une part de portlandite. Afin de confirmer la pureté des échantillons, les poudres de C-S-H ont été analysées par ATG sur une plage de 25 °C à 1200 °C avec une rampe de 10 °C/min. Aucune présence de portlandite ou de calcite n'a été observée. Les échantillons ont ensuite été entreposés dans une boite à gants conditionnée sous Argon avec une température de 20 °C et une humidité relative comprise entre 19 % et 21 % maintenue à l'aide de gel de silice.

1.1.2. Conditions d'irradiation

Pour chaque C-S-H, 400 mg de poudre ont été placés dans une cellule en PEEK cylindrique étanche. Les cellules ont été fermées en boite à gants afin d'avoir une atmosphère d'irradiation inerte composée d'argon (T = 20 °C et HR \approx 20 %). Elles ont ensuite été placées dans l'irradiateur gamma pour des durées de 1,5, 2, 8, 11 et 15 jours d'irradiation. A chaque échéance une cellule a été sortie de l'irradiateur pour analyses. Les doses cumulées reçues par les échantillons ont été estimées respectivement à 13, 33, 87, 140 et 180 kGy dans le cas du C-S-H 0,8 et à 22, 45, 78, 118 et 203 kGy pour le C-S-H 1,2.

1.2. La portlandite

1.2.1. Caractérisation

La portlandite utilisée pour l'ensemble des essais est une portlandite ultra pure de chez Sigma-Aldrich. Les teneurs maximales en impuretés données par le fournisseur sont récapitulées dans le **Tableau II-2**. **Tableau II-2.** Concentrations massiques en impuretés présentes dans la portlandite données par le fournisseur.

	Cu	Fe	Pb	Zn	Cl	SO4
Teneur max (%)	0,0005	0,05	0,0002	0,0005	0,005	0,05

1.2.2. Conditions d'irradiation

Une série de cinq échantillons a été préparée et irradiée. Chaque échantillon comprenait 400 mg de poudre de Ca(OH)₂ placés dans une cellule PEEK cylindrique étanche fermée en boite à gants (Atm = argon, T = 0 °C, HR \approx 20 %). Les cellules ont été irradiées pour des durées de 1,5, 4, 8, 11 et 15 jours. A chaque échéance une cellule a été sortie de l'irradiateur pour analyses. Les doses cumulées reçues par les échantillons ont été estimées à 15, 37, 89, 120, 161 kGy.

1.3. La calcite

1.3.1. Caractérisation

La calcite utilisée pour l'ensemble des essais de cette thèse est une calcite ultra pure $(\geq 99,0\%)$ acheté chez Sigma-Aldrich. Les teneurs maximales en impuretés données par le fournisseur sont récapitulées dans le **Tableau II-3**.

Tableau II-3. Concentrations en impuretés présentes dans la calcite données par le fournisseur.

	Р	Cľ	SO4 ²⁻	Al	Ba	Sr	Cu
Teneur max (%)	0,0005	0,005	0,005	0,0005	0,005	0,1	0,0005
	Fe	K	Mg	$\mathbf{NH_4}^+$	Na	Zn	Pb
Teneur max (%)	0,002	0,005	0,01	0,05	0,005	0,0005	0,001

1.3.2. Conditions d'irradiation

Une série de cinq échantillons a été préparée et irradiée. Chaque échantillon comprenait 200 mg de poudre de CaCO₃ pressés sous une pression de 6 tonnes afin d'obtenir une pastille de 2 mm d'épaisseur et 1 cm de diamètre. Chaque pastille a été placée dans une cellule en PEEK cylindrique étanche fermée en boite à gants (Atm = argon, T = 20 °C, HR \approx 20 %). Les

cellules ont été irradiées pour des durées de 0, 4, 8, 11 et 15 jours. A chaque échéance une cellule a été sortie de l'irradiateur pour analyses. Les doses cumulées reçues par les échantillons ont été estimées respectivement à 0, 50, 103, 118 et 195 kGy.

1.4. Les mélanges

1.4.1. Caractérisation

Le comportement d'une phase pure ne peut être assimilé au comportement de cette même phase en présence d'une autre. Pour se rapprocher un peu plus de la composition d'un mortier, des mélanges de phases pures ont été étudiés. Pour cela des poudres de C-S-H et de Ca(OH)₂ ont été mélangées et irradiées. Les poudres ont été mélangées dans les proportions massiques 70 % C-S-H et 30 % Ca(OH)₂ et homogénéisées par agitation pendant une semaine. Une cartographie réalisée par MEB-EDX d'une pastille de 100 mg de poudre pressée sous 6 tonnes (environ 2 mm d'épaisseur et 1 cm de diamètre) a montré une bonne homogénéité du mélange (**Figure II-1**) pour les deux types de C-S-H.



Figure II-1. Exemple d'une cartographie d'une pastille d'un mélange de C-S-H 1,2 et de portlandite par MEB-EDX. Analyse du silicium a) et du calcium b) (point couleur = élément d'intérêt, point noir = autre élément). La surface cartographiée correspond à 1.8×1.4 mm².

1.4.2. Conditions d'irradiation

Deux types de mélanges C-S-H/portlandite ont donc été préparés à l'aide des deux types de C-S-H (C/S = 0,8 et 1,2). Deux séries de 4 échantillons ont été irradiées. Chaque échantillon comprenait 400 mg de poudre de mélange placés dans une cellule PEEK cylindrique étanche fermée en boite à gants (Atm = argon, T = 20 °C, HR \approx 20 %). Les cellules ont été irradiées pour des durées de 2, 8 et 15 jours. A chaque échéance une cellule a été sortie de l'irradiateur pour analyses. Les doses cumulées reçues par les échantillons ont été estimées respectivement

à 22, 98 et 174 kGy pour le mélange C-S-H 0,8 et portlandite et à 23, 87 et 173 kGy pour le mélange C-S-H 1,2 et portlandite.

2. METHODES ANALYTIQUES DES PHASES PURES

<u>Caractérisation par micro-indentation</u> : L'indentation est une méthode permettant la mesure des paramètres d'élasticité et de fluage d'un matériau. Une pointe en diamant est portée au contact de l'échantillon et une charge est appliquée progressivement permettant d'obtenir une empreinte dans le matériau. La profondeur de l'empreinte et la valeur de la charge sont alors utilisées pour déterminer la dureté et la courbe de déchargement pour déterminer le module d'indentation. Pour chaque échantillon une matrice de 5×5 indents espacés de 500 µm a été réalisée avec une force d'indentation de 1200 mN augmentée à 2000 mN dans le cas de la calcite à l'aide d'un indenteur Vickers (pointe diamantée à base pyramidale).

<u>Détermination de la concentration en silicium par ICP-MS</u> : La spectrométrie de masse est une technique instrumentale permettant le dosage simultané de différents éléments présents dans une solution. Elle se base sur le couplage d'une torche à plasma et d'un spectromètre de masse quadripolaire. La concentration en silicium de solution de lixiviation a été déterminée à l'aide d'un ICP-MS X quadripôle série 2 de chez Thermoelectron. 5 analyses moyennées ont été effectuées par échantillon dont la limite de quantification a été estimée à 11 µg/L. Les dilutions nécessaires ont été réalisées dans une solution HNO₃ distillé 2 %.

<u>Détermination de la concentration en calcium par chromatographie ionique</u> : La chromatographie ionique ou CI est une technique permettant la quantification d'ions présents en solution. Le principe de la CI repose sur des processus d'échange d'ions entre un analyte et une résine fixée sur une colonne à l'aide d'un éluant. La concentration en calcium a été déterminée par chromatographie ionique sur une colonne Metrohm C6 de dimension 250 mm × 4 mm avec un débit de 0,8 ml/min d'éluant PDCA / HNO₃ (7,5 mM / 0,75 mM) à température ambiante. Pour chaque échantillon, 3 injections ont été effectuées et dosées selon la norme AFNOR NF en ISO 14911 (gamme étalon certifiée SCP sciences). La limite de quantification a été estimée à 0,06 mg/L. Les dilutions nécessaires ont été réalisées dans une solution HNO₃ distillé 2 %.

Détermination de la composition chimique par MEB-EDX: L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) est basée sur l'interaction électron matière permettant d'obtenir des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Lorsque le MEB est couplé à la microanalyse X, le détecteur EDX permet d'analyser les rayons X produits par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope. Il est ainsi possible d'obtenir un spectre donnant la composition chimique de la surface étudiée. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un MEB-EDX JEOL JSM 6060 LA possédant une résolution comprise entre 3,5 nm et 4 nm à une distance de travail de 17 mm sous vide partiel ou total en fonction des échantillons. La tension d'accélération utilisée était de 20 kV.

Observation de la structure cristallographique par MET : Des analyses par microscope électronique en transmission ou MET ont été réalisées sur les phases pures, C-S-H, portlandite et mélanges C-S-H/portlandite. Le MET utilise un faisceau d'électrons à haute tension émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau produit sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. Les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur qui traduit le signal en image contrastée. Chaque échantillon a été analysé sur un microscope à transmission Hitachi H-9000NAR (tension d'accélération 300 kV, résolution ponctuelle de 0,18 nm). Les échantillons sous forme de poudre ont préalablement été déposés sur des grilles en cuivre recouvertes d'une membrane de carbone. Des analyses en mode diffraction ont également été réalisées. Ce mode repose sur la diffraction des électrons par la nature et l'agencement des plans cristallins composant le matériau. En recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal il est possible d'obtenir un cliché de diffraction et ainsi d'observer l'organisation structurale de l'échantillon.

<u>Quantification des liaisons Si-OH par spectroscopie infrarouge à transformé de</u> <u>Fourrier</u> : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Cette méthode permet de déterminer les composantes d'un matériau et, notamment dans le cas des phases pures, de quantifier les liaisons Si-OH présentes. Les analyses ont été réalisées sur les phases pures (C-S-H, portlandite et mélange C-S-H/portlandite) à l'aide d'un spectromètre FTIR 8400 de SCHIMADZU équipé du logiciel Hyper 157. Pour se faire, 6 mg de poudre ont été mélangés avec 100 mg de KBr et pressés sous 6 tonnes afin d'obtenir des pastilles de 1 cm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Un total de 32 scans moyennés a été réalisé par échantillon à température et atmosphère ambiant sur une plage de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹.

<u>Quantification des espèces Qn par spectroscopie Raman</u>: La spectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition structurale d'un matériau, exploitant la diffusion inélastique de lumière par les molécules. Une analyse Raman a été réalisée pour les phases pures C-S-H, portlandite et mélanges C-S-H/portlandite sous forme de poudre. Chaque spectre Raman a été réalisé à une température et une atmosphère ambiante à l'aide d'un microscope Raman DRX (thermo Ficher Scientific, USA). Un objectif ×100 a été utilisé afin de cibler la zone d'analyse avec un laser 532 nm (puissance 1 mW). La taille du laser est estimée à 0,6 µm et la résolution des spectres obtenus à 3 cm⁻¹. Deux spectres par échantillon ont été enregistrés avec une intégration de 600 s sur une plage de 50 cm⁻¹ à 3550 cm⁻¹.

<u>Mesure de la teneur en hydrogène</u> : La mesure d'hydrogène formé par la radiolyse de l'eau au cours de l'irradiation a été effectuée par chromatographie gazeuse à l'aide d'une micro-GC Agilent Technologie 490. Un conditionnement préalable de la colonne d'analyse a été effectué afin de limiter au maximum les impuretés. 10 analyses de 90 s (temps d'injection 100 ms) ont été exécutées pour chaque échantillon. Chaque analyse a été réalisé à une température de 100 °C au niveau de l'injecteur et de 60 °C au niveau du four. Le gaz d'intérêt est transporté à travers une colonne capillaire Molsieve 5 Å de 0,32 mm de diamètre interne et 4 m de longueur à l'aide d'argon pur à 99,9999 % jusqu'à un détecteur TCD. Le principe de mesure repose sur le changement de conductibilité thermique entre le gaz vecteur et l'analyte élué. Seules les 3 dernières injections sur les 10 ont été retenues et moyennées pour déterminer la teneur en hydrogène.

3. Les materiaux cimentaires

3.1. Le ciment

Le ciment utilisé est un CEM I 52,5 (ULTRACEM 52,5 N SR3PM). Afin de garantir la qualité du ciment, ce dernier a été tamisé avec un tamis 40 µm et sa composition a été
déterminée par fluorescence X ainsi que par ICP-MS couplé à un système d'ablation laser. La composition du ciment via les deux méthodes est donnée dans le **Tableau II-4** et **Tableau II-5**. Il est important de noter que la fluorescence X est une méthode semi quantitative, les éléments inférieurs à 0,5 % sont présents mais considérés comme à l'échelle de traces. Le ciment étant un élément très homogène à l'échelle de l'analyse, les valeurs récapitulées dans le tableau **Tableau II-4** correspondent à des valeurs moyennes obtenues au cours d'une ligne d'ablation comprenant 5 mesures.

Tableau II-4. Concentrations des différents éléments composant le ciment obtenues par ICP-MS

 ablation laser (analyse quantitative).

Elément	Mg	Al	Si	S	K	Fe
Concentration (%)	2	3,8	17,1	3,1	0,9	4,3
Erreur	0,2	0,1	0,5	0,5	0,1	0,4

 Tableau II-5. Concentrations des différents éléments composant le ciment obtenues par fluorescence

 X (analyse semie-quantitative).

Elément	Ca	Si	Fe	S	Mg	Al	K	Ti	Sr	Mn	Cr	V	Cu	Zn
Concentration (%)	71,6	11,2	6,5	3,6	2,8	2,1	1,3	0,4	0,3	0,08	0,7	0,07	0,03	0,02
Erreur	7,2	1,0	1,3	0,7	0,6	0,4	0,2	< LD						

Les caractéristiques du ciment fournies par le fabriquant sont les suivantes :

Tableau II-6. Composition chimique du ciment donnée par le fournisseur.

	(Clinker≥95 %	<i>l</i> o	SO.	S	
	C ₃ A	C ₃ S	C ₂ S	503	5	
Teneur massique (%)	2	76	10	2,3	< 0,02	

Résistanc	es mécaniq	ues (MPa)	Finesse	Eau pâte pure	Début de
1J	2J	28J	Blaine (cm²/g)	(%)	prise
18	32	64	4600	29,0	3H00

Tableau II-7. Caractéristiques physiques du ciment données par le fournisseur.

Tableau II-8. Caractéristiques complémentaires du ciment données par le fournisseur.

Teinte L	Chaleur d'hydratation à	Début	de prise sur r	nortier
	41h (j/g)	T : 5 °C	T : 20 °C	T:30 °C
57	318	7H00	3H30	2H10

3.2. Le sable

Comme il a été décrit précédemment, la réaction d'expansion des granulats sous l'effet des irradiations et une réaction prédominante lors de l'utilisation de sables siliceux. Afin de limiter au maximum ce type de réaction, du sable calcaire (INST. CRIB. LAV. BARVILLE) a été utilisé pour la confection des mortiers. Bien que le sable soit majoritairement composé de calcite (CaCO₃), une analyse par ICP-MS sur du sable résiné a permis de quantifier les quelques impuretés présentes. Le sable étant un matériau très hétérogène, le **Tableau II-9** récapitule les teneurs maximales mesurées sur une matrice réalisée comprenant 2 lignes d'ablation composées de 7 mesures chacune.

Tableau II-9. Concentrations maximales des éléments composant le sable obtenues par ICP-MS ablation laser.

Elément	Mg	Al	Si	S	K	Fe
Concentration (%)	1,5	0,2	2	0,3	0,09	0,28
Erreur (1 sigma)	0,1	0,1	0,5	0,1	0,04	0,04

Le sable correspond à un sable calcaire 0/4 dont la surface spécifique a été déterminées égale à 3,89 m²/kg. Les caractéristiques physiques données par le fournisseur sont les suivantes :

	Sable 0/4
Masse volumique réelle	$2,54 \text{ t/m}^3$
Masse volumique réelle saturée	$2,59 \text{ t/m}^3$
Masse volumique absolue	$2,67 \text{ t/m}^3$
Coefficient d'absorption	1,94 %
Porosité	4,93 %
Teneur en eau	3,8 %

Tableau II-10. Caractéristiques du sable données par le fournisseur.

4. PREPARATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

4.1. Les pâtes cimentaires

Les pâtes cimentaires utilisées ont été préparées à l'aide d'un mélange ciment CEM-I et eau avec un rapport E/C de 0,43. Le mélange s'est fait à l'aide d'un malaxeur à pales et a ensuite été coulé dans un moule en polypropylène permettant de limiter la contamination en fer des échantillons ainsi qu'un démoulage aisé sans l'utilisation d'huile. Aucun produits organiques type superplastifiant n'a été utilisé car hautement réactif face au irradiations [78]. Le moule a ensuite été vibré sur table vibrante puis entreposé dans une salle humide pendant 24 h (HR \approx 90 %). A la suite du démoulage effectué après ces 24 h d'entreposage, une cure de 28 jours a été effectuée dans de l'eau saturée en chaux afin d'éviter une lixiviation de l'éprouvette par le milieu extérieur ainsi qu'une carbonatation prématurée. Deux séries différentes ont ainsi été fabriquées, une série de pâte cimentaire sèche et une série de pâte cimentaire carbonatée comprenant chacune 3 éprouvettes de référence et 3 éprouvettes irradiées (la carbonatation a été réalisée dans une enceinte de carbonatation sous une atmosphère de CO₂ 50 % en balayage continu). Dans un souci de disponibilité de l'irradiateur les éprouvettes de pâtes cimentaires ont été irradiées pendant 7 jours à un débit de dose d'environ 8,5 Gy/min. La dose cumulée reçue par les échantillons a été estimée à 85,7 kGy. Une fois l'irradiation réalisée les analyses ont été effectuées sous 48h.

Les échantillons ont été nommés de la manière suivante :

- Le type d'échantillon : PCS, pâte cimentaires sèches ; PCC, pâte cimentaires carbonatées

- La dose reçue : 85,7 kGy
- Le type de traitement : S, sain ; I, irradié

Les caractéristiques de chaque série sont résumées dans le tableau suivant :

					Entreposage en salle
Séries	Nom	Séchage	Carbonatation	Irradiation	tempérée
	PCS-85,7kGy-S1	X			X
	PCS-85,7kGy-S2	Х			Х
	PCS-85,7kGy-S3	Х			Х
	PCS-85,7kGy-S4	Х			Х
Série 1	PCS-85,7kGy-S5	Х			Х
	PCS-85,7kGy-I1	Х		Х	
	PCS-85,7kGy-I2	Х		Х	
	PCS-85,7kGy-I3	Х		Х	
	PCC-85,7kGy-S1	X	Х		Х
	PCC-85,7kGy-S2	Х	Х		Х
	PCC-85,7kGy-S3	Х	Х		Х
Série 2					
	PCC-85,7kGy-I1	Х	Х	Х	
	PCC-85,7kGy-I2	Х	Х	Х	
	PCC-85,7kGy-I3	Х	Х	Х	

Tableau II-11. Description des différentes séries de pâte cimentaire.

4.2. Les mortiers

Trois séries différentes du même mortier ont été étudiées : mortier sec, mortier humide et mortier carbonaté. Chaque série comprend six échantillons, trois éprouvettes dites saines

utilisées comme références et trois éprouvettes irradiées. Le protocole de préparation de chaque série est identique à celui utilisé pour les pâtes cimentaires. Une fois la cure effectuée, chaque série a subi son propre protocole de préparation.

<u>Mortier humide</u>: A la suite de la cure, les éprouvettes de mortier sont recouvertes d'aluminium, placées dans un sac plastique étanche et entreposées dans une chambre humide $(T = 20 \degree C \text{ et } HR = 90 \%)$ pendant 14 jours. Après ces 14 jours trois éprouvettes sont stockées dans une salle tempérée (T = 20 °C et HR = ambiante) et trois autres placées sous irradiation gamma pendant 21 jours (T \approx 21 °C et HR \approx 63 %). Une fois l'irradiation terminée, l'ensemble des éprouvettes est récupéré et testé sous 48 h.

<u>Mortier sec</u> : A la suite de la cure, un séchage des éprouvettes de mortier dans une étuve ventilée est réalisé durant 14 jours (T = 45 °C). Ensuite, trois éprouvettes sont stockées dans une salle tempérée (T = 20 °C et HR = ambiante) et trois autres placées sous irradiation gamma pendant 21 jours (T \approx 21 °C et HR \approx 63 %). Une fois l'irradiation terminée, l'ensemble des éprouvettes est récupéré et testé sous 48 h.

<u>Mortier carbonaté</u>: A la suite de la cure, un séchage des éprouvettes de mortier dans une étuve ventilée a été réalisé durant 14 jours (T = 45 °C). Ensuite, les éprouvettes sont placées dans une enceinte de carbonatation sous une atmosphère de CO₂ 50 % en balayage continu [79]. Trois éprouvettes sont ensuite stockées dans une salle tempérée (T = 20 °C et HR = ambiante) et trois placées sous irradiation gamma pendant 21 jours (T \approx 21 °C et HR \approx 63 %). Une fois l'irradiation terminée, l'ensemble des éprouvettes est récupéré et testé sous 48 h.



Les différents scénarios étudiés sont résumés sur la Figure II-2.

Figure II-2. Description des différents scénarios réalisés pour les trois séries de mortier.

La nomenclature des échantillons est identique à celle des pâtes cimentaires avec MH pour les mortiers humides, MS les mortiers secs et MC les mortiers carbonatés, la dose reçue (257 kGy) et le type de traitement (S pour sain et I pour irradié).

