HAL
open science

Etude de la lixiviation de l'aluminium de matériaux cimentaires à base de CEM III utilisés dans les canalisations d'eau potable : approche expérimentale et numérique

Mathilde Berthomier

To cite this version:

Mathilde Berthomier. Etude de la lixiviation de l'aluminium de matériaux cimentaires à base de CEM III utilisés dans les canalisations d'eau potable : approche expérimentale et numérique. Génie mécanique [physics.class-ph]. INSA de Toulouse, 2019. Français. NNT : 2019ISAT0032 . tel-02880152

HAL Id: tel-02880152

https://theses.hal.science/tel-02880152v1

Submitted on 24 Jun 2020

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.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Présentée et soutenue par

Mathilde BERTHOMIER

Le 25 juin 2019

Etude de la lixiviation de l'aluminium de matériaux cimentaires à base de CEM III utilisés dans les canalisations d'eau potable : approche expérimentale et numérique

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie civil**

Unité de recherche :
LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse

Thèse dirigée par
Alexandra BERTRON et Christine LORS

Jury
M. Laurent DE WINDT, Rapporteur
Mme Céline CAU-DIT-COUMES, Rapporteure
M. Patrick LE BESCOP, Examinateur
M. Gwenn LE SAOUT, Examinateur
M. Thomas DE LARRARD, Encadrant
Mme Alexandra BERTRON, Directrice de thèse
Mme Christine LORS, Directrice de thèse

RESUME

Une consommation importante d'aluminium peut être dangereuse pour l'Homme. C'est pourquoi l'Union Européenne (UE, 98/83/CE) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommandent une concentration inférieure à 200 µg/L dans l'eau potable pour cet élément. Certaines canalisations utilisées pour le transport de l'eau potable sont composées d'un tuyau en fonte revêtu intérieurement de mortier cimentaire à base de CEM III. Le flux d'eau dans le tuyau entraîne une lixiviation pouvant conduire au relargage dans l'eau potable d'éléments cimentaires, dont l'aluminium. L'incorporation de laitier dans le ciment du revêtement favorise la durabilité du matériau vis-à-vis de la lixiviation mais augmente la teneur en aluminium de la pâte de ciment.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la lixiviation de l'aluminium provenant des matrices cimentaires CEM III et leurs évolutions, afin de prévoir la lixiviation à long terme de cet élément. Ce travail a combiné études expérimentales et modélisations thermodynamique et cinétique (logiciels PhreeqC et Sumo). L'étude visait, dans un premier temps, à quantifier le relargage de l'aluminium par des pâtes de CEM III et à évaluer le mécanisme de lixiviation de cet élément. Dans cette perspective, des tests de lixiviation semi-dynamique à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée à pH 7 ont été menés sur des pâtes de ciment CEM III, broyées et monolithiques, ainsi que sur des matériaux réels (échantillons de canalisation) caractérisés par une structure particulière suite à leur mise en œuvre par centrifugation. Ces essais ont permis de déterminer d'une part l'importance du laitier lors de la lixiviation à long terme de la pâte de CEM III et d'autre part que le mécanisme de lixiviation de l'aluminium dépend de la solution de lixiviation utilisée. Les résultats obtenus ont également montré l'influence de la microstructure des matériaux réels sur la lixiviation du matériau. Lors de ces essais de lixiviation, les concentrations en aluminium obtenues ont été, en grande majorité, inférieures à celle recommandée par l'UE et l'OMS. Les travaux menés en modélisation, dans un second temps, ont porté sur la mise en place d'une base de données adaptée au matériau puis sur la modélisation des essais de lixiviation. Ces derniers ont permis de mieux comprendre l'assemblage minéralogique des phases cimentaires et de suivre leurs dissolutions et précipitations au cours de la lixiviation et du temps.

Mots-clés : lixiviation, pâte CEM III, aluminium, laitier, modélisation.

ABSTRACT

High concentration of aluminum in drinking water could be hazardous for human health. This element is limited at 200 µg/L in tap water by the European Union (EU, 98/83/CE) and by the World Health Organization (WHO). Some pipes used for the drinking water distribution consist of ductile cast iron tube coated with cementitious lining made of CEM III cement mortar. The flow of water in the pipe causes leaching that can lead to the release into the drinking water of cementitious elements, including aluminum. The incorporation of blast furnace slag in this cement promotes the durability of the material with for the leaching but it also increases the aluminum content of the cement paste.