Les caractéristiques de chaque série sont résumées dans le tableau suivant :

		Entreposage				Entreposage en salle
Séries	Nom	en sac	Séchage	Carbonatation	Irradiation	tempérée
		étanche				
	MH-257kGy-S1	Х				Х
	MH-257kGy-S2	Х				Х
	MH-257kGy-S3	Х				Х
Série 1						
	MH-257kGy-I1	Х			Х	
	MH-257kGy-I2	Х			Х	
	MH-257kGy-I3	Х			Х	
	MS-257kGy-S1		X			Х
	MS-257kGy-S2		Х			Х
	MS-257kGy-S3		Х			Х
Série 2						
	MS-257kGy-I1		Х		Х	
	MS-257kGy-I2		Х		Х	
	MS-257kGy-I3		Х		Х	
	MC-257kGy-S1		X	Х		Х
	MC-257kGy-S2		Х	Х		Х
	MC-257kGy-S3		Х	Х		Х
Série 3						
	MC-257kGy-I1		X	Х	Х	
	MC-257kGy-I2		X	Х	Х	
	MC-257kGy-I3		X	Х	Х	

Tableau II-12. Description des différentes séries de mortiers.

Les périodes de séchage, de carbonatation et d'irradiation ont été déterminées grâce à des essais préliminaires permettant d'obtenir les durées optimales pour chaque étape :

Le séchage : Deux éprouvettes de mortier ont été placées dans une étuve ventilée à une température de 45 °C. En effet, la littérature montre une dégradation de la phase ettringite pour des températures supérieures [80]. Un suivi de la masse par pesées a été réalisé tout au long du séchage et à intervalles réguliers (**Figure II-3**). Le séchage a été validé comme optimal au bout de 14 jours avec une variation de masse inférieure à 0,01 g sur 24h.



Figure II-3. Evolution de la perte de masse d'une éprouvette de mortier au cours de l'étape de séchage.

<u>La carbonatation</u>: Une fois les deux éprouvettes de test séchées, celles-ci ont été placées dans une enceinte de carbonatation sous une atmosphère de 50 % CO₂ en balayage continu suivant la norme XP P18-458. Un test régulier à la phénolphtaléine a permis de déterminer la durée optimale de carbonatation permettant d'obtenir une éprouvette carbonatée à cœur. Pour se faire, des tranches de 1,5 fois la taille du front de carbonatation ont été découpées à 0, 1, 5 et 13 jours. Sur chaque tranche a été pulvérisée de la phénolphtaléine, colorant passant de l'incolore au violet pour les pH supérieurs à 8. La carbonatation donnant lieu à un pH inférieur à 8, il est ainsi possible de définir un front de carbonatation (**Figure II-4**). Il a ainsi été déterminé une carbonatation à cœur au bout de 13 jours de carbonatation.



Figure II-4. Evolution du front de carbonatation d'une éprouvette de mortier au cours de l'étape de carbonatation (violet : zones saines, incolore : zones carbonatées).

<u>L'irradiation</u>: Le temps d'irradiation a été défini suivant le débit de l'irradiateur (environ 8,5 Gy/min) et dans le but de se rapprocher au maximum des doses cumulées étudiées dans la littérature ainsi que celles obtenues après 100 ans d'exploitation du complexe Cigéo tout en permettant l'irradiation de plusieurs séries au cours de la thèse. Les doses cumulées reçues pour chaque série ont ainsi été estimées à 257 kGy. Des temps d'irradiation plus longs de 6 mois et un an ont également été réalisés à des débits de dose respectivement de 0,73 et 0,62 Gy/min sur une éprouvette de mortier carbonaté et une éprouvette de mortier sec ayant subies une cure de 4 mois dans de l'eau saturée en chaux. Les doses cumulées reçues par ces échantillons ont été estimées respectivement à 192 kGy et 323 kGy.

Le **Tableau II-13** résume les conditions d'irradiation pour les différentes séries de mortiers étudiées au cours de cette thèse.

Mortiers	Durée d'irradiation	Débit de dose	Dose totale reçue	Durée de cure
Mortier humide				
Mortier sec	28 jours	8,5 Gy/min	257 kGy	28 jours
Mortier carbonaté				
Mortier sec	6 mois	0,73 Gy/min	192 kGy	4 mois
Mortier sec	1 an	0.62 Gy/min	323 KGv	4 mois
Mortier carbonaté	1 411	0,02 Gy/IIII	525 ROy	1 11015

Tableau II-13. Conditions d'irradiation pour les différentes séries de mortiers étudiées.

5. METHODES D'ANALYSE DES MORTIERS

Afin de réaliser les analyses nécessaires dans un minimum de temps, les éprouvettes de mortier et de pâte cimentaire ont été découpées en plusieurs morceaux à l'aide d'une scie circulaire comme illustré sur la **Figure II-5**. Différentes séries d'analyses ont ensuite été réalisées afin de déterminer les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques de chaque échantillon.



Figure II-5. Représentation schématique de la découpe d'une éprouvette pour analyses.

<u>Mesure du module d'Young</u>: Le module d'Young de chaque éprouvette a été mesuré à l'aide d'un instrument Grindosonic permettant la mesure des propriétés élastiques de matériaux. La méthode consiste à exciter l'échantillon sous contrôle par une légère impulsion mécanique et à analyser le phénomène de vibration transitoire obtenu. Un détecteur piézo-électrique permet de retranscrire cette vibration en signal électrique donnant ainsi la fréquence de la vibration. Deux vibrations sont ainsi déterminées en flexion et en torsion. Un programme de calcul nommé EMOD permet ensuite de calculer, entre autres, les constantes E (module d'élasticité) et v (coefficient de Poisson) connaissant les caractéristiques initiales du matériau (dimensions et masse).

<u>Détermination de la résistance en flexion</u> : Après irradiation, une mesure par flexion trois points a été réalisée sur chaque éprouvette. Les échantillons ont été centrés sur deux supports espacés de 10 cm et une charge verticale a été appliquée en leur centre à l'aide d'une presse Instron 160 kN (**Figure II-6**). Une entaille de 1 mm de large et 2 mm de hauteur a été réalisée sur la face la plus proche de la source d'irradiation afin d'initier la fissure dans la bonne direction. L'essai a été piloté en fonction de l'ouverture de fissure à l'aide d'un module CMOD (*Crack-Mouth Opening Displacement*). La force appliquée a été régulée afin d'avoir une vitesse d'ouverture de fissure de $0,1 \mu m/s$ jusqu'à une valeur de 40 μm puis un déchargement jusqu'à une valeur de 0,2 kN a été réalisé. Deux cycles chargement déchargement ont été effectués pour chaque éprouvette. L'ensemble des courbes de chaque série sont répertoriées en annexe.



Figure II-6. Photo du montage de flexion trois points réalisé sur une éprouvette de mortier de dimensions $4 \times 4 \times 16$ cm³.

<u>Détermination de la résistance en compression</u> : A la suite des essais de flexion, deux cubes de dimensions $4 \times 4 \times 4$ cm³ ont été découpés de part et d'autre de la fissure obtenue. Chaque cube a été positionné sur un socle de dimension 4×4 cm² et une charge verticale croissante de vittesse 2,4 kN/s a été appliquée à l'aide d'une presse MTS 500 kN jusqu'à rupture de l'échantillon permettant ainsi de déterminer la résistance en compression des échantillons (**Figure II-7**).



Figure II-7. Photo du montage de compression réalisé sur un cube de mortier de dimensions $4 \times 4 \times 4$ cm³.

<u>Caractérisation par micro-indentation</u>: Les essais de micro indentation ont été réalisés sur une tranche de dimension $4 \times 4 \times 2$ cm³ découpée après flexion dans une zone de l'éprouvette non endommagée. Une matrice de 20×20 indents espacés de 500 µm a été effectuée sur l'échantillon en appliquant une force de 2000 mN sur une surface totale de 1×1 cm² par matrice. Les essais ont été réalisés dans des conditions d'atmosphère et de température ambiantes. A la suite de ces mesures, les propriétés de la pâte cimentaire sont déterminées par classification ascendante hiérarchique et à l'aide d'une méthode combinant la déconvolution des essais d'indentation et une analyse par microscope 3D [81].

<u>Détermination de la porosité ouverte</u>: Une mesure de la porosité ouverte a été réalisée pour chacun des échantillons par porosimétrie à l'eau. Cependant, cette méthode n'a été utilisée que dans le cas des éprouvettes de mortier et de pâte cimentaire. Pour se faire, une tranche de $2 \times 4 \times 4$ cm³ a été découpée par échantillon et mesurée suivant la norme NF P18-459 [82]. Trois masses ont ainsi pu être identifiées :

- o m1 = masse de l'échantillon sec
- \circ m2 = pesée hydrostatique
- m3 = masse de l'échantillon saturé en eau.

La porosité ouverte a ensuite été calculée avec la formule suivante :

$$\pi = 100 \times \frac{m3 - m1}{m3 - m2}$$

Il est important de noter que cette méthode ne permet de mesurer que la porosité ouverte et de n'avoir qu'une valeur totale (aucune information concernant la répartition de la taille des pores).

<u>Détermination de la répartition porale</u>: La porosimétrie mercure est une analyse réalisée par l'intrusion progressive de mercure dans une structure poreuse sous pression contrôlée. Il est ainsi possible de déterminer la répartition des pores au sein de la structure pour des tailles allant de 5 nm à plusieurs centaines de micromètres en utilisant l'équation de Washburn [83] :

$d.P = -4 \gamma \cos \theta$

avec : d : diamètre de pore, P : pression d'intrusion de mercure, γ : tension superficielle, θ : angle solide-liquide.

Les essais ont été effectués sur un porosimètre mercure Autopore IV-9500 de chez Micromeretics. Dans le cas des échantillons de mortier et de pâte cimentaire un pénétromètre Micromeritics de 15 cc possédant un volume de tige de 1,131 cm³ a été utilisé sur des cubes de $1 \times 1 \times 1$ cm³. Dans le cas de la calcite, un pénétromètre Micromeritics de 15 cc possédant un volume de tige de 0,392 cm³ a été utilisé sur des masses d'environ 100 mg. La méthode d'analyse comprend plusieurs étapes. Une fois les échantillons placés dans le pénétromètre, un vide partiel est réalisé (70 µm Hg). Dans un premier temps, une analyse à basse pression est effectuée en injectant le mercure à l'aide d'azote à travers le capillaire du pénétromètre (pression utilisée = 30 psi) permettant la mesure des macropores. A la suite de cette étape, la pression est augmentée à 60 kpsi permettant ainsi d'atteindre les faibles diamètres de pores. En traçant ainsi la pression en fonction du volume d'intrusion, l'analyseur permet d'obtenir une évolution de la taille des pores en fonction du volume poral.

<u>Caractérisation de la carbonatation</u> : L'analyse thermogravimétrique ou ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée (Argon). L'analyse par ATG a principalement été utilisée pour quantifier la teneur en eau et pour déterminer une éventuelle carbonatation des échantillons. Les mesures ont été réalisées sur une ATG STA 449 F3 Jupiter de chez Netzsch dans un creuset céramique porté de 25 °C à 1200 °C avec une rampe de 10 °C/min. <u>Détermination de la composition chimique</u> : La spectroscopie infrarouge par réflectance totale atténuée ou ATR (*Attenuated Total Reflectance*) est une technique permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Cette technique se base sur la mesure de l'atténuation d'un faisceau infrarouge plus ou moins reflété dans un échantillon. Les analyses par ATR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR 8400 de SCHIMADZU équipé d'un logiciel Hyper 157 sur des échantillons de mortier et de pâte cimentaire de dimensions $1 \times 1 \times 1$ cm³ découpés dans les éprouvettes irradiées.

6. L'IRRADIATION

6.1. L'irradiateur gamma

Toutes les irradiations menées au cours de cette thèse ont été réalisées dans un irradiateur gamma GSM D1 (Gamma-Service Medical) sur le site du cyclotron Arronax (**Figure II-8**). L'irradiateur comprend une source ¹³⁷Cs (661 keV, activité : 123,4 TBq) dans sa partie inférieure ainsi que divers plateaux permettant l'irradiation des échantillons à différentes hauteurs. En effet, le rayonnement gamma se faisant sous forme de cône, les débits de dose ne sont pas homogènes dans l'ensemble de l'irradiateur. De ce fait, on retrouve des débits nettement supérieurs dans la partie basse de l'irradiateur que dans la partie haute (débit de dose divisé par 10 sur le plateau le plus haut). Chaque cellule d'irradiation est positionnée sur une plaque de plexiglas percée permettant d'obtenir une position fixe de débit connu pour chaque irradiation.



Figure II-8. Photo et représentation schématique de l'irradiateur gamma.

6.2. Les cellules d'irradiation

Dans le but de pouvoir mesurer les gaz produits lors de l'irradiation des échantillons, deux types de cellules d'irradiation ont été utilisées, l'une pour les échantillons pulvérulents et l'autre pour les éprouvettes prismatiques.

6.2.1. Les cellules pour les échantillons pulvérulents

Tous les échantillons sous forme de poudre (ou de pastille dans le cas de la calcite) ont été irradiés dans des cellules en PEEK cylindriques étanches de 40 ml (**Figure II-9**). En effet, le PEEK est un matériau ayant une forte résistance face aux rayonnements gamma et possédant une grande résistance chimique. Ces cellules sont munies de joints Vitton assurant une bonne étanchéité du corps ainsi que d'une tubulure en verre munie d'une vanne permettant la mesure de gaz par micro-GC.



Figure II-9. Photo d'une cellule cylindrique en peek utilisée pour la mesure de gaz lors de l'irradiation de poudres.

6.2.2. Les cellules pour les éprouvettes prismatiques

De même que pour les échantillons pulvérulents, les gaz produits au cours de l'irradiation ont été mesurés sur les éprouvettes de mortier. La taille importante de ces échantillons a demandé la création d'une nouvelle cellule (**Figure II-10**). Elle correspond à un prisme en PEEK composé de deux parties : le corps et le capot. Le corps où se trouve placé l'échantillon possède 4 ailettes sur lesquelles l'éprouvette repose laissant ainsi un espace entre le fond de la cellule et le matériau afin de limiter au maximum le contact entre la cellule et l'échantillon. L'étanchéité de la cellule est maintenue à l'aide d'un joint Vitton sur lequel est plaqué le capot à l'aide de 14 vis. La cellule est également munie d'une vanne auto-obturante permettant la mesure directe des gaz par micro-GC ainsi que d'une sonde inox permettant la mesure de la température et de l'humidité relative interne au cours de l'irradiation. Cependant, la sonde étant sensible aux rayonnements, la mesure de température et d'humidité n'a pu se faire que sur quelques jours montrant une stabilité de température et d'humidité interne respectivement d'environ 20 °C et 63 %.



Figure II-10. Photo d'une cellule prismatique en peek utilisée pour la mesure de gaz lors de l'irradiation d'éprouvette.

6.3. Cartographie de l'irradiateur

Afin de connaitre les doses reçues par chaque échantillon une cartographie de chaque position a été réalisée via la méthode de Fricke [84].

6.3.1. La méthode Fricke

La dosimétrie de Fricke est une méthode qui repose sur l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} en milieu acide par les produits de la radiolyse à la suite d'une irradiation. Cette mesure se fait à l'aide d'une solution de sulfate ferreux (FeSO₄) à pH = 0,4 (acide sulfurique 0,4 M) aérée ([O₂] = 2,8.10⁻⁴M) et de NaCl 10⁻³ M. Au cours de l'irradiation de nombreuses réactions d'oxydation ont lieu dans la solution :

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-}$$

$$e^{-}_{(aq)} + H_3O^{+} \rightarrow H^{\bullet} + H_2O$$

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$$

$$HO_2^{-} + H_3O^{+} \rightarrow H_2O_2 + H_2O$$

L'évolution de la concentration en fer est suivie par spectrophotométrie d'absorption à une longueur d'onde de 304 nm dans une cellule de 1 cm d'épaisseur en comparaison d'une cellule de référence contenant la même solution non irradiée. La concentration d'ions

ferriques est directement proportionnelle à la dose absorbée. En effet, la dose déposée dans l'échantillon peut s'exprimer de la manière suivante :

$$D(Gy) = \frac{[Fe^{3+}]}{G(Fe^{3+}) \times \rho} = \frac{A}{\varepsilon \times l \times G(Fe^{3+}) \times \rho}$$

Avec : $G(Fe^{3+})$: rendement radiolytique de l'ion ferrique (16,2.10⁻⁷ mol.J⁻¹) ρ : masse volumique de la solution de Fricke (1,024 kg.L⁻¹) A : absorbance obtenue par spectrométrie ε : coefficient d'extinction molaire (2160 M⁻¹.cm⁻¹) l : parcours optique correspondant à l'épaisseur de la cellule (1 cm)

6.3.2. Les débits de doses cartographiés

La méthode de Fricke a donc été utilisée afin de déterminer les débits de dose reçus par des échantillons disposés dans des cellules d'irradiation. Une série de 4 temps d'irradiation a été réalisée pour chaque position. Le débit de dose d'une position correspond donc à la pente de la courbe obtenue par tracé de la dose obtenue par la méthode de Fricke en fonction du temps d'irradiation. Une cartographie de l'étage inférieur utilisé pour les irradiations a ainsi pu être réalisée (**Figure II-11**).



Figure II-11. Cartographie des débits de dose réalisée par la méthode de Fricke de l'étage inférieur de l'irradiateur gamma.

De même, grâce à cette méthode il a pu être déterminé les débits de dose reçus par les échantillons irradiés pour de longues durées sur l'étage intermédiaire de l'irradiateur (**Figure II-12**). Il est important de noter que cet étage n'a été utilisé que pour les irradiations de longues

durées. La méthode de Fricke a donc été réalisée dans les cellules en PEEK prismatiques. De plus, les cellules d'irradiations ayant été empilées sur deux étages, deux débits de dose différents ont été observés permettant de démontrer un écrantage important des éprouvettes.



Figure II-12. Cartographie réalisée par la méthode de Fricke des débits de dose de l'étage intermédiaire de l'irradiateur gamma reçus par des cellules PEEK prismatiques contenant des éprouvettes de mortier.

6.3.3. Effets d'atténuation des matériaux cimentaires sur les rayonnements gamma utilisés

Il a été mis en avant un écrantage important par les éprouvettes de mortier ou de pâte cimentaire. Cet écrantage démontre une importante absorption des irradiations par les échantillons. De ce fait un gradient de dose peut être défini au sein d'une même éprouvette. Afin de le déterminer, une simulation à l'aide du code de transport MCNP (Monte-Carlo N-Particle transport code) a été réalisée [85]. Ce code, a pour but de simuler les interactions de particules (photons, électrons, neutrons) dans la matière. Pour cela, une reconstruction numérique de l'irradiateur a été effectuée en disposant la source des rayonnements à une distance de 43 cm du plateau intermédiaire. Chaque éprouvette a été décomposée en une succession de 4 couches horizontales de 1 cm d'épaisseur et 16 cm de largeur (longueur d'une éprouvette) et 3 couches verticales de 5,4 cm de largeur et 4 cm de hauteur (hauteur d'une éprouvette). Il a ainsi été confirmé un important écrantage par les échantillons inférieurs (cellule 1 et 2) sur les échantillons supérieures (cellule 3 et 4) (Figure II-13). En effet, les débits de dose reçus par les cellules supérieures. De plus, il a été mis en avant un gradient important

au sein d'une même éprouvette. En effet, qu'il s'agisse d'une éprouvette supérieure ou inférieure, entre la face inférieure et la face supérieure d'une même éprouvette le débit de dose se voit réduit d'environ un quart. Cependant aucune différence n'est observée entre le centre de l'échantillon et ses extrémités, l'atténuation ne se fait que sur la verticale de l'éprouvette. Il également important de noter que l'écrantage de la cellule PEEK est négligeable et n'impacte pas les débits de dose reçus par les éprouvettes. Lors des essais, les mesures ont été réalisées sur la partie basse des échantillons, partie la plus irradiée.



Figure II-13. Modélisation par code MCNP des débits de doses reçus par des éprouvettes de mortier sur l'étage intermédiaire de l'irradiateur et de leur profil d'irradiation.

6.4. Détermination des rendements radiolytiques en hydrogène

Le chapitre 1 à mis en avant l'importance de la production d'hydrogène à la suite de la radiolyse de l'eau lors de son irradiation. Les cellules d'irradiation conçues au cours de cette thèse ont permis de déterminer cette production et ainsi de calculer un rendement radiolytique en hydrogène. En effet, en considérant la concentration en hydrogène ainsi que la dose reçue par l'échantillon dans sa globalité, il est possible de déterminer un rendement à l'aide de l'équation (26) [39].

$$G_{solide}(H_2) = \frac{[H_2]}{D}$$
(26)

Avec $G_{solide}(H_2)$: rendement radiolitique de H_2 en mol. J^{-1} , $[H_2]$: concentration en hydrogène en mol. kg^{-1} et D: dose en Gy.

Cependant ces rendements radiolytiques ont été calculés en considérant la dose déposée uniformément sur tout l'échantillon solide. Si l'on considère que la production d'hydrogène ne provient que de la radiolyse de l'eau, il est alors nécessaire de ne tenir compte que de la dose déposée dans l'eau. Ainsi, en considérant la dose reçue par l'eau composant l'échantillon et en supposant que la totalité de l'eau est décomposée par radiolyse sous forme d'hydrogène, il est alors possible de déterminer un rendement radiolytique maximal lors de l'irradiation d'un échantillon suivant la formule (27).

$$G_{eau}(H_2) = \frac{G_{solide}(H_2)}{\mathscr{N}_{eau}}$$
(27)

Cependant, ce calcul considère que toute la dose reçue est absorbée par l'échantillon. Or, seulement une faible fraction de la dose reçue est absorbée par l'échantillon. De plus, seule l'eau libre participe à la production de l'hydrogène de radiolyse susceptible d'être libéré par l'échantillon. Ainsi, nous avons considéré uniquement l'eau libre et la dose absorbée correspondant à cette masse d'eau. Celle-ci a été déterminée de deux manières différentes. La première se base sur la détermination d'un coefficient d'atténuation massique suivant l'équation (28) dont les doses D₁ et D₀ ont été mesurées lors des essais d'écrantage.

$$D_1 = D_0 \times e^{-\mu_m \times \rho \times x} \tag{28}$$

Avec : D_1 : dose mesurée après écrantage de l'échantillon, D_0 : dose initiale reçue par l'échantillon, μm : coefficient d'atténuation massique en cm²/g correspondant au rapport du coefficient d'atténuation linéique et de la masse volumique de l'échantillon, ρ : masse volumique de l'échantillon en g/cm³, x: épaisseur du matériau en cm.

Le coefficient d'atténuation massique des C-S-H et de la portlandite a été pris égal à celui déterminé pour les éprouvettes de mortier. Le coefficient linéique massique a donc été

déterminé comme égal à 0,0534 cm²/g dans le cas d'une éprouvette de mortier en prenant une masse volumique de 2,2 g/ml et une épaisseur de 4 cm. Le National Institute of Standards and Technology définit le coefficient linéique massique d'un béton standard sous une source de 661 keV égal à 0,0823 cm²/g. Une fois le coefficient déterminé il est possible de définir un pourcentage d'atténuation du matériau suivant l'équation (29).

$$\mathscr{H}_{attenuation} = \frac{(D_0 - D_0 \times e^{-\mu_m \times \rho \times x}) \times 100}{D_0}$$
(29)

L'ensemble des rendements radiolytiques en hydrogène ont ainsi été recalculés en définissant la dose comme la dose reçue pondérée du pourcentage d'atténuation (nouveau rendement nommé : G_{recal}(H₂)). Les coefficients d'atténuation des phases pures se basent donc sur celui du béton déterminé expérimentalement et donné par le NIST donnant pour l'ensemble une dose absorbée de 0,3 % de la dose reçue [86]. Cependant afin de confirmer ces coefficients dans le cas des phases pures, une simulation par le code MCNP a également été réalisée. Pour se faire, l'échantillon a été défini de 3 manières différentes ; comme une boite solide contenant dans un premier cas le matériau d'étude mélangé à une quantité d'eau (valeur déterminée par ATG), puis une boite solide contenant uniquement l'eau (**Figure II-14**). Une couche de PEEK a également été ajoutée afin de simuler l'atténuation de la cellule d'irradiation. Le principe repose sur la déterminer la contribution de l'eau sur le matériau. La source a été définie comme ponctuelle et unidirectionnelle à une distance de quelques millimètres de l'échantillon. L'ensemble des données sont récapitulées dans le **Tableau II-14**.



Figure II-14. Schéma représentatif de la structure utilisée lors de la simulation MCNP de l'atténuation du rayonnement gamma dans la matière.

Tableau II-14. Masses volumiques et hauteurs utilisées lors des simulation MCNP pour la détermination des μ/ρ et des pourcentages de dose absorbée de chacun des échantillons analysés au cours de la thèse.

Eshantillan	Masse volumique	Hauteur	μ/ρ	Dose absorbée
Echantinon	(g/ml)	(cm)	(cm²/g)	(%)
Mortier sec	2,25	4	0,0376	35,5
С-S-Н 0,8	0,5	0,14	0,0335	0,3
С-S-Н 1,2	0,41	0,17	0,0328	0,3
Ca(OH) ₂	0,49	0,14	0,0287	0,3
$C-S-H 0,8 + Ca(OH)_2$	0,58	0,12	0,0326	0,3
C-S-H 1,2 + Ca $(OH)_2$	0,46	0,15	0,0329	0,3
Eau de synthèse	1	3,3	0,0590	18,6

La simulation montre que pour des épaisseurs d'échantillon aussi faibles, l'énergie est répartie de façon uniforme entre les phases solide et liquide. De ce fait, la dose absorbée par la phase eau du matériau est déterminée en pondérant la dose absorbée par l'échantillon entier par sa teneur en eau libre.

CONCLUSION

Ce chapitre a montré la complexité que représente une étude multi échelle d'un matériau tel que le béton. Afin de bien identifier les phénomènes s'opérant lors de l'irradiation, les études ont tout d'abord débuté sur des phases pures représentatives des phases majeures constituant le matériau. Le système a ensuite été complexifié en mélangeant ces différentes phases pour aboutir à des matériaux plus proches du béton tels que la pâte cimentaire ou le mortier. L'objectif de la thèse a demandé la mise en place de protocoles spécifiques afin de pouvoir réaliser des études macroscopiques et microscopiques sur des échantillons communs. Cette mise en place passe par un dimensionnement précis des échantillons, une non utilisation de produits organiques habituellement utilisés dans les bétons et un conditionnement sous atmosphère contrôlée des échantillons. Enfin, la création de cellules d'irradiation et la simulation par code MCNP ont permis la détermination de rendements radiolytiques en hydrogène dont la méthode de calcul est décrite dans ce chapitre. Tous ces protocoles ont ainsi permis de déterminer l'évolution de matériaux cimentaires sous rayonnements gamma de faibles débits de dose, résultats qui seront présentés dans les chapitres 3 et 4.

Chapitre III : Influence de l'irradiation sur les propriétés physicochimiques des hydrates composant la pâte cimentaire

1.	Com	nportement des hydrates sous rayonnements gamma	96
	1.1.	Silicates de calcium hydratés (C/S 1,2)	96
	1.1.1	1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma	
	1.1.2	2. La production d'hydrogène	97
	1.1.3	3. Evolution physico-chimique	
	1.2.	Silicates de calcium hydratés (C/S 0,8)	107
	1.2.2	1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma	107
	1.2.2	2. La production d'hydrogène	109
	1.2.3	3. Evolution physico-chimique	110
	1.3.	La portlandite	117
	1.3.2	1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma	117
	1.3.2	2. La production d'hydrogène	118
	1.3.3	3. Evolution physico-chimique	120
	1.4.	Les mélanges de silicates de calcium hydratés et de portlandite	123
	1.4.2	1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma	123
	1.4.2	2. La production d'hydrogène	125
	1.4.3	3. Evolution physico-chimique	127
Со	nclusio	on	135

Chapitre III : Influence de l'irradiation sur les propriétés physico-chimiques des hydrates composant la pâte cimentaire

Les chapitres précédents ont montré la complexité que représente un système d'étude tel que le béton. Afin de simplifier ce système les premières études ont été menées sur des silicates de calcium hydratés, phases dominante dans la pâte cimentaire. Deux rapports de C/S ont été étudiés, 1,2 et 0,8 permettant d'avoir un aperçu des deux extrémités de la gamme de C-S-H existante. La deuxième phase prédominante étant la portlandite, les essais suivant ont été réalisés sur de la poudre de portlandite pure. Enfin dans le but de se rapprocher du béton, des mélanges ont été réalisés entre C-S-H et portlandite dans les proportions représentatives de celle d'une pâte cimentaire. Dans un premier temps les propriétés mécaniques de ces systèmes ont été mesurées et corrélées, dans un second temps, avec leurs évolutions physico-chimiques. Le chapitre 3 récapitule l'ensemble de ces résultats.

1. COMPORTEMENT DES HYDRATES SOUS RAYONNEMENTS GAMMA

1.1. Silicates de calcium hydratés (C/S 1,2)

1.1.1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma

Les tests de flexion et de compression décrits précédemment ne pouvant pas se faire sur les pastilles de C-S-H, l'évolution mécanique du matériau après irradiation a principalement été déterminée par indentation. Cette analyse montre une diminution importante des propriétés mécaniques du C-S-H après irradiation (**Figure III-1**).





Figure III-1. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté H_{IT} pour un C-S-H de C/S 1,2 en fonction des différentes doses reçues.

En effet, une diminution du module de fluage d'environ 55,5 % (environ 90 GPa pour un échantillon non irradié, et une moyenne à 40 GPa après irradiation) ainsi qu'une diminution de la dureté H_{IT} d'environ 60 % (700 MPa pour un échantillon non irradié et une moyenne à 250 MPa après irradiation) peuvent être observées après irradiation. Il est important de noter que les diminutions observées sont bien plus importantes que celle observées lors de l'irradiation des éprouvettes de mortier (cf chapitre IV).

1.1.2. La production d'hydrogène

Alizadeh et al. montre lors de la mesure des propriétés mécaniques de C-S-H sous différentes températures, une évolution de ces dernières en fonction de la teneur en eau du matériau [30][87]. Lors de l'irradiation du matériau, un phénomène de radiolyse de l'eau modifiant la

quantité d'eau présente dans le C-S-H et pouvant impacter ses propriétés mécaniques (principalement dû à un assèchement de l'échantillon) a lieu. Cette radiolyse de l'eau a été confirmée par la mesure de l'hydrogène produit au cours de l'irradiation. La **Figure III-2** présente les concentrations en hydrogène mesurées à chaque échéance lors de l'irradiation de poudre de C-S-H de C/S 1,2. La concentration est donnée en millimole d'hydrogène produit par gramme de solide irradié.



Figure III-2. Concentration en H_2 produit lors de la radiolyse d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction des différentes doses reçues.

Cependant, une mesure de la quantité d'eau par ATG avant et après irradiation montre une quantité d'eau décomposée par radiolyse non quantifiable sur la durée d'irradiation réalisée (perte de masse mesurée entre 0 °C et 600 °C de 22 % avant et après irradiation : < 1 %). Cette quantité d'eau décomposée par radiolyse ne permet donc pas de justifier les diminutions des propriétés mécaniques observées. En considérant la concentration en hydrogène ainsi que la dose reçue par l'échantillon, un rendement radiolytique de H₂ a pu être déterminé. Les rendements radiolytiques ainsi calculés pour chaque irradiation montrent une diminution aux faibles doses et une stabilisation à partir de 80 kGy (**Tableau III-1**).

Dose (kGy)	G _{solide} (H ₂)	G _{eau} (H ₂)	G _{recal} (H ₂)
	(×10 ⁻⁷ mol/J)	(×10 ⁻⁷ mol/J)	(mol/J)
22	0,85 (± 0,05)	3,86 (± 0,24)	0,022
45	0,67 (± 0,11)	3,04 (± 0,51)	0,017
78	0,56 (± 0,04)	2,53 (± 0,18)	0,014
118	0,51 (± 0,03)	2,32 (± 0,14)	0,013
203	0,47 (± 0,03)	2,13 (± 0,13)	0,012

Tableau III-1. Rendements radiolytiques en H_2 calculés pour l'ensemble (eau + solide) et pour l'eauseule d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction des différentes doses reçues.

Les résultats observés sont en adéquation avec ceux de Acher [88] qui détermine des rendements radiolytiques égaux à $0,41 \times 10^{-7}$ mol/J considérant l'échantillon solide et à $2,4 \times 10^{-7}$ mol/J en considérant uniquement la radiolyse de l'eau (pour une teneur en eau de 30 %) pour un C-S-H de rapport C/S égal à 1,4 irradié à 0,17 Gy.s⁻¹ pour une dose totale de 1000 kGy. Il est également important de constater que les valeurs obtenues pour les différents G_{eau}(H₂) sont nettement supérieures à celles obtenues lors de l'irradiation de l'eau seule. De ce fait, il semblerait que la présence de l'eau dans l'espace porale influence grandement la radiolyse de l'eau présente au sein du matériau. Cette influence peut en partie s'expliquer par le confinement important de l'eau dans le matériau donnant lieu à des recombinaisons plus importantes des espèces radicalaires.

1.1.3. Evolution physico-chimique

Krishnan et al. montrent lors de la simulation de l'irradiation de C-S-H par un flux neutronique que les feuillets composant le C-S-H peuvent être directement modifiés par les irradiations. En effet, en se basant sur la structure cristalline de la tobermorite, différents phénomènes peuvent avoir lieu : une modification de la longueur des chaines O-Si-O par un changement de la quantité de tétraèdres siliceux Q_{2p} (pairing), Q_{2b} (bridging) et Q_1 composant la chaine ou un « cross linking » entre les différents feuillets via la formation de tétraèdres siliceux nommés Q_3 (Figure III-3).



Figure III-3. Représentation schématique de la structure d'un C-S-H dans une forme de type tobermorite proposée par S. Grangeon.

En effet, l'analyse MET en mode diffraction montre un réarrangement des feuillets composant le C-S-H au cours de l'irradiation. L'irradiation gamma d'un C-S-H semble organiser les plans de manière parallèle et ainsi modifier la structure même du C-S-H (**Figure III-4**).



Figure III-4. Analyses MET d'une poudre de C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 0 kGy a), 45 kGy b) et 203 kGy c). Image d'un grain de C-S-H (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite). Modèle de la tobermorite confirmé par indexation d).

Des analyses DRX ont été réalisées sur un échantillon sain et un échantillon irradié afin de déterminer l'évolution cristallographique du matériau, mais aucune différence entre les deux échantillons n'a pu être observée (diffractogrammes représentatifs d'un échantillon semi amorphe) (**Figure III-5**).



Figure III-5. Diffractogramme obtenu pour un C-S-H de C/S 1,2 ayant respectivement reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 203 kGy (rouge).

Cette modification structurale se traduit par une solubilité plus élevée de l'échantillon irradié, d'après les analyses par ICP-MS et chromatographie ionique des solutions récupérées après lixiviation de 20 mg de poudre dans 20 ml d'eau ultra pure (**Figure III-6**).



Figure III-6. Concentrations en calcium a) et silicium b) mesurées par chromatographie ionique et ICP-MS après lixiviation de poudre de C-S-H de C/S 1,2 en fonction des différentes doses reçues.

En effet, on note une diminution de la quantité de calcium relâché en solution et une légère augmentation de celle en silicium. L'irradiation semble donc avoir un effet sur les chaines composant les C-S-H, modifiant ainsi leur solubilité.

Pour affiner la compréhension de l'évolution de la structure du C-S-H, des analyses par spectroscopie Raman à Transformé de Fourrier ont été réalisées dans le but de suivre l'évolution des chaines silicatées en quantifiant les structures Qn avant et après irradiation. Seules les bandes entre 800 cm⁻¹ et 1100 cm⁻¹ correspondant aux bandes stretching des liaisons –Si ont été retenues. Les bandes d'intérêt définies dans la littérature [89][90] ont été exploitées à l'aide du logiciel Origin (**Figure III-7**) afin d'obtenir une ligne de base plane et de quantifier les différentes structures Qn par déconvolution des pics suivants :

- $870 \text{ cm}^{-1} 900 \text{ cm}^{-1}$: Q_1
- 950 cm⁻¹ 1010 cm⁻¹ : double composante Q_{2p} / Q_{2b}
- $\sim 1080 \text{ cm}^{-1} 1100 \text{ cm}^{-1} : \text{Q}_3$



Figure III-7. Spectre Raman a) et déconvolution par Origin des pics Qn b) obtenus par analyse Raman d'un C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 203 kGy. Courbe cumulée en violet.

La Figure montre l'évolution des pourcentages des structures Qn obtenus après déconvolution des spectres d'origine en fonction de la dose reçue. Dans un premier temps, on observe une diminution des Q_1 au profit d'une augmentation des Q_3 jusqu'à une dose d'environ 50 kGy au-delà de laquelle les deux espèces se stabilisent. Cette évolution montre la mise en place

d'une polymérisation (cross linking) entre les différents feuillets composants le C-S-H. Les Q_1 initialement présents en bout de chaine (**Figure III-8**), se retrouvent liés à un autre feuillet créant un empilement parallèle et une meilleure organisation de la structure observable sur les analyses MET.



Figure III-8. Evolution du pourcentage des 3 espèces Q_1 (bleu), Q_2 (gris) et Q_3 (jaune) composant un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue.

Une analyse détaillée de l'évolution de l'espèce Q_2 , qui peut se décomposer en espèce Q_{2p} et Q_{2b} , est donnée dans la (**Figure III-9**). On peut constater une diminution de l'espèce Q_{2p} au profit de Q_{2b} sachant que selon la littérature l'espèce Q_{2b} est hydratée (possède un groupement Si-OH) contrairement à Q_{2p} [91][92].



Figure III-9. Evolution du pourcentage des espèces Q_{2p} (gris) et Q_{2b} (orange) d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue.

Des analyses complémentaires de pastilles de C-S-H par FTIR ont permis de suivre l'évolution en fonction de la dose de la liaison silanol Si-OH après déconvolution des spectres bruts (**Figure III-10**) sur la zone entre 2500 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ correspondant à l'eau dans toutes ses formes (eau libre, eau liée, silanol) [93]. L'évolution en pourcentage des liaisons silanol en fonction de la dose reçue par les pastilles de C-S-H est donnée dans la **Figure III-11** qui montre une baisse du pourcentage de liaisons Si-OH pour une dose inférieure à 50 kGy. Cette baisse coïncide avec la transformation des espèces Q₁ (hydratées) en Q₃ (deshydratées) observables dans la Figure III-8. Au-delà de 50 kGy nous assistons à une augmentation du pourcentage de la liaison silanol qui peut s'expliquer par la transformation de l'espèce Q_{2p} (non hydratée) en Q_{2b} (hydratée) (**Figure III-9**).





Figure III-10. Spectre infrarouge a) et déconvolution du pic attribué à l'eau b) obtenu par analyse FTIR d'un C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 203 kGy. Courbe cumulée en violet.



Figure III-11. Evolution du pourcentage de liaison Si-OH calculé à partir des spectres FTIR d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue.

Pour résumer les résultats de l'ensemble des caractérisations des C-S-H on peut souligner leur restructuration (polymérisation avec une meilleure orientation des feuillets) se traduisant potentiellement par une densification avec l'augmentation de la dose reçue. Guoqing Geng et al. montrent dans leur étude que la densification des couches composant les C-S-H gouverne
leurs propriétés mécaniques [94]. Ainsi, des analyses de porosité par intrusion de mercure ont donc été réalisées sur un échantillon sain et un échantillon irradié (dose reçue de 203 kGy). Une porosité totale de 75 % avec une répartition identique (diamètre médian égal à 15,5 nm) a été observée pour les échantillons sains et irradiés (**Figure III-12**). De plus, une masse volumique de grain de 1,6 g/ml et une masse volumique totale de 0,4 g/ml commune aux deux échantillons ont été observées. Il semble donc que la modification de l'agencement des feuillets composant le C-S-H a lieu sans modification de sa porosité. Cette observation a également été confirmée par une analyse BET donnant une surface spécifique de 58 m²/g avant et après irradiation.



Figure III-12. Répartition de la porosité au sein d'un C-S-H de C/S 1,2 non irradié (bleu) et ayant reçu une dose de 203 kGy (vert).

La variation des propriétés mécaniques observée pour un C-S-H de C/S 1,2 semble donc être due à une modification à courte distance (10^{-9} m : feuillets) des chaines silicatées par une modification de leur longueur via une polymérisation. Cette polymérisation des C-S-H augmente avec la dose reçue comme cela est indiqué par l'indice de polymérisation Q_R calculé par l'équation 7 (**Figure III-13**) [95].

$$Q_R = \frac{Q1}{Q1 + Q2 + Q3}$$
(30)

Ainsi les changements importants au niveau microscopique (à l'échelle des chaines silicatées) n'impactent pas la structuration macroscopique (10^{-6} m : agglomérat) et donc la porosité.



Figure III-13. Evolution de l'indice de polymérisation Qr d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue.

1.2. Silicates de calcium hydratés (C/S 0,8)

1.2.1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma

L'analyse par indentation montre également une diminution importante des propriétés mécaniques du C-S-H de C/S 0,8 après irradiation (Figure III-14).





Figure III-14. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté H_{TT} pour un C-S-H de C/S 0,8 en fonction des différentes doses reçues.

En effet, une diminution du module de fluage d'environ 60 % (environ 100 GPa pour un échantillon non irradié, et une moyenne à 40 GPa après irradiation) ainsi qu'une diminution de la dureté H_{IT} d'environ 60 % (700 MPa pour un échantillon non irradié et une moyenne à 250 MPa après irradiation) sont observées après irradiation. De plus, les diminutions observées dans le cas du module de fluage et de la dureté pour un C/S 0,8 sont identiques à celles observées pour un C/S 1,2. Le rapport Ca/Si ne semble donc pas influencer l'impact des rayonnements gamma sur la tenue mécanique du matériau. De plus, pour les deux C-S-H, les pastilles possédant les propriétés mécaniques les plus faibles sont celles ayant reçu la dose la plus faible. Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce comportement.

1.2.2. La production d'hydrogène

De même que pour le C-S-H de rapport C/S 1,2, la production d'hydrogène « de radiolyse » a été quantifiée (**Figure III-15**). La concentration en hydrogène produit par la radiolyse de l'eau du C-S-H de rapport C/S = 0,8 demeure identique à celle obtenue pour le C-S-H 1,2 (environ 10^{-2} mmol/g). De même, la mesure de la quantité d'eau par ATG avant et après irradiation ne montre aucune différence, indiquant que les quantités d'eau ayant subi la radiolyse restent très faibles et difficiles à détecter par l'ATG (perte de masse entre 0 °C et 600 °C de 20 % avant et après irradiation).



Figure III-15. Concentration en H_2 produit lors de la radiolyse d'un C-S-H de C/S 0,8 en fonction des différentes doses reçues.