The aim of this thesis is to study the leaching of aluminum from CEM III cementitious matrices and to study their evolution, in order to predict, the long-term leaching of this element. This work combined experimental study and thermodynamic and kinetic modeling (PhreeqC and Sumo software). At first, this work aimed to quantify the release of aluminum by CEM III cement paste and to evaluate the leaching mechanism of this element. For this purpose, semi-dynamic leaching tests were carried out with demineralized water and mineralized water with a pH of 7. These tests were done on crushed and monolithic CEM III cement pastes and on real materials (sample of pipe lining) which have a particular structure obtained by centrifugation. They showed the importance of blast furnace slag during the long term leaching of the CEM III and that the aluminum leaching mechanism depends on the leaching solution used. The results obtained also showed the influence of the microstructure of real materials on the leaching of the material. In these leaching tests, the aluminum concentrations obtained are, mostly, lower than those recommended by the EU and the WHO. Secondly, the modeling work focused on the creation of a database adapted to the material then on the modeling of leaching test. They provided a better understanding of the mineralogical assemblage of cementitious phases and permitted to follow their dissolution and their precipitation during leaching and overtime

Key-words: leaching, CEM III paste, aluminum, blast furnace slag, modeling

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés de novembre 2015 à juin 2019 au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse (LMDC) et du Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation (CERI) Matériaux et procédés de l'IMT Lille Douai. Je remercie Alain Sellier, directeur du LMDC, et Arnaud Gauthier et Alain Schmitt, directeurs du CERI, de m'avoir m'accueillie au sein de leurs laboratoires respectifs.

A l'issue de ces travaux, je tiens à remercier sincèrement les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail. Merci à Céline Cau-dit-Coumes et Laurent de Windt, rapporteurs de cette thèse, et à Patrick Le Bescop et Gwenn Le Saout, examinateurs, pour leurs questions et remarques pertinentes, que ce soit à l'écrit ou lors des discussions.

Je remercie mes deux directrices de thèse Alexandra Bertron et Christine Lors pour leur encadrement au cours de cette thèse. Merci à toutes les deux de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles et de m'avoir accueillie chaleureusement dans chaque laboratoire. Alexandra, merci pour tes observations pertinentes qui ont permis à ce travail d'être ce qu'il est aujourd'hui et pour tes encouragements. Christine, merci pour ton soutien, ton empathie et tes conseils, qui m'ont aidée dans les étapes délicates de la thèse.

Je remercie également Denis Damidot et Thomas De Larrard, mes encadrants modélisation, grâce à qui la modélisation de cette thèse, un peu redoutée au début, fut un véritable plaisir. Merci Denis pour ces longues conversations très enrichissantes autour de PhreeqC et des phases minérales. Merci Thomas pour ton accompagnement sur Sumo et ta disponibilité sans faille au cours de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Hélène Hauduc, pour son aide et sa disponibilité concernant la simulation sur Sumo. Merci également à Mathieu Peyre-Lavigne pour ses conseils sur la modélisation de la lixiviation.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration CIFRE avec Saint Gobain Recherche et Saint Gobain PAM. Ce partenariat a été extrêmement enrichissant pour moi. Je tiens à remercier particulièrement Cyril Guérandel qui m'a encadrée pendant ces travaux (et bien avant en stage). Je remercie également Anaïs Gazeau, présente au début de ce projet, Adrien Robin et Joël François-Brazier. Merci à eux pour ces échanges pertinents et leur disponibilité. Merci également à Nelly Brielles, Angélique Vichot, François Creuzet, Arnaud Marchal et Jean-Sébastien David pour leur suivi dans ce projet.

L'ensemble de ces travaux ont été réalisés grâce à l'aide de nombreuses personnes. Parmi elles, je souhaite remercier, au LMDC, Maud Schiettekatte et Vanessa Mazars, pour leur aide au sein du service

chimie-microstructure et ces longues heures passées à apprivoiser le titrimètre, Guillaume Lambare pour son aide en DRX et David Guillouset pour l'aide qu'il m'a apportée au service physique.

Je remercie, au CERI, Johanna Caboche et Dominique Dubois pour m'avoir aidée à réaliser les analyses ICP, Damien Betrancourt pour l'ensemble des analyses réalisées et les heures passées au MEB et Guillaume Potier pour les différentes analyses réalisées. Merci à Ghislain Louis, Vincent Thiery et Grégory Tricot pour leur aide et leurs conseils.

Je tiens par ailleurs à exprimer ma gratitude aux personnels administratifs qui m'ont accompagnée et aidée au cours de cette thèse. Merci Ghislaine, Fabienne, Céline, Fatima et Jacqueline.

J'ai rencontré au cours de ces travaux de nombreux doctorants, post-doc, ATER, stagiaires. Ces rencontres m'ont apporté beaucoup, j'ai eu la chance d'être extrêmement bien entourée et je les en remercie !

Je tiens à remercier chaleureusement mes collègues de bureau que ce soit au LMDC ou au CERI, partager leurs bureaux, les discussions et les pauses thé/café a été un véritable plaisir. Merci, au LMDC, à Billy, Célestine, Mohamed, et Nadège et, au CERI, merci à Tristan, Antoine, Adèle, Marion, et Estelle.

Merci également à Raphaëlle, Célestine, Marlène, Isabelle et Marie qui, au cours de cette thèse, sont devenues de véritables amies.