Cette quantité d'eau radiolysée ne permet également pas de justifier les diminutions des propriétés mécaniques observées dans le cas d'un C-S-H de C/S 0,8. De même que pour le C-S-H 1,2, des rendements radiolytiques ont été calculés et sont présentés dans le **Tableau III-2**.

	G _{solide} (H ₂)	G _{eau} (H ₂)	G _{recal} (H ₂)	
Dose (KGy)	(×10 ⁻⁷ mol/J)	(×10 ⁻⁷ mol/J)	(mol/J)	
13	1,34 (± 0,09)	6,70 (± 0,44)	0,062	
33	1,01 (± 0,06)	5,05 (± 0,31)	0,046	
87	0,68 (± 0,04)	3,39 (± 0,19)	0,030	
140	0,65 (± 0,04)	3,26 (± 0,18)	0,029	
180	0,52 (± 0,03)	2,62 (± 0,16)	0,024	

Tableau III-2. Rendements radiolytiques en H_2 calculés pour l'ensemble (eau + solide) et pour l'eauseule d'un C-S-H de C/S 0,8 en fonction des différentes doses reçues.

Des résultats identiques ont pu être observés pour le C-S-H 0,8 montrant ainsi une diminution du rendement radiolytique aux faibles doses et une stabilisation après 80 kGy. Ces résultats sont également en adéquation avec ceux observés par Acher qui les donne égaux à $0,85 \times 10^{-7}$ mol/J en considérant le solide entier et 4,4 × 10⁻⁷ mol/J en ne considérant que la radiolyse de l'eau pour un C-S-H de C/S de 0,7 et une teneur en eau de 30 % irradié à 0,17 Gy.s⁻¹ pour une dose totale de 1000 kGy. De même que pour le C-S-H 1,2, la comparaison avec la valeur du rendement radiolytique de H₂ observé pour de l'eau montre une valeur nettement supérieure pour les expériences en présence du C-S-H. Le solide semble donc également avoir une influence sur l'impact des rayonnements gamma sur le matériau.

1.2.3. Evolution physico-chimique

Contrairement au C-S-H de rapport C/S 1,2, les analyses MET ne révèlent aucune organisation structurelle à la suite des irradiations (**Figure III-16**). Les diagrammes de microdiffraction indiquent une structure quasi-amorphe des amas de C-S-H.

Chapitre III : Influence de l'irradiation sur les propriétés physico-chimiques des hydrates composant la pâte cimentaire



Figure III-16. Analyses MET d'une poudre de C-S-H de C/S 0,8 ayant reçu une dose de 0 kGy a), 33 kGy b) et 180 kGy c). Image d'un grain de C-S-H (gauche) et diagrammes de microdiffraction associés (droite).

Des analyses DRX ont également été réalisées sur un échantillon non irradié et un échantillon ayant reçu une dose de 180 kGy, mais aucune différence n'a pu être observée (**Figure III-17**).



Figure III-17. Diffractogrammes obtenus pour un C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 203 kGy (rouge).

Néanmoins, la lixiviation des échantillons en eau pure à 25 °C montre une légère variation des concentrations en silicium et calcium relâchés en solution (**Figure III-18**), qui pourrait traduire une réorganisation à l'échelle microscopique.



Figure III-18. Concentrations en calcium a) et silicium b) mesurées par chromatographie ionique et ICP-MS après lixiviation en eau pure à 25 °C de poudre de C-S-H de C/S 0,8 en fonction des différentes doses reçues.

La quantification des espèces Qn par spectroscopie Raman indique une diminution des espèces Q_3 au profit des Q_2 ; les pourcentages des espèces Q_1 restent relativement inchangés (**Figure III-19**). L'évolution structurale se fait donc dans le sens inverse à celui observé pour un C-S-H de C/S 1,2.



Figure III-19. Evolution du pourcentage des 3 espèces Q_1 (bleu), Q_2 (gris) et Q_3 (jaune) composant un C-S-H de C/S 0,8 en fonction de la dose reçue.

De plus, l'augmentation de l'espèce Q_2 est liée à une augmentation de la quantité de Q_{2p} alors que la quantité de Q_{2b} reste inchangée (**Figure III-20**). L'irradiation conduit ainsi à des changements structuraux affectant l'ensemble des constituants avec une tendance vers la dépolymérisation et une évolution vers une structure amorphe.



Figure III-20. Evolution du pourcentage des espèces Q_{2p} (gris) et Q_{2b} (orange) d'un C-S-H de C/S 1,2 en fonction de la dose reçue.

Les échantillons ont été analysés à la RMN et ont permis l'observation de trois pics typiques correspondant à -78,91 ppm, -81,81 ppm et -85,07 ppm décrits dans la littérature comme correspondant respectivement aux espèces Q_1 , Q_{2b} , Q_{2p} (**Figure III-21**) [96][97]. La résolution de l'appareil n'a pas permis de quantifier les espèces Q_3 .



Figure III-21. Deconvolution par Dmfit des pics Qn obtenus par analyse RMN d'un C-S-H de C/S 0,8 ayant reçu une dose de 180 kGy. Courbe cumulée en violet, Q_1 (rouge), Q_{2p} (vert), Q_{2b} (bleu).

En considérant les espèces Q_1 , Q_{2b} , Q_{2p} dans le cas des analyses Raman et RMN et en normalisant à 100 % la somme des 3 aires pour chaque analyse, les pourcentages obtenus sont relativement proches pour les deux méthodes analytiques (**Tableau III-3**).

Tableau III-3. Comparaison des pourcentages des espèces Q_1 , Q_{2b} et Q_{2p} obtenus par analyse Raman et par analyse RMN.

Analyse	Dose (kGy)	Q ₁ (%)	$Q_{2b}(\%)$	Q _{2p} (%)
Raman	0	5,5	25,6	68,9
	100	4.2	25.4	70.2
	180	4,3	25,4	/0,3
RMN	0	3,7	25,5	70,8
	180	2,2	24,0	73,9

L'évolution microstructurale des C-S-H a pour conséquence la modification de la macrostrucure du matériau. En effet, avant irradiation l'analyse de la porosité par intrusion de mercure montre une porosité totale de 72 % avec un diamètre médian de 8,9 nm. La masse volumique de grain est estimée à 1,7 g/ml et la masse volumique totale à 0,5 g/ml. Après une irradiation avec une dose de 180 kGy, la porosité a chuté à 65 % avec un diamètre médian de 9 nm (**Figure III-22**). La densité de grain est estimée à 1,3 g/ml et la densité totale à 0,5 g/ml. Après irradiation on observe donc une diminution de la quantité de vide totale du matériau mais également une légère augmentation de celle des grains sans modification de la répartition de la taille des pores (diamètre médian demeurant inchangé avant et après irradiation). La diminution de la porosité du matériau a été confirmée à l'aide d'une analyse BET donnant une surface spécifique de 83,5 m²/g avant irradiation et de 70 m²/g après irradiation.



Figure III-22. Répartition de la porosité au sein d'un C-S-H de C/S 0,8 non irradié (bleu) et ayant reçu une dose de 180 kGy (vert).

La variation des propriétés mécaniques observée pour un C-S-H de C/S entre 0,8 semble donc être due à une modification à courte distance (10^{-9} m : feuillets) par la séparation des feuillets suite à la transformation des Q₃. En effet le calcul du facteur de polymérisation Qr [95] montre une variation de la longueur de chaine en fonction de la dose reçue (**Figure III-23**) qui est différente de celle observée pour le C-S-H 1,2. Cette évolution microscopique donne lieu à une évolution macroscopique (10^{-6} m : agglomérat) par une diminution de la porosité des agglomérats pouvant ainsi impacter la tenue mécanique du matériau.



Figure III-23. Evolution du rapport Qr d'un C-S-H de C/S 0,8 en fonction de la dose reçue.

1.3. La portlandite

1.3.1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma

La portlandite irradiée démontre lors de l'indentation un comportement inverse à celui observé pour les C-S-H (**Figure III-24**). En effet, après avoir reçu une dose de 161 kGy, le module de fluage de la portlandite est multiplié par 12 (environ 25 GPa pour un échantillon non irradié, et une moyenne à 300 GPa après irradiation) et la dureté H_{IT} par 16 (50 MPa pour un échantillon non irradié et une moyenne à 800 MPa après irradiation). Ce comportement est donc en opposition avec celui observé pour les différents C-S-H étudiés mais également celui observé pour la pâte cimentaire des éprouvettes de mortier (cf chapitre IV).





Figure III-24. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté pour de la portlandite en fonction des différentes doses reçues.

1.3.2. La production d'hydrogène

Il est intéressant de constater que pour une hydratation similaire à celle des C-S-H (23 % environ mesurée par ATG) la production d'hydrogène lors de l'irradiation de pastille de portlandite demeure deux fois moins importante (environ 3×10^{-3} mmol/g après avoir reçu une dose de 161 kGy contre 10^{-2} mmol/g pour 180 kGy pour les C-S-H) (**Figure III-25**). Cependant, tout comme pour les C-S-H la mesure de la teneur en eau par ATG avant et après irradiation ne révèle aucune évolution pouvant justifier les modifications des propriétés mécaniques par une déshydratation du matériau. De ce fait, les rendements radiolytiques en hydrogène mesurés sont également plus faibles pour la portlandite (**Tableau III-1**). Cependant, le rendement radiolytique en H₂ décroit aux faibles doses et se stabilise pour des doses supérieures à 80 kGy. Ces résultats sont en adéquation avec ceux observés par Acher qui propose un rendement radiolytique de 0.18×10^{-7} mol/J en considérant le solide entier et

 0.78×10^{-7} mol/J en ne considérant que l'eau porale (teneur en eau de 23 %) et ceux de LaVerne [98] qui note un rendement de 0.21×10^{-7} mol/J.



Figure III-25. Concentration en H_2 produit lors de la radiolyse de portlandite en fonction des différentes doses reçues.

Tableau III-4. Rendements radiolytiques en H2 calculés pour l'ensemble (eau + solide) et pour l'eau
seule de portlandite en fonction des différentes doses reçues.

	G _{solide} (H ₂)	G _{eau} (H ₂)	G _{recal} (H ₂)	
Dose (KGy)	(×10 ⁻⁷ mol/J)	(×10 ⁻⁷ mol/J)	(mol/J)	
15	0,37 (± 0,02)	1,61 (± 0,11)	0,072	
37	0,38 (± 0,02)	1,65 (± 0,10)	0,076	
89	0,23 (± 0,02)	0,99 (± 0,10)	0,045	
120	0,23 (± 0,01)	1,01 (± 0,06)	0,045	
161	0,20 (± 0,01)	0,86 (± 0,06)	0,039	

1.3.3. Evolution physico-chimique

Il a été fait état précédemment que les phases hydratées peuvent être sujettes à des modifications cristallographiques suite à l'irradiation. Cependant, les analyses MET et DRX réalisées sur la portlandite ne montrent aucune évolution sous rayonnement gamma du matériau (**Figure III-26** et **Figure III-27**).



Figure III-26. Analyses MET d'une poudre de portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy a) et 161 kGy c). Image d'un grain de portlandite (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite).



Figure III-27. Diffractogramme obtenu pour de la portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 161 kGy (rouge).

Ces résultats sont confirmés par les analyses des solutions de lixiviation par chromatographie ionique qui révèlent une concentration en calcium relâché en solution identique quel que soit la dose reçue par l'échantillon (**Figure III-28**).



Figure III-28. Concentration en calcium mesurée par chromatographie ionique après lixiviation de poudre de portlandite en fonction des différentes doses reçues.

Cependant, bien que l'étude des eaux de lixiviation ainsi que les mesures MET semblent démontrer une non réactivité des échantillons face aux irradiations, les analyses FTIR révèlent une variation de la quantité de liaisons –OH (**Figure III-29**). En effet, en normalisant l'air du pic initialement mesuré pour un échantillon non irradié à 100 % on observe une diminution importante de la quantité de liaisons –OH qui atteint -27 % après une dose de 161 kGy. Cette évolution montre que la portlandite est sujette à modification lors d'une irradiation gamma. Néanmoins, ces évolutions semblent affecter la surface des grains plutôt que le volume étant donné que les analyses structurales telle que la DRX ne montrent aucun changement après irradiation. Cette évolution engendre cependant une modification de la macrostructure du matériau. En effet, bien que la porosimétrie par intrusion de mercure montre un pourcentage de vide identique avant et après irradiation (porosité estimée à environ 50 %), elle révèle également une variation de la répartition de cette porosité au sein du matériau (**Figure III-30**). On peut ainsi observer une diminution du diamètre de pore médian passant de 59,2 nm pour un échantillon non irradié à 46,3 nm après une dose de 161 kGy tout en gardant une masse volumique de grain de 0,5 g/ml et une densité totale de 0,9 g/ml. Ces observations ont

également été confirmées par des mesures BET qui révèlent une surface spécifique de 17 m²/g avant irradiation et de 10,5 m²/g après irradiation.



Figure III-29. Pics –OH déterminés par analyses FTIR d'une poudre de portlandite en fonction des différentes doses reçues.



Figure III-30. Répartition de la porosité au sein de la portlandite non irradiée (bleu) et ayant reçu une dose de 161 kGy (vert).

Les rayonnements gamma de faible débit de dose semblent donc avoir un effet majoritairement à l'échelle macroscopique lors de l'irradiation de la portlandite décalant la

macroporosité vers une microporosité augmentant ainsi la résistance mécanique du matériau. Cette observation rejoint celle réalisée sur la porosité des mortiers après irradiation.

1.4. Les mélanges de silicates de calcium hydratés et de portlandite

1.4.1. Evolution mécanique sous rayonnement gamma

Le comportement des C-S-H précédemment décrit montre une différence avec le comportement des pâtes cimentaires des mortiers. Une similitude est toutefois observée entre la pâte cimentaire des mortiers et la portlandite pure. Ceci peut s'expliquer par le fait que le mortier correspond à un mélange d'un grand nombre de phases différentes. En effet, le comportement d'une phase pure ne peut être assimilé au comportement de cette même phase en présence d'une autre. Les résultats d'indentations de mélange de C-S-H et de portlandite en sont un parfait exemple (Figure III-31 et Figure III-32). En effet, les C-S-H étant en quantité deux fois plus importante dans le mélange, il serait logique d'observer des résultats proches de ceux obtenus pour les C-S-H seuls. Ce n'est pas le cas pour nos mélanges. Que ce soit dans le cas d'un mélange C-S-H 0,8/portlandite ou C-S-H 1,2/portlandite, les valeurs de fluage et de dureté obtenues ne sont pas celle des C-S-H mais une valeur située entre celle du C-S-H et celle de la portlandite. De plus, dans les deux cas, l'augmentation observée pour la portlandite et la diminution observée pour les C-S-H semblent se contrebalancer et aucune variation significative n'a pu être observée lors de l'indentation des mélanges à base de C-S-H 0,8 après irradiation. Dans le cas du mélange à base de C-S-H 1,2, une augmentation du module ainsi que de la dureté sont observables pour des doses de 23 kGy et 87 kGy (dispersion importante pour une dose de 173 kGy). Cette observation concorde avec les observations précédentes montrant une augmentation similaire dans le cas de la portlandite ainsi qu'une légère augmentation dans le cas d'un C-S-H 1,2 pur pour des doses similaires.

Chapitre III : Influence de l'irradiation sur les propriétés physico-chimiques des hydrates composant la pâte cimentaire



Figure III-31. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté pour un mélange C-S-H de C/S 0,8 et portlandite en fonction des différentes doses reçues.





Figure III-32. Résultats d'indentation : a) module de fluage, b) dureté pour un mélange C-S-H de C/S 1,2 et portlandite en fonction des différentes doses reçues

1.4.2. La production d'hydrogène

Les concentrations d'hydrogène mesurées pour les deux types de mélanges se révèlent identiques entre elles et similaires à celles mesurées lors de l'irradiation des C-S-H purs (**Figure III-33**). La production d'hydrogène semble donc pilotée par la quantité plus importante de C-S-H que de portlandite. La mesure par ATG révèle une hydratation de 21 % pour les deux mélanges avant et après irradiation ne démontrant ainsi aucun assèchement des matériaux lors de leur irradiation dû à la radiolyse de l'eau.



Figure III-33. Concentration en H₂ produit lors de la radiolyse de mélanges C-S-H/portlandite (C-S-H 0,8 rouge et C-S-H 1,2 bleu) en fonction des différentes doses reçues.

En comparant les rendements radiolytiques ainsi obtenus pour le solide entier, on constate que le comportement des mélanges ressemble fortement à ceux observés pour les C-S-H seuls (environ 0.6×10^{-7} mol/J). Cependant, du fait d'un nombre réduit de mesures, il est difficile de définir un palier de stabilisation des rendements. En effet, le mélange C-S-H 1,2/portlandite semble se stabiliser dès la première mesure après une irradiation de 22,6 kGy alors que le mélange C-S-H 0,9/portlandite fluctue énormément sur l'ensemble de la série. Ces rendements demeurent toutefois 3 fois supérieurs à ceux observés lors de l'irradiation de la portlandite pure (0.59×10^{-7} mol/J pour le mélange C-S-H 0,8/portlandite, 0.66×10^{-7} mol/J pour le mélange C-S-H 1,2/portlandite et 0.2×10^{-7} pour la portlandite seule). Le rendement radiolytique en dihydrogène dépend donc fortement de la phase C-S-H quel que soit le rapport C/S. L'ensemble des rendements déterminés pour les deux types de mélanges sont répertoriés dans le **Tableau III-5**.

C-S-H 0,8 + Ca(OH) ₂				C-S-H 1,2 + Ca(OH) ₂			
Dose (kGy)	G _{solide} (H ₂) (×10 ⁻⁷ mol/J)	G _{eau} (H ₂) (×10 ⁻⁷ mol/J)	G _{recal} (H ₂) (mol/J)	Dose (kGy)	G _{solide} (H ₂) (×10 ⁻⁷ mol/J)	G _{eau} (H ₂) (×10 ⁻⁷ mol/J)	G _{recal} (H ₂) (mol/J)
22	1,05 (± 0,06)	5,01 (± 0,30)	0,097	23	0,83 (± 0,05)	3,93 (± 0,25)	0,120
98	0,36 (± 0,02)	1,69 (± 0,10)	0,033	87	0,73 (± 0,04)	3,48 (± 0,17)	0,108
174	0,59 (± 0,04)	2,81 (± 0,18)	0,055	173	0,66 (± 0,05)	3,15 (± 0,21)	0,098

Tableau III-5. Rendements radiolytiques en H_2 calculés pour l'ensemble (eau + solide) et pour l'eauseule de mélanges C-S-H + portlandite en fonction des différentes doses reçues.

1.4.3. Evolution physico-chimique

La part importante de C-S-H semble donc influencer grandement le comportement des mélanges sous rayonnement gamma. Cependant, il a été difficile d'étudier l'évolution structurale des C-S-H en présence de la portlandite par le MET. En effet, les diagrammes de micro-diffraction électronique sont dominés par la signature de la portlandite, mieux cristallisée que les C-S-H (**Figure III-34** et **Figure III-35**).



Figure III-34. Analyses MET d'une poudre de C-S-H de C/S 0,8 + portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy a) et 174 kGy b). Image d'un grain du mélange (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite). Indexation des anneaux attribuée à la portlandite b).

Chapitre III : Influence de l'irradiation sur les propriétés physico-chimiques des hydrates composant la pâte cimentaire



Figure III-35. Analyses MET d'une poudre de C-S-H de C/S 1,2 + portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy a) et 174 kGy b). Image d'un grain du mélange (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite). Indexation des anneaux attribuée à la portlandite b).

Les analyses DRX ne montrent aucun changement cristallographique notable au niveau des mélanges C-S-H/portlandite (**Figure III-36** et **Figure III-37**). Les diffractogrammes sont dominés par la signature de la portlandite.



Figure III-36. Diffractogramme obtenu pour un mélange C-S-H de C/S 0,8 + portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 174 kGy (rouge).



Figure III-37. Diffractogramme obtenu pour un mélange C-S-H de C/S 1,2 + portlandite ayant reçu une dose de 0 kGy (bleu) et 174 kGy (rouge).

Les valeurs de solubilité des mélanges C-S-H/portlandite (environ 13 mM) en eau pure sont données dans les **Figure III-38** et **Figure III-39**. Elles sont largement supérieures aux valeurs des C-S-H seuls (moins de 1 mM) mais approchent celles de la portlandite pure sans toutefois l'égaler (environ 20 mM). Cela pourrait s'expliquer par la faible proportion de la portlandite dans le mélange mais également par un mélange 'intime' entre les C-S-H et la portlandite qui réduit la surface de contact entre la portlandite et l'eau. On peut également penser à une incorporation partielle du Ca issu de la portlandite dans la structure des C-S-H.



Figure III-38. Concentration en calcium mesurée par chromatographie ionique et ICP-MS après lixiviation de poudre de mélange de C-S-H de C/S 0,8 + portlandite en fonction des différentes doses reçues.



Figure III-39. Concentration en calcium mesurée par chromatographie ionique et ICP-MS après lixiviation de poudre de mélange de C-S-H de C/S 1,2 + portlandite en fonction des différentes doses reçues.

L'analyse par spectroscopie Raman confirme également l'influence majeure de la portlandite sur le comportement des C-S-H du mélange. En effet, contrairement aux essais précédents avec des C-S-H purs, les spectres Raman ne révèlent plus la présence de pics correspondant aux espèces Q_1 et Q_2 mais uniquement celui associé aux espèces Q_3 dans le cas d'un mélange avec le C-S-H 1,2. Dans le cas d'un mélange C-S-H 0,8 et portlandite le pic assimilé aux espèces Q_2 et également présent mais la résolution étant très faible il est impossible de déconvoluer les deux composantes que sont les Q_{2p} et Q_{2b} (Figure III-40).



Figure III-40. Spectres Raman obtenus lors de l'analyse de poudre de mélanges de C-S-H 0,8 + portlandite a) et de C-S-H 1,2 + portlandite b).

En considérant l'aire de chaque pic et en la comparant à celle obtenue dans le cas des phases pures les variations de la quantité de Q_3 observées sur les phases pures ne sont plus présentes lors de l'analyse des mélanges (**Figure III-41** et **Figure III-42**). De même on note une variation inverse dans le cas des Q_2 présents au sein du mélange à base de C-S-H 0,8 (**Figure III-43**). La part de portlandite joue donc un rôle important sur la modification des chaines composant les C-S-H et semble accentuer la dépolymérisation des silicates de calcium hydratés de C/S 0,8. Cependant, la faible résolution ainsi que le fait de ne pas observer la totalité des espèces composant les chaines ne permettent pas de valider avec certitude cette hypothèse. Des études supplémentaires sont nécessaires.





Figure III-41. Aires des pics attribués aux espèces Q_3 déterminées lors de la déconvolution d'un spectre Raman obtenu lors de l'analyse d'une poudre de mélange de C-S-H 1,2 + portlandite (rouge). Comparaison aux résultats obtenus lors de l'analyse d'un C-S-H de C/S 1,2 pur (bleu).



Figure III-42. Aires des pics attribués aux espèces Q3 déterminées lors de la déconvolution d'un spectre Raman obtenu lors de l'analyse d'une poudre de mélange de C-S-H 0,8 + portlandite (rouge). Comparaison aux résultats obtenus lors de l'analyse d'un C-S-H de C/S 0,8 pur (bleu).



Figure III-43. Aires des pics attribués aux espèces Q_2 déterminées lors de la déconvolution d'un spectre Raman obtenu lors de l'analyse d'une poudre de mélange de C-S-H 0,8 + portlandite (rouge). Comparaison aux résultats obtenus lors de l'analyse d'un C-S-H de C/S 0,8 pur (bleu).

L'influence de la portlandite sur le comportement des C-S-H a également été mise en avant lors de la quantification des liaisons –OH présentes dans le matériau. En effet, lors de l'étude des phases pures, il a été montré une variation de cette quantité ; cependant, lors de l'analyse FTIR des mélanges, la quantification des liaisons -OH révèle une linéarité des valeurs obtenues quelle que soit la dose reçue par les échantillons (Figure III-44). L'apport important de calcium par la portlandite semble donc stabiliser le système et diminuer l'impact des rayonnements gamma sur la structure des chaines composant le C-S-H. La portlandite a donc une influence sur le comportement des C-S-H sous rayonnement, mais la réciproque est également vraie. En effet lors de l'analyse FTIR de portlandite pure après irradiation, une diminution importante de la quantité de liaisons -OH a été notée. Or lors de l'irradiation de mélanges cette variation n'est plus observable. Il semble donc qu'une réaction solide entre la portlandite et les C-S-H lors du mélange des poudres a eu lieu. De plus l'analyse de la porosité par intrusion de mercure qui révélait une évolution importante du diamètre de port médian (ou de la densité dans le cas des C-S-H) lors de l'irradiation de phases pures ne montre plus aucun changement lors de l'irradiation des mélanges (Tableau III-6). Ces observations ont également été confirmées par une analyse BET ne donnant aucune évolution de la surface spécifique avant et après irradiation.



Figure III-44. Evolution du pourcentage de liaison Si-OH calculé à partir des spectres FTIR de mélange de C-S-H de C/S 0,8 + portlandite (rouge) et de C-S-H de C/S 1 ,2 + portlandite (bleu) en fonction de la dose reçue.

Tableau III-6. Evolution de la structure poreuse de mélanges de C-S-H 0,8 + portlandite et C-S-H 1,2 + portlandite après irradiation.

	C-S-H 0,8 + Ca(OH) ₂		C-S-H 1,2 + Ca(OH) ₂	
	Sain	Irradié	Sain	Irradié
Diamètre de pore médian (nm)	6	4,7	13,3	13,4
Masse volumique totale (g/ml)	0,6	0,6	0,5	0,7
Masse volumique de grain (g/ml)	1,1	1,0	3,4	4,1
Porosité (%)	49	48,5	86,7	82,3
Surface spécifique (m²/g)	46,2	44,3	33	34,7

Cette étude menée sur des mélanges entre portlandite et C-S-H montre qu'il est extrêmement difficile d'assimiler le comportement d'une phase pure sous rayonnements à celui de cette dernière en présence d'autres phases. De ce fait, il est difficile de lier les observations réalisées sur les éprouvettes de mortiers à celle obtenues pour les phases de C-S-H et portlandite pures. Néanmoins, le mélange C-S-H 1,2 et de portlandite semble avoir un

comportement similaire à celui des mortiers (légère augmentation de H et de C). Ce qui constitue une piste pour des études complémentaires dans le futur.

CONCLUSION

Ce chapitre décrit l'évolution de phases pures, présentes dans la composition du béton, sous rayonnements gamma de faible débit de dose. De la portlandite commerciale ainsi que deux types de C-S-H synthétisés avec deux rapports calcium/silicium différents (1,2 et 0,8) ont été irradiés sous forme de poudre. Les C-S-H et portlandite ont ensuite été irradiés mélangés dans les proportions massiques 70 % C-S-H et 30 % portlandite, afin de se rapprocher un peu plus de leurs proportions dans le béton. Les phases pures ont été irradiées séparément pour des doses maximales de 203 kGy pour le C-S-H 1,2, 180 kGy pour le C-S-H 0,8 et 161 kGy pour la portlandite. Les mélanges quant à eux ont été irradiés à 174 et 173 kGy respectivement pour le mélange à base de C-S-H 0,8 et le mélange à base de C-S-H 1,2. Après irradiation, chaque échantillon a été analysé à deux échelles différentes, une échelle macroscopique (10^{-2}) m à 10⁻⁶ m) et une échelle microscopique (10⁻⁶ m à 10⁻⁹ m). Les résultats montrent, à une échelle macroscopique, un comportement identique entre les deux C-S-H après irradiation (importante diminution du module de fluage et de la dureté). Cependant, on note deux comportements différents dans le cas des C-S-H à une échelle microscopique. Pour un C-S-H avec un C/S de 1,2, une organisation à courte distance a pu être mise en avant. Cette organisation est principalement due à un nouvel arrangement des feuillets composant le matériau, résultant en une augmentation de la longueur des chaines silicatées suite à un processus de polymérisation. Ces changements opérants à une faible échelle n'impactent pas la macrostructure du matériau. D'un autre côté, dans le cas du C-S-H avec un C/S de 0,8, une augmentation du désordre par la diminution des quantités des espèces Q₃ a été observée conduisant ainsi à une certaine amorphisation. Cette amorphisation semble impacter la macrostructure du matériau. En effet, une diminution de la masse volumique des grains et une augmentation de celle de l'échantillon dans sa masse ont pu être relevées après irradiation. Ces études montrent donc que quel que soit le rapport C/S étudié, cristallisation ou amorphisation, l'irradiation de C-S-H a pour conséquence une diminution des propriétés mécaniques des matériaux.

Un comportement inverse a été observé dans le cas de la portlandite dont la dureté augmente. Cette modification est concordante avec une modification de la porosité du matériau décalant la macroporosité vers une microporosité après irradiation.

De plus, l'ajout de la portlandite au C-S-H semble grandement influencer le comportement mécanique et physico-chimique du matériau. En effet, l'effet des rayonnements gamma semble être atténué par la forte présence de calcium amené par la portlandite. Cela démontre que le comportement des phases pures indépendantes est difficilement corrélable à celui du mortier sous rayonnement gamma de faible débit de dose.

Enfin, les rendements radiolytiques en dihydrogène ont été déterminés pour chacun des matériaux. Il a ainsi été montré des rendements identiques pour les deux types de C-S-H, la portlandite et les mélanges, rendements en adéquation avec ceux définis par la littérature. Ces rendements montrent toutefois un écart important avec ceux des mortiers et l'eau. Plusieurs hypothèses telles qu'un effet de catalyse de la production de H_2 par les minéraux ou le piégeage de H_2 produit dans la porosité fermée du mortier ont été proposées pour expliquer ces écarts mais des analyses complémentaires sont nécessaires pour les valider.

Chapitre IV : Influence des rayonnements gamma sur les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux cimentaires

1.	Influence des rayonnements gamma sur les pâtes cimentaires138				
2.	Influence des rayonnements gamma sur les mortiers				
2	.1. Irra	diations gamma de courte durée	142		
	2.1.1.	Effet des rayonnements gamma sur le module d'Young			
	2.1.2.	Evolution de la résistance en flexion sous rayonnement gamma			
	2.1.3.	Evolution de la résistance en compression sous rayonnement gamma			
	2.1.4.	Evolution de la porosité interne après irradiation gamma	150		
2	.2. Irra	diations gamma de durée intermédiaire			
2	.3. Irra	diation de longue durée			
3.	Influence	e des rayonnements gamma sur la calcite			
Con	clusions		170		

Chapitre IV : Influence des rayonnements gamma sur les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux cimentaires

Les résultats présentés dans le chapitres III ont montré que les phases hydratées subissaient des changements lors d'une irradiation gamma. La microstructure de ces-dernières est modifiée et une conséquence sur la macroscopie du matériau a pu être observée. Toutefois, il est difficile d'assimiler le comportement d'une phase pure au comportement de cette même phase en présence d'une autre, comme le montre les résultats obtenus lors de l'irradiation de mélanges C-S-H/portlandite. Le béton étant un ensemble d'une multitude de phases, les résultats obtenus lors de l'irradiation de phases pures sont donc insuffisants pour extrapoler son comportement lors de son irradiation. Afin de se rapprocher un peu plus du matériau utilisé dans des galeries de stockage, des essais ont été réalisés sur des éprouvettes de pâtes cimentaires et de mortiers. De la poudre de calcite a également été irradiée afin d'observer le comportement de la phase calcaire (sable) présente au sein du mortier. Le chapitre IV résume donc les résultats obtenus pour l'ensemble de ces essais.

1. INFLUENCE DES RAYONNEMENTS GAMMA SUR LES PATES CIMENTAIRES

Deux séries de pâtes cimentaires ont été irradiées pendant 15 jours (pâte cimentaire sèche et pâte cimentaire carbonatée). Pour chaque série et chaque éprouvette, un test à la phénolphtaléine a été réalisé après flexion, sur une demi-tranche interne de l'échantillon, ne montrant aucune carbonatation pour la série de pâte cimentaire sèche et un front de carbonatation de quelques millimètres pour les pâtes cimentaires carbonatées (**Figure IV-1**). Une étude de Mobasher et al. a montré que l'irradiation d'une pâte cimentaire engendre la carbonatation de cette-dernière [99]. Une analyse ATG a été réalisée confirmant qu'aucune carbonatation n'a eu lieu pour les échantillons non carbonatés irradiés et non irradiés.



Figure IV-1. Test à la phénolphtaléine sur des pâtes cimentaires carbonatées a) et non carbonatée b) de dimension $4 \times 2 \times 1$ cm³. Front de carbonatation défini par la ligne rouge.

La mesure des résistances en compression et flexion a suivi le protocole décrit dans le chapitre II. Une résistance moyenne a été déterminée pour chaque série et chaque type d'échantillon (irradiés et non irradiés). Les résistances ont ensuite été normalisées en fonction de la résistance moyenne mesurée pour les échantillons non irradiés de chaque série (moyenne réalisée sur trois échantillons). Il est ainsi possible de déterminer un pourcentage de variation de la résistance en flexion après irradiation et de comparer les séries entre elles tout en s'affranchissant de la variation de résistance due à la préparation des échantillons (présence d'eau, carbonatation etc.) ainsi que du vieillissement du matériau. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV-1 et les Figure IV-2 et Figure IV-3. Une tendance a ainsi pu être déterminée montrant une diminution des résistances mécaniques pour chaque série (t test < 1 %). En effet, une diminution de la résistance en compression de 3,6 % entre un échantillon non carbonaté sain et un échantillon non carbonaté irradié et de 13 % entre un échantillon carbonaté sain et un échantillon carbonaté irradié ont pu être observées après une irradiation de 85,7 kGy. De même, des diminutions respectivement de 18 % et de 3,6 % ont pu être mises en avant concernant la résistance en flexion. Cependant, la dispersion importante des mesures (environ 10 %) ne permet pas de confirmer avec certitude cette tendance, des essais complémentaires sont nécessaires. En effet, contrairement aux essais réalisés sur les mortiers les tendances n'ont pu être confirmées par indentation où aucune variation n'a été observées pour l'ensemble des séries.

Tableau IV-1. Résistances en compression et en flexion mesurée pour les différentes séries de pâte cimentaire (valeur non retenue en rouge).

		Résistance en		Résistance en	Résistance en
Séries	Nom	om compression flovi		compression	flexion moyenne
		(MPa)	nexion (wira)	moyenne (MPa)	(MPa)
	PCS-85,7kGy-S1	87,7 (± 5,4)	7,66		
	PCS-85,7kGy-S2	62,9 (± 7,4)	6,45		
	PCS-85,7kGy-S3	83,5 (± 5,7)	6,87	76,1 (± 6,8)	6,73 (± 1,67)
	PCS-85,7kGy-S4	67,0 (± 7,9)	4,10		
Série 1	PCS-85,7kGy-S5	79,4 (± 7,3)	8,56		
	PCS-85,7kGy-I1	75,6 (± 6,3)	6,23		
	PCS-85,7kGy-I2	74,1 (± 4,3)	5,51	74,8 (± 5,3)	5,51 (± 0,73)
	PCS-85,7kGy-I3	59,1 (± 12,8)	4,78		
	PCC-85,7kGy-S1	79,3 (± 9,5)	3,00		
	PCC-85,7kGy-S2	78,4 (± 12,4)	3,70	79,2 (± 11,6)	3,31 (± 0,36)
	PCC-85,7kGy-S3	80,0 (± 12,9)	3,21		
Série 2					
	PCC-85,7kGy-I1	77,6 (± 12,1)	2,51		
	PCC-85,7kGy-I2	75,6 (± 4,2)	3,54	76,1 (± 12,1)	3,06 (± 0,52)
	PCC-85,7kGy-I3	75,1 (± 19,8)	3,14		
			1	1	1



Figure IV-2. Résistance à la flexion d'une pâte cimentaire non carbonatée (bleu) et carbonatée (vert), non irradiée (solide) et irradiée (hachuré).



Figure IV-3. Résistance en compression d'une pâte cimentaire non carbonatée (bleu) et carbonatée (vert), non irradiée (solide) et irradiée (hachuré).
2. INFLUENCE DES RAYONNEMENTS GAMMA SUR LES MORTIERS

2.1. Irradiations gamma de courte durée

Trois séries de mortiers ont été irradiées à un débit de dose d'environ 8,5 Gy/min selon les protocoles détaillés dans le chapitre II (mortier sec, mortier humide et mortier carbonaté). Afin de pouvoir différencier une perte de masse due aux irradiations d'une perte de masse due à un éventuel séchage un suivi massique a été réalisé (**Figure IV-4**). Aucune variation de masse des éprouvettes n'a pu être identifiée durant la période d'irradiation. L'irradiation ne semble donc pas assécher de façon notable les éprouvettes.



Figure IV-4. Suivi de l'évolution de la masse des échantillons de mortiers irradiés 21 jours avec 100 % correspondant à la masse après coulage.

Aucune carbonatation n'a été observée pour les séries de mortier sec et humide et une carbonatation quasiment à cœur a été mise en évidence pour les mortiers carbonatés (**Figure IV-5**).



Figure IV-5. Test à la phénolphtaléine sur des mortiers humides a), secs b) et carbonatés c).

2.1.1. Effet des rayonnements gamma sur le module d'Young

Le module d'Young a été mesuré pour chaque éprouvette avant et après irradiation par une mesure à l'aide d'un appareil Grindosonic. Les valeurs sont récapitulées dans le **Tableau IV-2**. Aucune variation du module d'Young n'a pu être observée pour toutes les séries.

Echantillons	E (GPa)	Delta
Mortier humide non irradié	33	± 2
Mortier humide irradié	33	± 2
Mortier carbonaté non irradié	32	± 2
Mortier carbonaté irradié	33	± 2

Tableau IV-2. Modules d'Young mesurés pour les différentes séries de mortier.

2.1.2. Evolution de la résistance en flexion sous rayonnement gamma

Les résultats des mesures de la résistance en flexion sont récapitulés dans le Tableau IV-3.

Série	Nom	Résistance en flexion (MPa)	Résistance moyenne en flexion (MPa)
	MH-257kGy-S1	7,13	
	MH-257kGy-S2	7,27	7,60 (± 0,70)
	MH-257kGy-S3	8,41	
Série 1			
	MH-257kGy-I1	6,54	
	MH-257kGy-I2	6,94	6,47 (± 0,51)
	MH-257kGy-I3	5,93	
	MS-257kGy-S1	10,15	
	MS-257kGy-S2	10,22	10,10 (± 0,15)
	MS-257kGy-S3	9,94	
Série 2			
	MS-257kGy-I1	8,48	
	MS-257kGy-I2	8,09	8,10 (± 0,37)
	MS-257kGy-I3	7,73	
	MC-257kGy-S1	5,23	
	MC-257kGy-S2	5,95	5,91 (± 0,66)
	MC-257kGy-S3	6,54	
Série 3			
	MC-257kGy-I1	6,26	
	MC-257kGy-I2	5,56	5,59 (± 0,64)
	MC-257kGy-I3	4,97	

Tableau IV-3. Résistances en flexion mesurées pour les différentes séries de mortier.

Les mesures ont été normalisées suivant la méthode utilisée pour les pâtes cimentaires. Les résultats sont présentés sur les Figure IV-6 et Figure IV-7. Les rayonnements gamma ont un effet important sur les séries de mortier humide (série 1) et sec (série 2). En effet, une diminution significative (t test < 1 %) de 15 % (resp. 20 %) a pu être mesurée pour les mortiers humides (resp. mortiers secs) après irradiation. Pour les mortiers carbonatés (série 3), aucune variation significative n'a été observée (t test > 80 %). La carbonatation est un phénomène transformant la portlandite en calcite. Il est donc important de noter que, après carbonatation, la phase calcite est une phase dominante dans la composition du mortier. La calcite ne semble donc pas être suffisamment affectée par les rayonnements gamma pour engendrer des modifications mécaniques. Les pertes mécaniques observées sur les séries 1 et 2 ne peuvent donc être attribuées à une dégradation des granulats (sable composé de granulats calcaires à 99,9 %) ou d'une éventuelle phase calcite obtenue par carbonatation naturelle lors de l'irradiation. Des essais ont toutefois été réalisés sur une phase de calcite pure afin de confirmer cette hypothèse et seront détaillés ultérieurement. De plus, la quantité d'eau présente dans l'échantillon semble influencer la dégradation de la résistance en flexion au cours de l'irradiation. En effet, la diminution de la résistance en flexion est 5 % plus faible pour les mortiers humides que pour les mortiers secs. L'eau libre présente au sein du mortier semble donc atténuer l'impact des rayonnements gamma sur la matière. Enfin, en considérant la résistance en flexion obtenue pour des mortiers secs, l'ajout d'eau libre ainsi que la carbonatation des matériaux diminuent la résistance en flexion (-25 % pour les mortiers humides et -42 % pour les mortiers carbonatés). Cependant, il est important de noter qu'après 21 jours à un débit de dose d'environ 8,5 Gy/min d'irradiation (soit une dose totale de 257 kGy), un mortier sec restera plus résistant en flexion qu'un mortier humide, lui-même supérieur à un mortier carbonaté. Cette observation n'est toutefois vraie que pour une irradiation de 21 jours, il n'est pas impossible que cette diminution se poursuive ou se stabilise pour des durées plus importantes.



Figure IV-6. Résistance à la flexion mesurée d'un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré).



Figure IV-7. Résistance à la flexion normalisée d'un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré).

2.1.3. Evolution de la résistance en compression sous rayonnement gamma

Les résultats des essais de compression sont résumés dans le tableau **Tableau IV-4**. De même que pour les résistances en flexion, une résistance moyenne a été déterminée pour chaque série et chaque type d'échantillon (irradiés et non irradiés). Les résistances ont ensuite été normalisées en fonction de la résistance moyenne mesurée pour les échantillons non irradiés de chaque série (moyenne réalisée sur 6 échantillons pour un total de 3 éprouvettes). Les résultats sont présentés sur les **Figure IV-8** et **Figure IV-9**.

Comme pour la résistance en flexion il a pu être mis en avant un effet important des rayonnements gamma sur les séries de mortier humide (série 1) et sec (série 2). En effet, une diminution significative (t test < 1 %) de 4 % (resp. 9 %) a été mesurée pour les mortiers humides (resp. mortiers secs) après irradiation. Pour les mortiers carbonatés (série 3), aucune variation significative n'a été observée (t test > 80 %). De même que lors de la flexion, les pertes mécaniques observées sur les séries 1 et 2 ne peuvent être attribuées à une dégradation des granulats ou d'une éventuelle phase calcite obtenue par carbonatation naturelle lors de l'irradiation. De plus, la quantité d'eau présente dans l'échantillon semble également influencer la dégradation de la résistance en compression au cours de l'irradiation. En effet, la diminution de la résistance en compression est 5 % plus faible pour les mortiers humides que pour les mortiers secs. De même que pour la résistance en flexion, l'eau libre présente au sein du mortier semble atténuer l'impact des rayonnements gamma sur la résistance en compression.

Tableau IV-4. Résistances en compression mesurées pour les différentes séries de mortier.

		Résistance en	Résistance
Série	Nom	compression	moyenne en
		(MPa)	compression (MPa)
	MH-257kGy-S1	82,9 (± 0,7)	
	MH-257kGy-S2	83,3 (± 0,4)	83.0 (± 0,5)
	MH-257kGy-S3	82,8 (± 0,2)	
Série 1			
	MH-257kGy-I1	80,6 (± 0,8)	
	MH-257kGy-I2	79,3 (± 0,3)	80.2 (± 0,9)
	MH-257kGy-I3	80,9 (± 0,1)	
	MS-257kGy-S1	67,7 (± 0,1)	
	MS-257kGy-S2	69,6 (± 2,5)	68,8 (± 0,9)
	MS-257kGy-S3	69,2 (± 0,1)	
Série 2			
	MS-257kGy-I1	63,3 (± 0,1)	
	MS-257kGy-I2	62,8 (± 0,8)	63,0 (± 0,4)
	MS-257kGy-I3	62,8 (± 0,1)	
	MC-257kGy-S1	115,7 (± 0,9)	
	MC-257kGy-S2	113,7 (± 0,5)	114,9 (± 1,1)
	MC-257kGy-S3	115,4 (± 1,9)	
Série 3			
	MC-257kGy-I1	112,8 (± 1,1)	
	MC-257kGy-I2	115,4 (± 0,1)	114,7 (± 0,6)
	MC-257kGy-I3	116,2 (± 0,3)	



Figure IV-8. Résistance en compression mesurée d'un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré).



Figure IV-9. Résistance en compression normalisée d'un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré).

Enfin, en considérant la résistance en compression obtenue pour des mortiers secs, l'ajout d'eau libre ainsi que la carbonatation des matériaux augmentent la résistance en compression (+ 20 % pour les mortiers humides et + 67 % pour les mortiers carbonatés). Cependant, il est important de noter qu'après 21 jours à un débit de dose d'environ 8,5 Gy/min d'irradiation (soit une dose totale de 257 kGy), un mortier carbonaté restera plus résistant en compression qu'un mortier humide, lui-même supérieur à un mortier sec. Cette observation n'est toutefois vraie que pour une irradiation de 21 jours, il n'est pas impossible que cette diminution se poursuive ou se stabilise pour des durées plus importantes.

2.1.4. Evolution de la porosité interne après irradiation gamma

Comme il a été décrit dans le chapitre 1, la porosité du matériau joue un rôle primordial sur sa résistance mécanique ainsi que sur la quantité d'eau pouvant être présente [100][101][102]. Les phénomènes éventuels de dissolution / précipitation dus aux irradiations peuvent engendrer une variation de cette porosité. Une analyse par porosimétrie à l'eau a été réalisée pour chaque série sur un échantillon sain et un échantillon irradié. Aucune variation n'a pu être observée, la porosité ouverte totale du matériau reste identique après irradiation (20 % pour les séries 1 et 2 et 13 % pour la série 3). Cependant, bien que le volume poreux total reste inchangé sa distribution varie (Figure IV-10). En effet, une analyse par prosimètre mercure a révélé une diminution du diamètre de pore médian excepté pour les échantillons carbonatés. De plus, de même que pour les résistances mécaniques, une différence entre échantillons humides et échantillons secs a été mise en avant. Dans le cas des échantillons secs, une diminution d'environ 2 nm du diamètre médian a été mesurée (9,9 nm pour un échantillon non irradié et 8,2 nm pour un échantillon irradié) alors que pour les échantillons humides la diminution n'est que de 0,5 nm correspondant à la limite de détection de l'appareil (5,9 nm pour un échantillon non irradié et 5,4 nm pour un échantillon irradié), la teneur en eau du matériau semble donc également influencer la variation de la porosité lors d'une irradiation. De même que pour les analyses précédentes, il semblerait que la phase calcite ne soit pas sujette à modification sous rayonnement gamma.



Figure IV-10. Diamètre de pore médian mesuré pour un mortier sec (violet), humide (bleu) et carbonaté (vert), non irradié (solide) et irradié (hachuré).

Une corrélation apparait ainsi entre la porosité et l'évolution des résistances en compression comme illustré sur la **Figure IV-11**. Cette relation semble indiquer une influence de la nanoporosité sur la macrosopie et le comportement mécanique des éprouvettes de mortier, même si la relation reste indéfinie.



Figure IV-11. Relation entre la diminution de la porosité et la diminution de la résistance en compression après irradiation gamma pour les différentes séries de mortier.

La variation de la porosité est généralement assimilée à des changements physico-chimiques au sein du matériau. Cela ne semble pas être le cas pour nos échantillons. En effet, les analyses ATR et DRX ne montrent aucun changement entre un échantillon sain et un échantillon irradié et ce pour chacune des séries. Cependant, les résultats obtenus par microindentation donnent un aperçu sur l'impact de ce changement de porosité. En effet, les propriétés de la pâte cimentaire composant le mortier ont pu être déterminées en utilisant la complémentarité entre une méthode de clustering numérique et d'imagerie 3D. Les distributions obtenues caractérisant la pâte cimentaire ont ainsi mis en avant une augmentation de la dureté pour les mortiers secs et humides (**Figure IV-12**).

Chapitre IV : Influence des rayonnements gamma sur les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux cimentaires



Figure IV-12. Paramètres de fluage standardisés : a) dureté, b) module de fluage, c) temps caractéristique d'indentation. Pour chaque série, les résultats ont été standardisés par rapport à la valeur médiane d'un échantillon non irradié (ligne haute et ligne basse des box représentant respectivement les 1^{er} et 3^{eme} quartiles, la ligne du milieu la médiane et le losange la moyenne).

En effet, les pâtes des mortiers secs non irradiés possèdent une dureté médiane de 388 MPa tandis que la dureté de la série correspondante irradiée se situe aux environs de 416 MPa, soit une augmentation de 7,2 %. Les échantillons humides démontrent la même évolution avec une augmentation de la dureté de 3,5 % passant ainsi de 334 MPa pour les échantillons non irradiés à 346 MPa pour les échantillons irradiés. Cette modification de dureté sous rayonnement gamma semble être l'une des explications des modifications mécaniques observées précédemment. De plus, comme lors des observations macroscopiques, aucune évolution significative n'a été notée pour les échantillons de mortiers carbonatés. Le module de fluage est également affecté par les rayonnements et on note une augmentation de ce dernier respectivement de 13,7 % et 7,1 % pour les mortiers secs et humides. Les valeurs passent ainsi de 144 GPa à 164 GPa lors de l'irradiation de mortiers secs et de 75 GPa à 80 GPa dans le cas des mortiers humides. A l'inverse le temps cractéristique de fluage diminue de -9,8 % pour les mortiers secs (0,47 s avant irradiation et 0,42 s après irradiation) et de -6,1 % pour les mortiers humides (0,71 s avant irradiation à 0,66 s après irradiation). De même, pour les échantillons carbonatés, aucune évolution n'a pu être mise en avant excepté une légère augmentation de 5,5 % du temps caractéristique de fluage.

2.2. Irradiations gamma de durée intermédiaire

Il a donc été montré une évolution des propriétés mécaniques des mortiers sous irradiation gamma pour des cycles d'irradiation de courte durée. Cependant il est important de noter que le débit de dose réel mesuré sur le site de stockage (< 1 Gy/h) est bien inférieur à celui utilisé lors des études précédemment décrites (\approx 8,5 Gy/min). Afin de se rapprocher au plus près des conditions réelles, des irradiations de plus longues durées (6 mois) avec un débit de dose plus faible (\approx 0,7 Gy/min) ont été réalisées sur des éprouvettes de mortier séchées et non carbonatées pour une dose cumulée totale de 192 kGy. Suite à une place réduite dans l'irradiateur, seule une éprouvette de mortier a été irradiée et comparée à son homologue non irradiée. Les protocoles expérimentaux ainsi que les mesures réalisées restent similaires à ceux utilisés lors des essais précédents. Un suivi massique a été réalisé et aucun asséchement mesurable par balance n'a pu être observé au cours de l'irradiation (**Figure IV-13**).



Figure IV-13. Suivi de l'évolution de la masse des échantillons de mortiers irradiés à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 192 kGy avec 100 % correspondant à la masse après coulage.

De même, le test à la phénolphtaléine ne démontre aucune carbonatation des échantillons (sain ou irradié) au cours des différentes étapes (Figure IV-14).



Figure IV-14. Test à la phénolphtaléine sur des mortiers sain (bas) et irradié a un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 192 kGy (haut).

Une étape à toutefois a été rajoutée. En effet, il a été fait état précédemment de l'importance de la production d'hydrogène au sein du matériau suite à la radiolyse de l'eau. Les deux éprouvettes ont donc été conditionnées sous argon dans des cellules en PEEK étanches. Une mesure par micro-GC a été réalisée à la suite de la période d'irradiation. Il a ainsi pu être mesurée une production de $0,10 \pm 0,81$ mmol/kg d'hydrogène après irradiation. Cette production a permis de déterminer différents rendements radiolytiques en H₂ suivant la méthode décrite dans le chapitre II partie 6.4. Ces rendements sont récapitulés dans le **Tableau IV-5** (teneur en eau de l'échantillon d'environ 5 %).

Tableau IV-5. Rendements radiolytiques en hydrogène calculés pour un mortier sec irradié 6 mois à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 192 kGy.

G _{solide} (H ₂) (mol.J ⁻¹)	G _{eau} (H ₂) (mol.J ⁻¹)	G _{recal} (H ₂) (mol.J ⁻¹)
$5,39.10^{-10} \pm 0,30.10^{-10}$	$1,10.10^{-8} \pm 0,1.10^{-8}$	$37,68 \times 10^{-7}$

Dans le but de déterminer si ce rendement correspond uniquement à la radiolyse de l'eau présente au sein du matériau, une eau de synthèse de type ACW a été préparée en mélangeant 16,37 mL de NaOH 4M, 40,27 mL de KOH 4M, 123g/L de CaO dans une fiole jaugée complétée à 1L avec de l'eau distillée et agitée pendant 24 h sous atmosphère inerte. Cette eau représentative de l'eau présente au sein de la porosité du mortier, a été irradiée sous un débit de dose d'environ 8,5 Gy/min pour des doses cumulées de 23, 63 et 79 kGy. Les rendements radiolytiques en H₂ mesurés pour chaque échéance sont répertoriés dans le **Tableau IV-6**.

Tableau IV-6. Rendement radiolytique en hydrogène mesuré pour une eau de synthèse ayant reçu des doses de rayonnement gamma de 0, 23,63 et 79 kGy.

Dose (kGy)	$G(H_2)$ (×10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹)
0	0
23	0,11 (± 0,02)
63	0,13 (± 0,02)
79	0.12 (± 0,02)

Le rendement radiolytique de H₂ mesuré pour les éprouvettes de mortier est donc inférieur à celui mesuré pour l'eau de synthèse si l'on considère la dose reçue comme la dose absorbée. Cependant en considérant la dose absorbée réel on constate que ce rendement se rapproche de celui observé pour une eau de synthèse. De plus en comparant aux rendements obtenus lors de l'irradiation de phases pures, on note un écart extrêmement important. Les phases hydratées ayant été irradiées sous forme de poudre, il est possible que la production d'hydrogène lors de l'irradiation d'éprouvette de mortier soit fortement influencée par la densité du matériau. En effet, il est important de noter que la quantité de H₂ produit n'est pas mesurée dans sa totalité. Une partie du rayonnement sert à la radiolyse de l'eau présente dans la porosité fermée dont le H₂ ne s'évacuera pas vers l'extérieur et ne sera donc pas quantifiable. Cette production d'hydrogène au sein de la porosité fermée a été décrite par Le Caer et al. [103] comme susceptible d'engendrer des surpressions au sein des pores menant à l'apparition de microfissures pouvant modifier les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, lors de la mesure des résistances en flexion et compression, aucune différence quantifiable entre un échantillon non irradié et un échantillon irradié n'a pu être observée (environ 8 MPa pour la résistance en flexion et 80 MPa pour celle en compression) (Figure IV-15). Ces résultats ont été confirmés par des mesures d'indentation qui ne montrent aucune variation significative de la dureté, du module de fluage ou encore du temps caractéristique d'indentation après irradiation (Figure IV-16). De plus, tout comme pour les essais détaillés précédemment aucun changement physico-chimique (ATR, DRX, module d'Young) n'a pu être mis en avant (module d'Young d'environ 32 ± 2 GPa mesuré au Grindosonic avant et après irradiation).



Figure IV-15. Résistance en flexion a) et compression b) normalisée pour un mortier sec non irradié (solide) et irradié à un débit de dose de 0,7 Gy/min (hachuré) pour une dose totale de 192 kGy.



Figure IV-16. Résultats d'indentation : a) dureté, b) module de fluage, c) temps caractéristique d'indentation d'un mortier sec non irradié et irradié à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 192 kGy.

Lors des essais précédents, l'irradiation gamma de mortier engendrait une variation de la répartition de la porosité interne du matériau corrélée en partie à la variation des propriétés mécaniques. Cette variation de porosité n'a pas été observée dans le cas des irradiations de 6 mois. En effet l'analyse par porosimétrie mercure démontre une répartition identique avant et après irradiation et la porosimétrie à l'eau une porosité totale d'environ 12 % dans les deux cas (**Figure IV-17**).



Figure IV-17. Répartition de la porosité au sein d'un mortier non irradié (bleu) et irradié à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 192 kGy (vert).

L'irradiation gamma à un faible débit de dose de mortier sec pendant 6 mois ne semble donc pas engendrer de modifications quantifiables sur le matériau. Il est cependant important de noter que ces observations ont été réalisées sur un mortier ayant subi une cure dans l'eau de 4 mois. Afin de vérifier que la différence observée entre les échantillons irradiés pendant 21 jours (cure dans l'eau de 28 jours) et les échantillons irradiés pendant 6 mois ne soit pas due à la différence de conditionnement initiale, une éprouvette de mortier provenant du même lot et ayant subi une cure de 4 mois dans l'eau a été irradiée avec un débit de 8,5 Gy/min pour une dose totale de 186 kGy (dose proche de celle reçue par les échantillons irradiés 6 mois). La mesure des résistances mécaniques montre une diminution de la résistance en compression de 30 % et de la résistance en flexion de 7 % (Figure IV-18). On retrouve ici des valeurs proches de celles observées pour les échantillons irradiés 21 jours à 8,5 Gy/min et ayant subi

une cure dans l'eau de 28 jours (diminution de la résistance en compression de 20 % et de celle en flexion de 9 %). A cela s'ajoute une production d'hydrogène de $5,51.10^{-4} \pm 0,64.10^{-4}$ mmol/kg, soit un rendement radiolytique de $2,96.10^{-12} \pm 0,34.10^{-12} \text{ mol.J}^{-1}$ pour l'échantillon entier ou $5,92.10^{-11} \pm 0,69.10^{-11} \text{ mol.J}^{-1}$ en ne considérant que la radiolyse de l'eau (teneur en eau de l'échantillon d'environ 5 %), rendement inférieur à celui observé pour les échantillons irradiés durant 6 mois. Ces résultats montrent donc une influence importante du débit de dose utilisé lors de l'irradiation des échantillons. De ce fait, si l'on considère un seuil à partir duquel les propriétés mécaniques du matériau sont dégradées sous irradiations gamma comme le démontre la littérature, alors il est possible de dire que plus le débit de dose est élevé plus le seuil apparaitra tôt pour une même dose cumulée. De plus, ces résultats confirment également les observations de Bouniol, montrant une variation de la production d'hydrogène avec celle du débit de dose. En effet, les rendements radiolytiques semblent varier avec l'augmentation du débit de dose.



Figure IV-18. Résistance en flexion a) et compression b) normalisée pour un mortier sec non irradié (solide) et irradié à un débit de dose de 8,5 Gy/min pour une dose totale de 196 kGy proche de la dose totale des échantillons irradiés 6 mois à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 192 kGy (hachuré).

2.3. Irradiation de longue durée

Les essais à plus faible débit de dose sur des mortiers irradiés pendant 6 mois n'ont montré aucune modification du comportement mécanique. L'hypothèse émise est que lors de l'irradiation de matériaux cimentaires les modifications des résistances mécaniques n'apparaissent qu'au-delà d'un certain seuil. Ce seuil pourrait varier en fonction du débit de dose, plus le débit de dose est important plus le seuil sera bas. Afin de confirmer cette hypothèse des irradiations à un débit de dose d'environ 0,7 Gy/min ont été réalisées sur des éprouvettes de mortier carbonatées et non carbonatées pour une durée d'un an et une dose cumulée totale de 323 kGy. Une seule éprouvette de mortier carbonatée et deux non carbonatées ont été irradiées et comparées à leurs homologues non irradiées (une seule éprouvette non irradiée pour chaque série). Les protocoles expérimentaux ainsi que les mesures réalisées restent similaires à ceux utilisés lors des essais précédents. Un suivi massique a été réalisé et aucun asséchement mesurable par balance n'a pu être observé au cours de l'irradiation (**Figure IV-19**).



Figure IV-19. Suivi de l'évolution de la masse des échantillons de mortiers carbonatés et non carbonatés irradies à un débit de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 323 kGy avec 100 % correspondant à la masse après coulage.

De même, le test à la phénolphtaléine ne montre aucune carbonatation des échantillons non carbonatés et une carbonatation quasi à cœur pour les éprouvettes carbonatées (Figure IV-20).



Figure IV-20. Test à la phénolphtaléine sur des mortiers carbonatés (gauche) et non carbonaté, non irradié (haut) et irradié a un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 323 kGy (bas).

Une production d'hydrogène a été mise en avant lors de ces irradiations. On observe ainsi une concentration en hydrogène de $0,08 \pm 0,04$ mmol/kg pour le mortier carbonaté et de $0,43 \pm 0,03$ mmol/kg pour le mortier non carbonaté. Les rendements radiolytiques en hydrogènes sont récapitulés dans le **Tableau IV-7** (teneur en eau de 10 % pour le mortier carbonaté et de 5 % pour le mortier non carbonaté).

Tableau IV-7. Rendements radiolytiques en hydrogène calculés pour un mortier sec carbonaté et non carbonaté irradié 1 an à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 323 kGy.

Echantillons	G _{solide} (H ₂) (mol.J ⁻¹)	G _{eau} (H₂) (mol.J ^{−1})	G _{recal} (H ₂) (mol.J ⁻¹)
Mortier non carbonaté	$1,39.10^{-9} \pm 0,10.10^{-9}$	$2,78.10^{-8} \pm 0,14.10^{-8}$	$87,99 \times 10^{-7}$
Mortier carbonaté	$2,43.10^{-10} \pm 1,09.10^{-10}$	$2,43.10^{-9} \pm 1,09.10^{-9}$	$18,20 \times 10^{-7}$

Ces résultats démontrent une production d'hydrogène grandement réduite lors de la présence de calcite. Les effets des rayonnements gamma de faible débit de dose semblent donc avoir peu d'effet sur les phases CaCO₃ présentes dans la pâte cimentaire carbonatée ou dans le sable

utilisé. On constate également un écart important par rapport au rendement radiolytique déterminé pour l'eau de synthèse bien supérieur à celui calculé pour les mortiers en considérant la dose totale. Ces rendements sont toutefois plus proches de celui de l'eau de synthèse en considérant la dose absorbée. On note cependant qu'ils restent supérieurs. La phase solide du mortier influence donc la production d'hydrogène relarguée dans le milieu extérieur. De plus, à l'inverse des éprouvettes de mortiers irradiées pendant 6 mois à un débit de 0,7 Gy/min, une irradiation d'un an engendre une réduction des résistances en compressions pour les échantillons non carbonatés d'environ 15 % à 20 %, diminution similaire à celle observée lors d'une irradiation a un débit de dose de 8,5 Gy/min pendant 21 jours (dispersion trop importante pour les éprouvettes carbonatées ne permettant pas d'observer une variation) (Figure IV-21). Un changement à cependant lieu lorsqu'on observe la résistance en flexion. En effet, lors de l'ensemble des tests précédents et ce peu importe le débit de dose, il a toujours été noté une diminution des résistances en flexion. Dans le cas d'éprouvette de mortier irradiées un an à 0,7 Gy/min, une augmentation de la résistance en flexion a pu être observée. Il est important de noter que les tests n'ont été réalisés que sur une seule éprouvette. Des études complémentaires sont donc nécessaires afin de confirmer cette tendance. Les analyses par indentation montrent cependant une diminution de la dureté HIT et du module de fluage, respectivement de -11,5 % et -22 % pour les échantillons carbonatés et de -8,5 % et -14,5 % pour les échantillons non carbonatés (Tableau IV-8, Figure IV-22 et Figure IV-23).

Tableau IV-8. Résultats d'indentation (valeurs médianes) de mortier sec carbonaté et non carbonaté non irradié et irradié à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 323 kGy (dureté HIT, module de fluage C et temps caractéristique d'indentation τ).

Echantillons	H _{IT} (MPa)	C (GPa)	τ (s)
Carbonaté irradié	540	148	0,59
Carbonaté non irradié	594	184	0,51
Non carbonaté irradié	381	98	0,79
Non carbonaté non irradié	461	129	0,61



Figure IV-21. Résistance en compression a) et flexion b) normalisée pour un mortier carbonaté (vert) et sec (violet), non irradié (solide) et irradié à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 323 kGy (hachuré).

La carbonatation n'influence donc pas la variation de la dureté et du module de fluage lors d'une irradiation à faible débit de dose. Cependant, il s'agit là d'un comportement inverse à celui observé lors des irradiations à un débit de dose de 8,5 Gy/min mais également à celui observé lors des irradiations pendant 6 mois à 0,7 Gy/min. Ces résultats semblent confirmer ceux obtenus lors des essais de flexion. De plus, tout comme pour les essais détaillés précédemment aucun changement physico-chimique (ATR, DRX, module d'Young) n'a été observé. Cependant il est important de noter que les tests n'ont été réalisés que sur une seule

éprouvette. Des études complémentaires sont donc nécessaires afin de confirmer cette tendance.



Figure IV-22. Résultats d'indentation : a) dureté, b) module de fluage, c) temps caractéristique d'indentation d'un mortier sec carbonaté non irradié et irradié à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 323 kGy.



Figure IV-23. Résultats d'indentation : a) dureté, b) module de fluage, c) temps caractéristique d'indentation d'un mortier sec non carbonaté non irradié et irradié à un débit de dose de 0,7 Gy/min pour une dose totale de 323 kGy.

3. INFLUENCE DES RAYONNEMENTS GAMMA SUR LA CALCITE

Comme il a été décrit précédemment, le mortier est un matériau composé de deux phases principales, la pâte cimentaire et les granulats. Les analyses réalisées sur des éprouvettes de mortier semblent démontrer la non réactivité de la phase calcaire face aux rayonnements gamma. Pour confirmer cette hypothèse, l'évolution macroscopique de la calcite sous irradiation a été étudiée grâce à la méthode d'indentation sur des pastilles de poudre de calcite pure. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-24**.



Figure IV-24. Dureté H_{it} et module de fluage déterminé pour des pastilles de calcite après irradiation gamma pour des doses de 0, 50, 103 et 118 kGy.

Une légère augmentation de la dureté peut être envisagée mais la dispersion importante des mesures ne permet pas de certifier une évolution mécanique des échantillons après irradiation. La calcite ne semble pas être influencée de façon importante par les rayonnements gamma au

niveau macroscopique comme décrit dans la littérature. Une production d'hydrogène a toutefois pu être observée lors de l'irradiation des pastilles (**Figure IV-25**). Cependant la mesure par ATG de l'eau présente au sein de la pastille ne permet pas de quantifier la quantité d'eau radiolysée (aucune variation observée entre un échantillon irradié et un échantillon sain). Cependant, cette observation n'a rien de surprenant. En effet la calcite est un élément très hydrophobe et la quantité d'eau libre mesurée par ATG peut être considérée comme quasi nulle.



Figure IV-25. Concentration en H_2 produit après irradiation gamma de pastilles de calcite pour des doses de 0, 50, 103, 118 et 195 kGy.

Cette production d'hydrogène a permis de déterminer un rendement radiolytique en H_2 pour chaque échéance. Les résultats sont récapitulés dans le **Tableau IV-9** et la **Figure IV-26**.

Tableau IV-9. Rendement radiolytique en H_2 déterminé après irradiation gamma de pastille de calcite pour des doses de 0, 50, 103, 118 et 195 kGy.

Dose (kGy)	G _{solide} (H ₂)	
	(×10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹)	
50	0,49 (± 0,05)	
103	0,71 (± 0,08)	
118	$0.84 (\pm 0.08)$	
	· · · ·	
195	0.82 (± 0,07)	



Figure IV-26. Rendement radiolytique en H_2 déterminé, en considérant le solide total, après irradiation gamma de pastille de calcite pour des doses de 0, 50, 103, 118 et 195 kGy

Le rendement radiolytique en H_2 de la calcite augmente en fonction de la dose reçue et semble se stabiliser à partir de 100 kGy. Cependant, quelle que soit la dose reçue, le rendement

radiolytique en hydrogène reste inférieur à celui observé lors de l'irradiation d'une eau de synthèse. En effet, les pastilles de calcite ont été irradiées sous air. Or, en tenant compte du rendement radiolytique de l'hydrogène lors de la radiolyse de l'air (environ 0,51.10⁻⁷ mol/J), on constate que la quasi-totalité de l'hydrogène produit au cours de l'irradiation provient de la radiolyse de l'air. Les analyses physico-chimiques (ATR, DRX, lixiviation, ATG) ne montrent aucun changement de la calcite après irradiation excepté un changement de couleur dû à la création de défauts cristallins comme rapporté dans la littérature (**Figure IV-27**).



Figure IV-27. Changement de couleur d'une pastille de calcite saine (droite) après irradiation gamma (gauche).

Comme il a été observé lors de l'irradiation de mortier, les rayonnements gamma influent de façon importante sur la porosité du matériau. En effet, l'analyse par porosimétrie mercure montre une variation du diamètre de pore médian passant de 71 nm à 75 nm (**Figure IV-28**). Cependant, cette augmentation ne semble pas suffisante pour engendrer des modifications mécaniques.



Figure IV-28. Répartition de la porosité au sein d'une pastille de calcite saine (bleu) et d'une pastille de calcite irradiée (vert).

Cette étude a donc permis de mettre en avant la faible réactivité de la calcite face aux irradiations gamma de faible débit de dose. La phase granulat présente dans le mortier étant composée à 99,9 % de calcite, il est donc possible d'émettre l'hypothèse que cette phase ne semble pas être à l'origine de la variation du comportement mécanique des mortiers observée après irradiation.

CONCLUSIONS

L'objectif principal des essais réalisés sur les matériaux cimentaires était de comprendre les altérations de leurs propriétés mécaniques sous un rayonnement gamma de faible débit de dose. Dans un premier temps, trois types de mortiers différemment conditionnés (humide, sec et carbonaté), deux types de pâtes cimentaires (sèche et carbonatée) et une phase pure (calcite) ont été étudiés. Leurs évolutions physico-chimique et surtout mécanique ont été mesurées après une irradiation de 257 kGy (débit de dose = 8,5 Gy/min) pour les mortiers, de 85,7 kGy (débit de dose = 8,5 Gy/min) pour les maximale réalisée à un débit de dose de 9 Gy/min) pour la calcite. Il a ainsi pu être mis en avant différents comportements :

- Une différence significative entre les échantillons de mortier irradiés et non irradiés a été observée à des doses bien inférieures au seuil de 2.10⁵ kGy défini par la littérature.
- Une diminution de la résistance en compression et de la résistance en flexion après irradiation pour des mortiers humides et secs ont été mesurées, de même que pour les pâtes cimentaires. Toutefois, la dispersion importante des mesures sur les pâtes cimentaires ne permet pas de certifier cette variation de résistance.
- La diminution des résistances mécaniques est plus importante pour des mortiers secs que des mortiers humides. L'eau interne du matériau semble donc limiter la détérioration des résistances mécaniques à la suite d'une irradiation gamma. A de faibles doses, la radiolyse de l'eau ne semble donc pas jouer un rôle prépondérant dans la dégradation des matériaux cimentaires.
- Jusqu'à une dose de 257 kGy, la différence de résistance en compression / flexion, entre un mortier humide, sec et carbonaté reste identique à celle observée pour ces mêmes échantillons non irradiés.
- Aucune modification de la porosité totale n'a pu être mise en avant. Cependant, la répartition de cette porosité varie pour les mortiers humides et sec, démontrant une évolution de la macroporosité vers une nanoporosité. Cette variation du diamètre de pore semble donc être une des sources des variations de résistances observées.
- Les résultats concernant l'évolution de la porosité ont été confirmés par des analyses de micro-indentation.
- Aucune modification physico-chimique n'a pu être révélée à la suite des irradiations.
 La variation du comportement mécanique des échantillons ne s'explique donc, à l'heure actuelle, que par une modification de la porosité interne du matériau.
- Les mortiers carbonatés semblent ne pas être affectés après une irradiation de 257 kGy. L'irradiation gamma ne semble donc pas avoir d'effet sur la phase calcite.
- L'étude du comportement de la calcite pure sous rayonnement gamma démontre que cette phase ne subit aucun changement mécanique et physico-chimique à la suite d'une irradiation gamma confirmant les observations réalisées sur les mortiers carbonatés. Le sable composant le mortier étant du sable calcaire à 99,9 %, nous pouvons supposer que les rayonnements gamma ont principalement un effet sur la phase de pâte cimentaire.
- L'irradiation de mortiers secs non carbonatées à un débit de dose 10 fois plus faible sur une durée de 6 mois ne démontre aucun changement mécanique. Le débit de dose

semble donc jouer un rôle important sur la variation des propriétés mécaniques du mortier. En effet une irradiation sur une plus longue durée (1 an) montre des modifications des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires.

Au cours de cette étude il a donc été mis en avant un impact important des rayonnements gamma sur le comportement mécanique des matériaux cimentaires. La phase principalement affectée semble être la pâte cimentaire. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été sujets a publication dans des journaux [81][104].

Cette thèse est dédiée à la compréhension de l'effet des rayonnements gamma de faible débit de dose sur les matériaux cimentaires susceptibles d'être utilisés lors du stockage en profondeur de déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue. En effet, bien que le comportement du béton sous rayonnement soit étudié depuis longtemps, ce-dernier l'est principalement sous rayonnement neutronique ou gamma de très fort débit de dose. Les études concernant le comportement de matériaux cimentaires sous rayonnement gamma de faible débit de dose sont peu nombreuses. Dans ce but, de nombreux échantillons ont été irradiés, allant des phases pures majoritairement présentes dans la pâte cimentaire telles que les C-S-H et la portlandite vers des systèmes plus complexe tels que des mélanges C-S-H/ portlandite, pâte cimentaire et enfin mortier. Les irradiations ont été réalisées sur le site du cyclotron Arronax dans un irradiateur avec une source ¹³⁷Cs (661 keV, activité : 123,4 TBq). Chaque échantillon a été étudié à différentes échelles, une première macroscopique correspondant à la détermination des propriété mécaniques telle que la dureté ou encore les résistances en flexion/compression et une deuxième microscopique correspondant à l'évolution physico-chimique telle que la microstructure, la variation des chaines composant les C-S-H ou encore la production d'hydrogène suite à la radiolyse de l'eau. Cette étude multi échelle a nécessité la mise en place de protocoles spécifiques avec un dimensionnement et une formulation précise des matériaux permettant à la fois une mesure des propriétés mécaniques et une mesure des propriétés physico-chimiques.

Les résultats obtenus sont présentés en deux parties. La première concerne le comportement des phases pures C-S-H et portlandite ainsi que des mélanges C-S-H/porlandite sous rayonnement gamma. Nous avons ainsi pu montrer qu'à une échelle macroscopique les comportements des deux C-S-H sont identiques lors d'une irradiation avec la diminution du module de fluage et de leur dureté. Cependant, une différence est observée à une échelle microscopique. En effet, dans le cas d'un C/S de 1,2, une organisation à courte distance a lieu, principalement due à une variation de la longueur des chaines silicatées suite à un processus de polymérisation influençant peu la macrostructure du matériau. Dans le cas d'un C/S de 0,8, une augmentation du désordre à courte distance, par la diminution de la quantité des tétraèdres

Q₃ liant deux feuillets entre eux, a été observée, conduisant à une certaine amorphisation. Ceci a pour conséquence une diminution de la masse volumique au niveau des grains et une densification de l'échantillon dans sa masse. Cependant, quel que soit le rapport C/S et bien que les origines diffèrent, le résultat demeure identique pour les deux C/S à savoir une variation des propriétés mécaniques. Ce comportement n'est cependant vrai que pour les C-S-H. En effet, lors de l'irradiation de poudre de portlandite, un comportement inverse a été observé à travers une augmentation de sa dureté. Cette modification est concordante avec une modification de la porosité du matériau décalant la macroporosité vers de la microporosité après irradiation. De plus, le comportement des phases pures indépendantes est difficilement corrélable au comportement de ces mêmes phases en présence d'une autre. En effet, l'effet des rayonnements gamma semble être atténué lors de l'irradiation d'un mélange C-S-H/portlandite. Enfin, les rendements en hydrogène ont été déterminés pour chacun des matériaux. Des rendements identiques pour chacun des échantillons ont été déterminés, rendements en accord avec les résultats de la littérature. Ils montrent toutefois un écart avec ceux calculés pour les mortiers ou une eau de synthèse représentative de l'eau présente au sein du béton. Différentes hypothèses telles qu'un effet de catalyse de la production d'hydrogène par les minéraux ou le piégeage du gaz dans la porosité fermée ont été proposées pour expliquer ces différences mais des analyses complémentaires sont nécessaires pour les valider.

La deuxième partie de ce travail concerne le comportement de pâtes cimentaires et de mortiers sous rayonnement gamma de faible débit de dose. Pour cela trois types d'éprouvettes de mortiers (carbonaté, sec et humide) et deux de pâtes cimentaires (carbonaté et sec) de dimensions $4 \times 4 \times 16$ cm³ et une phase pure, la calcite, ont été étudiés. Ainsi, une diminution des résistances mécaniques a été mise en avant dans le cas des mortiers et pâtes cimentaires, excepté lors de la carbonatation de ces-derniers. De plus, cette diminution est plus importante lors d'un séchage complet des échantillons. La présence d'eau au sein du mortier semble limiter la détérioration des résistances mécaniques à la suite d'une irradiation. Cette variation semble être due à un effet des rayonnements au niveau de la pâte cimentaire. En effet, une variation de la porosité interne du matériau a été relevée et confirmée par indentation. De plus, l'étude menée sur la calcite montre que cette phase n'est que très peu affectée par les rayonnements. La pâte cimentaire est donc la phase à l'origine des changements observés. Enfin, une diminution du débit de dose lors de l'irradiation montre un changement du comportement des échantillons après irradiation. Une irradiation de 6 mois à un débit de dose

10 fois plus faible pour une dose cumulée identique, ne révèle aucune variation des résistances mécaniques. Lorsque cette irradiation est poussée à un an, une diminution de la résistance en compression est observée alors que, à l'inverse, la résistance en flexion augmente. Le débit de dose est donc un paramètre important influençant l'effet des rayonnement gamma sur les matériaux cimentaires.

En résumé, l'étude de matériaux cimentaires sous rayonnement gamma de faible débit de dose a permis de révéler un effet de ces derniers à une échelle microscopique donnant lieu à des changements macroscopiques Ces changements ont principalement lieu au sein de la pâte cimentaire. Cependant il est important de noter que les états étudiés sont des états fixes. En effet le béton de la structure des zones de stockage sera soumis à des contraintes simultanées telles que des contraintes mécaniques, la carbonatation, l'irradiation, l'humidité etc. Il serait donc nécessaire dans le futur de réitérer ces essais dans de telles conditions. De plus, la teneur en eau semble jouer un rôle important lors de l'irradiation des matériaux cimentaires. Cette observe ainsi que les changements concernant les liaisons Si-OH et le calcium présent entre les feuillets des C-S-H soulève donc la question d'éventuelles recombinaisons à la suite de la radiolyse des molécules d'eau interfolliaires pouvant ainsi directement impacter la tenue mécanique.

Les résultats obtenus mènent donc à une meilleure compréhension des phénomènes de dégradation des matériaux cimentaires par les rayonnements. Des études à plus long terme permettraient de mieux dimensionner les ouvrages sensibles et même estimer l'occurrence d'éventuels désordres tout au long de leur durée de vie

175

- [1] Andra, "Les déchets radioactifs," 2018. [Online]. Available: https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs.
- [2] Andra, "Projet Cigéo," p. 23, 2017.
- [3] Andra, "La localisation des installations de Cigéo," 2018. [Online]. Available: https://www.andra.fr/cigeo/les-installations-et-le-fonctionnement-du-centre/lesinstallations-et-leur-localisation.
- [4] Andra, "Evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation," 2005.
- [5] K. Cherkaoui, "Caractérisation de la microstructure et comportement à court et long terme d'un Béton de Poudre Réactive Extrudable," 2010.
- [6] CIM Béton, "Les constituants des bétons et des mortiers," in *Collection Technique CIMbéton*, vol. 1, 2005, p. 71.
- [7] TFB Bulletin, "Réactions alcali-granulats," in *Bulletin du ciment 68*, 2000, p. 12.
- [8] V. Villeneuve, "Détermination de l'endommagement du béton par méthode pétrographique quantitative," 2011.
- [9] E. Grimal, "Caractérisation des effets du gonflement provoqué par la réaction alcali-silice sur le comportement mécanique d'une structure en béton," 2007.
- [10] C. Pignat, "Simulation numérique de l'hydratation du silicate tricalcique, charactérisation de la structure poreuse et de la perméabilité," Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [11] K. L. Scrivener, "The development of microstructure during the hydration of portland cement," University of London, Imperial College of Science and Technologie, 1984.
- [12] A. Pertué, "Etude expérimentale du retrait endogène, du fluage propre et de la fissuration des matrices cimentaires aux jeune et très jeune âges," 2008.
- [13] E. M. Gartner, J. F. Young, D. A. Damidot, and I. Jawed, "Hydration of portland cement," in Structure and Performance of Cements, Second Edition, Spon press., London, 2002, pp. 57– 112.
- [14] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*. 1997.
- [15] F. . Locher, "Die Festigkeit des Zements," *Beton*, vol. 7, pp. 247–249, 1976.
- [16] D. C. MacLaren and M. A. White, "Cement: Its Chemistry and Properties," J. Chem. Educ., vol. 80, no. 6, p. 623, 2003.
- [17] M. Pigeon, "Composition et hydratation du ciment portland," in *Progrès dans le domaine du béton*, 1981, pp. 36–72.
- [18] L. Raki, J. Beaudoin, R. Alizadeh, J. Makar, and T. Sato, "Cement and concrete nanoscience and nanotechnology," *Materials (Basel).*, vol. 3, no. 2, pp. 918–942, 2010.
- [19] S. Grangeon, F. Claret, C. Roosz, T. Sato, S. Gaboreau, and Y. Linard, "Structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates: Insights from X-ray diffraction, synchrotron X-ray absorption and nuclear magnetic resonance," J. Appl. Crystallogr., vol. 49, pp. 771–783, 2016.
- [20] M. Vandamme, F. J. Ulm, and P. Fonollosa, "Nanogranular packing of C-S-H at substochiometric conditions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 14–26, 2010.
- [21] E. M. Gartner, K. E. Kurtis, and P. J. M. Monteiro, "Proposed mechanism of C-S-H growth tested by soft X-ray microscopy," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 5, pp. 817–822, 2000.
- [22] X. Cong and R. J. Kirkpatrick, "29Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate," *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 3, no. 3–4, pp. 144–156, 1996.
- [23] L. B. Skinner, S. R. Chae, C. J. Benmore, H. R. Wenk, and P. J. M. Monteiro, "Nanostructure of calcium silicate hydrates in cements," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 19, pp. 1–4, 2010.
- [24] C. S. Walker, D. Savage, M. Tyrer, and K. V. Ragnarsdottir, "Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 502–511, 2007.
- [25] J. Minet, "Synthèse et Caractérisation de Silicates de Calcium Hydratés Hybrides," 2003.
- [26] I. G. Richardson, "The calcium silicate hydrates," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 137–158, 2008.
- [27] M. W. Grutzeck, "A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H)," *Mater. Res. Innov.*, vol. 3, no. 3, pp. 160–170, 1999.
- [28] B. Lothenbach and A. Nonat, "Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition," *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 57–70, 2015.
- [29] J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. W. Taylor, and H. M. Jennings, "Solubility and structure of calcium silicate hydrate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1499–1519, 2004.
- [30] R. Alizadeh, J. J. Beaudoin, and L. Raki, "Mechanical properties of calcium silicate hydrates," *Mater. Struct.*, vol. 44, no. 1, pp. 13–28, 2011.
- [31] H. F. W. TAYLOR, "Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel," J. Am. Ceram. Soc., vol. 69, no. 6, pp. 464–467, 1986.
- [32] I. G. Richardson and G. W. Groves, "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (CSH) gel in hardened tricalcium silicate pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, no. 6, pp. 1001–1010, 1992.
- [33] S. Papatzani, K. Paine, and J. Calabria-Holley, "A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates," *Constr. Build. Mater.*, vol. 74, pp. 219–234, 2015.
- [34] E. Tajuelo Rodriguez, I. G. Richardson, L. Black, E. Boehm-Courjault, A. Nonat, and J. Skibsted, "Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C 3 S)," Adv. Appl. Ceram., vol. 114, no. 7, pp. 362–371, 2015.
- [35] M. Daugaard Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field 27Al and 29Si MAS NMR investigation," *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 7, pp. 2280–2287, 2003.
- [36] H. VIALLIS-TERRISSE, "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés , principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.," 2000.

- [37] I. G. Richardson, "The nature of C-S-H in hardened cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1131–1147, 1999.
- [38] A. J. Allen and J. J. Thomas, "Analysis of C-S-H gel and cement paste by small-angle neutron scattering," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 3, pp. 319–324, 2007.
- [39] M. G. Auclair, "Détermination des rendements radiolytiques primaires alpha en milieu alcalin," 2001.
- [40] N. BUR, "Étude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable," 2012.
- [41] P. K. Mehta and P. J. Monteiro, *Concrete : Microstructure, properties, and materials*. 2005.
- [42] L. Zingg, "Influence de la porosité et du degré d'humidité interne sur le comportement triaxial du béton," 2013.
- [43] T. C. Powers and T. L. Brownyard, *Studies of the physical properties of hardened portland cement paste*, Laboratory. Chicago, 1947.
- [44] I. Odler and M. Robler, "Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes I, effect of porosity," *Cem. Concr. Res.*, vol. 15, pp. 320–330, 1985.
- [45] R. F. Feldman and P. J. Sereda, "A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties," *Matériaux Constr.*, vol. 1, no. 6, pp. 509– 520, 1968.
- [46] B. G. Ershov and A. V. Gordeev, "A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H2, H2O2 and O2," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 77, pp. 928–935, 2008.
- [47] S. Le Caër, "Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H2 Production under Ionizing Radiation," *Water*, vol. 3, no. 4, pp. 235–253, 2011.
- [48] V. Trupin-Wasselin, "Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du transfert d'énergie linéique sur la radiolyse de l'eau.," Université Paris XI Orsay, 2000.
- [49] S. Talukdar, N. Banthia, and J. R. Grace, "Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change - Part 1: Experimental results and model development," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 8, pp. 924–930, 2012.
- [50] M. Thiéry, "Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires –
 Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microsctructurales et hydriques,"
 2005.
- [51] N. Roussel, "Carbonatation des béton et piégeage du CO2," Solution béton, pp. 1–8, 2013.
- [52] F. P. Glasser and T. Matschei, "Interactions Between Portland Cement and Carbon Dioxide," in *12th International Congress on the Chemistry of Cements*, 2007.
- [53] H. Ranaivomanana, "Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation," Université Toulouse III Paul Sabatier, 2010.
- [54] S. E. Pihlajavaara, "Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste," *Matériaux Constr.*, 1968.
- [55] Yves F. Houst and Folker H. Wittmann, "Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, pp. 1923–1930, 2002.

- [56] A. M. Dunster, "An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation," *Adv. Cem. Res.*, vol. 2, no. 7, pp. 99–106, 1989.
- [57] G. W. Groves, D. I. Rodway, and I. G. Richardson, "The carbonation of hardened cement pastes," *Adv. Cem. Res.*, vol. 11, pp. 117–125, 1990.
- [58] K. Kobayashi, K. Suzuki, and Y. Uno, "Carbonation of concrete structures and decomposition of CSH," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, pp. 55–61, 1994.
- [59] H. Hilsdorf, J. Kropp, and H. Koch, "The Effects of Nuclear Radiation on Materials Properties of Concrete," *ACI SP 55*, pp. 223–251, 1978.
- [60] Y. Le Pape, "Structural effects of radiation-induced volumetric expansion on unreinforced concrete biological shields," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 295, pp. 534–548, 2015.
- [61] O. Kontani, Y. Ichikawa, A. Ishizawa, M. Takizawa, and O. Sato, "Irradiation Effects on Concrete Structure," *Int. Symp. Ageing Manag. Maint. Nucl. Power Plants*, no. August, pp. 173–182, 2010.
- [62] O. Kontani, S. Sawada, M. Takizawa, and O. Sato, "Evaluation of irradiation effects on concrete structure - Gamma-ray irradiation tests on cement paste," *Proc. ASME 2013 Power Conf.*, pp. 1–8, 2013.
- [63] K. G. Field, I. Remec, and Y. Le Pape, "Radiation effects in concrete for nuclear power plants -Part I: Quantification of radiation exposure and radiation effects," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 282, pp. 126–143, 2015.
- [64] P. Soo and L. M. Milian, "The effect of gamma radiation on the strength of Portland cement mortars," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, pp. 1345–1348, 2001.
- [65] F. Vodák, K. Trtík, V. Sopko, O. Kapičková, and P. Demo, "Effect of γ-irradiation on strength of concrete for nuclear-safety structures," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, pp. 1447–1451, 2005.
- [66] I. Maruyama, O. Kontani, A. Ishizawa, M. Takizawa, and O. Sato, "Development of System for Evaluating Concrete Strength Deterioration Due to Radiation and Resultant Heat," *Nonmetallic Mater. Ageing Manag.*, no. May 2012, pp. 3–6, 2016.
- [67] A. Giorla, M. Vaitova, Y. Le Pape, and P. Stemberk, "Meso-scale modeling of irradiated concrete in test reactor," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 295, pp. 59–73, 2015.
- [68] T. M. Rosseel, K. G. Field, Y. Le Pape, D. J. Nauss, I. Remec, and J. T. Busby, "Dommages d'irradiation dans les cavités en béton des réacteurs aux Etats-Unis," *Rev. Générale Nucléaire*, vol. 1, pp. 21–27, 2015.
- Y. Le Pape, K. G. Field, and I. Remec, "Radiation effects in concrete for nuclear power plants, Part II: Perspective from micromechanical modeling," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 282, pp. 144–157, 2015.
- [70] P. Bouniol, "Water radiolysis in cement-based materials," in *Radiation chemistry: from basics* to applications in materials and life sciences, 2008, pp. 117–129.
- [71] B. Tilquin, *Actions Biologique et Chimique des Rayonnements Ionisants*, Frison-Roc. Paris, 2002.
- [72] V. S. Ramachandran, R. F. Feldman, and J. J. Beaudoin, *Concrete Science : Treatise on Current Research*. London: Heydon & Son Ltd., 1981.
- [73] R. F. Feldman, "Factors affecting young's modulus Porosity relation of hydrated portland

cement compacts," Cem. Concr. Res., vol. 2, pp. 375–386, 1972.

- [74] N. M. A. Krishnan, B. Wang, G. Sant, J. C. Phillips, and M. Bauchy, "Revealing the Effect of Irradiation on Cement Hydrates: Evidence of a Topological Self-Organization," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 37, pp. 32377–32385, 2017.
- [75] P. Bouniol and E. Bjergbakke, "A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium," *J. Nucl. Mater.*, vol. 372, pp. 1–15, 2008.
- [76] P. Bouniol and S. Lapuerta-Cochet, "The solubility constant of calcium peroxide octahydrate in relation to temperature; Its influence on radiolysis in cement-based materials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 420, no. 1–3, pp. 16–22, 2012.
- [77] I. Maruyama *et al.*, "Impact of gamma-ray irradiation on hardened white Portland cement pastes exposed to atmosphere," *Cem. Concr. Res.*, vol. 108, no. March, pp. 59–71, 2018.
- [78] A. N. M. Bagyo et al., Radiation Induced Degradation of Organic Pollutants in Waters and Wastewaters, vol. Final repo. 1995.
- [79] AFNOR, "Essai pour béton durci Essai de carbonatation accélérée Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté," vol. XP P18-458, 2008.
- [80] M. Fridrichová, K. Dvořák, D. Gazdič, J. Mokrá, and K. Kulísek, "Thermodynamic Stability of Ettringite Formed by Hydration of Ye'elimite Clinker," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2016, 2016.
- [81] B. Hilloulin, M. Robira, and A. Loukili, "Coupling statistical indentation and microscopy to reduce uncertainties identifying phases mechanical properties: application on γ-irradiated mortars," Submitted.
- [82] AFNOR, "Béton Essai pour béton durci Essai de porosité et de masse Volumique," vol. NF P18-459, 2010.
- [83] R. A. Cook and K. C. Hover, "Mercury porosimetry of hardened cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 933–943, 1999.
- [84] H. Fricke and E. J. Hart, *Chemical Dosimetry, Radiation Dosimetry*. New York, 1966.
- [85] A. F. Bielajew, Fundamentals of the Monte Carlo method for neutral and charged particle transport, The University of Michigan. 2001.
- [86] J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, H. J. Hubblell, and M. S. Seltzer, "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients," 1996.
- [87] H. Ye, "Creep Mechanisms of Calcium–Silicate–Hydrate: An Overview of Recent Advances and Challenges," *Int. J. Concr. Struct. Mater.*, vol. 9, no. 4, pp. 453–462, 2015.
- [88] L. Acher, "Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs To cite this version : Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs," 2018.
- [89] P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P. F. McMillan, and X. Cong, "Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy," J. Am. Ceram. Soc., vol. 82, no. 3, pp. 742–748, 1999.
- [90] R. J. Kirkpartick, J. L. Yarger, P. F. McMillan, P. Yu, and X. Cong, "Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite," *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 5, no. 3–4, pp. 93–99, 1997.
- [91] A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, and P. Colombet, *29Si NMR Study of Chemical Shift Tensor Anisotropy of Tricalcium Silicate*. 1998.

- [92] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by27Al and29Si MAS NMR spectroscopy," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 857–868, 2004.
- [93] K. Ferrand, "Effet de la diffusion d'eau et de la radiolyse alpha et gamma sur la corrosion des verres type SON 68 en solutions aqueuses riches en silicium," 2004.
- [94] G. Geng, R. J. Myers, M. J. A. Qomi, and P. J. M. Monteiro, "Densification of the interlayer spacing governs the nanomechanical properties of calcium-silicate-hydrate," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 10986, 2017.
- [95] I. Androniuk, "Effects of cement organic additives on the adsorption of uranyl ions on calcium silicate hydrate phases : experimental determination and computational molecular modelling," 2017.
- [96] T. F. Sevelsted and J. Skibsted, "Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by13C,27Al and29Si MAS NMR spectroscopy," *Cem. Concr. Res.*, vol. 71, pp. 56–65, 2015.
- [97] H. Zanni, R. Rassem-Bertolo, S. Masse, L. Fernandez, P. Nieto, and B. Bresson, "A spectroscopic NMR investigation of the calcium silicate hydrates present in cement and concrete," *Magn. Reson. Imaging*, vol. 14, no. 7–8, pp. 827–831, 1996.
- [98] J. A. LaVerne and L. Tandon, "H2 and Cl2 production in the radiolysis of calcium and magnesium chlorides and hydroxides," J. Phys. Chem. A, vol. 109, no. 12, pp. 2861–2865, 2005.
- [99] N. Mobasher, S. A. Bernal, H. Kinoshita, C. A. Sharrad, and J. L. Provis, "Gamma irradiation resistance of an early age slag-blended cement matrix for nuclear waste encapsulation," J. Mater. Res., vol. 30, no. 9, pp. 1563–1571, 2015.
- [100] E. P. Kearsley and P. J. Wainwright, "The effect of porosity on the strength of foamed concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, pp. 233–239, 2002.
- [101] X. Chen, S. Wu, and J. Zhou, "Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, pp. 869–874, 2013.
- [102] D. P. H. Hasselman, "Relation Between Effects of Porosity on Strength and on Young's Modulus of Elasticity of Polycrystalline Materials," J. Am. Ceram. Soc., vol. 46, pp. 564–565, 1963.
- [103] S. Le Caër *et al.*, "Production of H2 by water radiolysis in cement paste under electron irradiation: A joint experimental and theoretical study," *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, pp. 110– 118, 2017.
- [104] M. Robira, B. Hilloulin, A. Loukili, G. Potin, X. Bourbon, and A. Abdelouas, "Multi-scale investigation of the effect of 🛛 irradiations on the mechanical properties of cementitious materials."
- [105] S. Ramtani, "Contribution à la modélisation du comportement multiaxial du béton endommage avec description du caractère unilatéral," Université Pierre et Mary Curie Paris 6, 1990.
- [106] M. Terrien, "Emission acoustique et comportement mécanique post-critique d'un béton sollicité en traction," *Bull. liaison des Lab. des Ponts Chaussées*, vol. 105, pp. 65–72, 1980.
- [107] IRSN, "La radioactivité et ses effetx, les différents rayonnements ionisants : alpha, beta, gamma...," 2018. .

1. COMPORTEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

1.1. Compression simple

Le comportement en compression uniaxiale (ou compression simple) du béton est le cas le plus étudié car le plus simple à mettre en œuvre. La résistance en compression représente ainsi la caractéristique de référence du matériau.

Le comportement du béton sous compression uniaxiale est résumé sur la Figure A-1. Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en compression par Ramtani [105].. Les essais cycliques de charge décharge permettent d'obtenir différents renseignements comme la variation du coefficient de Poisson ou celle du module d'Young. On peut ainsi y observer trois phases principales : la première correspond à une phase dite quasi élastique observable de 0 % à environ 50 % de la contrainte au pic. Lors de cette phase une linéarité de la réponse apparait permettant d'obtenir le module d'Young initial E₀ et le module de Poisson. A la fin de cette phase des micros fissures se créent aux interfaces pâte/granulats et se propagent de façon préférentielle parallèlement à la direction du chargement, sans toutefois avoir d'effet notable sur le comportement mécanique. S'ensuit une phase de dégradation quasi isotrope jusqu'à 80 % de la contrainte au pic donnant lieu à une diminution de E et une augmentation du coefficient de poisson. A ce stade-là, la déformation de l'échantillon est irréversible. Enfin, vient la phase de dégradation anisotrope à partir de 80 % de la contrainte au pic accentuant la décroissance de E et l'augmentation du module de Poisson. Il s'agit d'une phase durant laquelle des macros fissures sont présentes de manière importante et pour laquelle le matériau ne répond plus de manière homogène.



Figure A-1. Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en compression par Ramtani [105].

1.2. Traction simple

Il existe trois types principaux d'essais pour déterminer la résistance en traction d'un matériau cimentaire, l'essai de flexion trois points, l'essai de fendage et l'essai de traction directe (plus difficile à mettre en œuvre). Dans le cadre de cette thèse, seul l'essai de flexion trois points a été utilisé et sera détaillé plus tard.

De manière générale, pour chaque essai, la réponse est semblable à celle donnée par la **Figure A-2**.



Figure A-2. Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en traction par Terrien [106].

De même que lors d'un essai de compression trois phases peuvent être observées. Dans un premier temps, jusqu'à 50 % à 60 % de la contrainte le matériau montre un comportement

quasi-élastique linéaire. Au-delà de 60 % la déformation devient irréversible et un comportement non linéaire apparait. Des micros fissures apparaissent alors et se propagent à travers la matière perpendiculairement à la direction de charge. Ces micros fissures finissent par se rejoindre pour donner naissance à des macros fissures. Enfin, la présence de grains reliant les fissures donne lieu à un comportement non linéaire adoucissant.

2. LE STOCKAGE DES COLIS DE DECHETS RADIOACTIFS

Le complexe Cigéo est un site industriel dont le but est d'accueillir les déchets de moyenne et haute activité à vie longue issus du recyclage des combustibles irradiés à l'usine de La Hague (Manche). Cette thèse s'inscrit dans les études concernant le stockage des déchets de moyenne activité. Ces déchets se présentent sous la forme de colis primaires en béton ou métal eux même englobés dans un surconteneur en béton (**Figure A-3**).





Comme décrit précédemment la plupart des rayonnements émis par les déchets sont arrêtés par ces différentes barrières de protection. Cependant bien que fortement atténués (1 mètre de béton atténue plus de 95 % des rayonnements γ) une partie de ces rayonnements traverse le conteneur en béton et interagit donc avec la matière composant la structure des alvéoles (débit de dose de l'ordre de 1 Gy/h au niveau des ouvrages). Il est donc important de comprendre l'impact de ces rayonnements sur le béton de la structure du complexe. Les différents types de rayonnements

Le terme rayonnement regroupe un certain nombre d'éléments (**Figure A-4**) dont les principaux sont:

- Les noyaux d'hélium ou rayonnements α : un noyau atomique instable émet une particule lourde chargée positivement constituée de deux protons et de deux neutrons (noyau d'hélium 4). Le pouvoir de pénétration des α est faible, en effet une simple feuille de papier ou quelques centimètres d'air suffit à les stopper entièrement. Leur énergie est donc entièrement déposée sur ces quelques centimètres donnant un dépôt d'énergie par unité de longueur très important.
- Les électrons ou rayonnements β : un noyau atomique instable émet une particule légère et chargée. Le pouvoir de pénétration des rayonnements β est légèrement plus important que celui des α. En effet, quelques millimètres d'aluminium ou quelques mètres d'air sont nécessaires pour les atténuer. Ce rayonnement interagit avec la matière en provoquant des excitations et des ionisations par diffusion.
- Les rayonnements neutroniques : ces rayonnements sont surtout présents dans les réacteurs nucléaires. Ils sont émis, par exemple, lors de la fission d'atomes d'uranium 235. Ils sont indirectement ionisants, leur interaction avec la matière produisant ainsi d'autres rayonnements (α, γ, etc...).
- Les rayonnements électromagnétiques ou rayonnements γ : un noyau se trouvant dans un état énergétique instable émet un photon très énergétique. En général, ce rayonnement suit une désintégration alpha ou béta, il s'agit donc d'un rayonnement très présent. De plus, contrairement aux précédents, il s'agit là d'un rayonnement de forte énergie qui nécessite plusieurs centimètres de plomb ou plusieurs mètres de béton pour être atténué. Ce rayonnement interagit dans la matière suivant trois phénomènes : l'effet photoélectrique, la création de paires et l'effet Compton.



Figure A-4. Représentation schématique de la pénétration des différents rayonnements (IRSN) [107].

4. RESULTATS COMPLEMENTAIRES OBTENUS LORS DE L'IRRADIATION DE MORTIERS

4.1. Essais de flexion trois points réalisés sur les différentes séries de mortier



Figure A-5. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier sec non irradié (trait plein) et irradié à 8,5 kGy pour une dose totale de 257 kGy (pointillé).



Figure A-6. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier humide non irradié (trait plein) et irradié à 8,5 kGy pour une dose totale de 257 kGy (pointillé).



Figure A-7. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier carbonaté non irradié (trait plein) et irradié à 8,5 kGy pour une dose totale de 257 kGy (pointillé).



Figure A-8. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier sec non irradié (trait plein) et irradié à 0,7 kGy pour une dose totale de 192 kGy (pointillé).



Figure A-9. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier sec non irradié (trait plein) et irradié à 0,7 kGy pour une dose totale de 323 kGy (pointillé).



Figure A-10. Courbes obtenues lors de la flexion d'éprouvettes de mortier sec carbonaté non irradié (trait plein) et irradié à 0,7 kGy pour une dose totale de 323 kGy (pointillé).



4.2. Analyses ATR réalisées sur les différentes séries de mortier

Figure A-11. Spectres ATR obtenus pour les différentes séries de mortier. Mortier humide a), mortier carbonaté b) et mortier sec c) avec les mortiers non irradiés (trait plein) et irradiés (pointillé).



4.3. Analyses ATG réalisées sur les différents C-S-H

Figure A-12. Analyses ATG réalisées sur un C-S-H de C/S 0,8 non irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe bleue).



Figure A-13. Analyses ATG réalisées sur un C-S-H de C/S 0,8 irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).



Figure A-14. Analyses ATG réalisées sur un C-S-H de C/S 1,2 non irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).



Figure A-15. Analyses ATG réalisées sur un C-S-H de C/S 1,2 irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).



Figure A-16. Analyses ATG réalisées sur un mélange C-S-H de C/S 0,8 et de portlandite non irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).



Figure A-17. Analyses ATG réalisées sur un mélange C-S-H de C/S 0,8 et de portlandite irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).



Figure A-18. Analyses ATG réalisées sur un mélange C-S-H de C/S 1,2 et de portlandite non irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).



Figure A-19. Analyses ATG réalisées sur un mélange C-S-H de C/S 1,2 et de portlandite irradié (TG : courbe verte, DTG : courbe rouge).



Titre : Propriétés physico-chimiques et comportement différé des matériaux cimentaires sous irradiation gamma

Mots clés : mortier, irradiation, propriétés mécaniques, gamma, C-S-H, CIGEO

Résumé : Le projet du Centre Industriel de stockage Géologique ou CIEGO porté par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) permettra de stocker les déchets de moyenne activité à vie longue et haute activité à 500 mètres de profondeur dans des galeries en bétons construites dans une couche d'argilite. L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les effets des rayonnements gamma de faible débit de dose sur le physico-chimique comportement et hydrothermo-mécanique du béton. Des expériences à différentes échelles ont donc été réalisées au cours de cette thèse. Des mortiers et des pâtes de ciment ont été irradiés dans un irradiateur gamma (E = 0,667 MeV, LET = 0,23 keV. μ m⁻¹) sur le site du cyclotron Arronax (Saint-Herblain,

France). La variation des résistances en flexion et en compression a été déterminée pour différents types de matériaux (mortier humide, sec et carbonaté et pâte cimentaire sèche et carbonatée) montrant une importante diminution des propriétés mécaniques. Ces variations ont été expliquées par des études physico-chimiques de sillicates de calcium hydratés (C-S-H), phase prédominante du béton. montrant une modification sous ravonnement gamma. Les résultats microscopiques et macroscopiques ont ainsi été comparés afin de comprendre l'évolution d'un matéraiu cimentaire sous rayonnement gamma de faible débit de dose.

Title : Effects of gamma radiations on physico-chemicals properties and mechanical behavior of cementitious materials

Keywords: mortar, irradiation, mechanical properties, gamma, C-S-H, CIGEO

Abstract: The project of Centre Industriel de stockage Géologique or CIGEO supported by Andra (French Agency for Radioactive Waste Management) will allow storing intermediatelevel and high-level wastes 500 meters deep in concrete galleries built in an impermeable argillaceous rock. The main objective of this study is to understand the effects of lower dose rate external gamma irradiations on the physical-chemical and hydro-thermo-mechanical behavior of concrete which could be used in the CIGEO structures and elements. A multiscale and multi-physics experimental protocol has been established during this PhD work. Mortar and cement paste specimens have been irradiated in a gamma irradiator (E = 0.667 MeV, LET = 0.23 keV. μ m⁻¹) and subsequently subjected to bending and compressive

mechanical stress tests. These irradiations have been performed at the ARRONAX cyclotron facility (Saint-Herblain, France). The variations of compressive and bending strength after irradiation have been measured for different materials (humid. dried and carbonated mortar and cement pastes) showing a high decrease of mechanicals properties. Mechanical variations have been explained by the study of physical-chemical evolution of calcium silicate hydrates (C-S-H), the major phase composing the concrete which can be modified under gamma radiation. Microscopic and macroscopic results were successfully compared to explain the evolution of the cementitious materials under low dose rate of gamma radiation.