Je souhaite également remercier, au LMDC, Rudy, Aurélie, Sophie, Julie, Célimène, Nuraziz, mes premières rencontres de thèse avec qui j'ai passé de magnifiques moments à Toulouse. Merci également à Laurent, Maïa, Alexandre, Yvan, Marina, Lucie, Simon, Cédric, Agathe, Céline, Ludovic, Thomas, Raphaël, Bernard, Moustapha, Laura, Louisa, Kouka pour ces repas partagés et pour nos discussions plus ou moins scientifiques.

Un très grand merci aux doctorants, post-doc et apprentis du CERI : Ivan, Thomas, Adrian, Reine, Noura, Joëlle, Eliane, Philippe, Karim, Lorène, Justine, Adoum, Salma, Vincent, Julie. Ils ont rendu mes séjours dans le Nord beaucoup plus chaleureux.

Merci à eux pour tous ces moments passés ensemble que ce soit au sein des laboratoires ou à l'extérieur. J'ai la chance de compter parmi eux des amis.

Je tiens à remercier mes amis de plus longues dates que j'ai pu rencontrer au lycée, en prépa, ou en école. Nous nous sommes vus assez peu au cours de ces trois ans mais les moments passés ensemble, vos paroles et votre écoute furent une véritable bouffée d'air frais !

Un très grand merci à mes parents, Marise et Didier, et ma sœur, Léa, pour leur soutien indéfectible au cours de toutes ces années. Merci de m'avoir accompagnée jusque-là ! Je remercie également

l'ensemble de ma famille pour tous ces moments passés à vos côtés. Mes derniers remerciements vont à Tristan, merci de m'avoir soutenue, accompagnée et rassurée pendant cette thèse et de continuer à le faire.

Merci à vous tous.

TABLE DES MATIERES

Résumé 3
Abstract 4
Remerciements 5
Table des matières 9
Liste des figures 15
Liste des tableaux 27
Introduction générale 31
Chapitre I : Etude bibliographique 35
Introduction 37
1. L'aluminium : généralités et effets sur la santé humaine 37
1.1. Généralités 37
1.2. Les effets de l'aluminium sur la santé 39
1.3. Limitations de la teneur en aluminium dans les eaux de consommation humaine 40
2. Le ciment au laitier de haut-fourneau 41
2.1. Le clinker 41
2.2. Le laitier granulé de haut-fourneau 42
2.2.1 Obtention et nature 42
2.2.2. Intérêts et inconvénients de l'utilisation des laitiers de haut fourneau comme addition cimentaire : vue d'ensemble 43
2.3. L'hydratation du CEM III 46
2.3.1. Hydratation du clinker 46
2.3.2. Activation de l'hydratation du laitier 47
2.3.3. Hydratation des ciments au laitier de haut-fourneau 47
3. Hydrates alumineux des matrices cimentaires de CEM III 49
3.1. Les C-A-S-H 49
3.1.1. Les C-S-H 49
3.1.2. Les C-A-S-H 52
3.3. L'ettringite 53
3.4. Les AFm 54
3.5. L'hydrotalcite 55
3.6. L'hydrogrenat 56
4. Lixiviation des matériaux cimentaires 57
4.1. Principe 57

4.2. Lixiviation des matrices cimentaires à base de ciment CEM I 58
4.3. Lixiviation des matrices cimentaires à base de ciment CEM III 59
4.4. Influence de l'environnement 62
4.4.1. Influence du pH 62
4.4.2. Influence de la température 63
4.4.3. Influence de la composition de la solution de lixiviation 65
4.4.4. Influence de la carbonatation 67

Conclusion 68

Chapitre II : Matériaux et méthodes 71

Introduction 73

1. Matériaux cimentaires 76
1.1. Préparation des pâtes cimentaires contenant différents taux de laitier 76
1.2. Matériaux cimentaires utilisés lors des essais de lixiviation semi-dynamiques 78
1.3. Matériaux cimentaires utilisés lors de l'essai de lixiviation semi-dynamique sur échantillons broyés. 79
1.4. Revêtements cimentaires étudiés 79

2. Essais de lixiviation semi-dynamiques 81
2.1. Présentation de l'essai de lixiviation semi-dynamique 81
2.2. Essais de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur pâte cimentaire broyée 82
2.3. Essais de lixiviation semi-dynamiques sur échantillons monolithiques 84
2.4. Essais de lixiviation semi-dynamiques sur revêtements cimentaires 87

3. Analyse des lixiviats 89

4. Analyses réalisées sur les matériaux cimentaires 89
4.1. Analyses réalisées sur les pâtes de ciment contenant différents taux de laitier 89
4.2. Analyses réalisées sur les échantillons monolithiques de pâtes de ciment témoins et lixiviées monolithiques 90
4.3. Analyses réalisées sur les échantillons broyés lixiviés 91
4.4. Analyses réalisées sur les revêtements de tuyaux 91

5. Analyse des matériaux témoins 91
5.1. Analyse de la pâte de ciment CEM III 91
5.2. Analyse de la pâte de ciment CEM I 94

6. Caractérisation des échantillons de pâtes de ciment avec différentes proportions de laitier .. 95
6.1. Analyses chimiques par MEB et EDS des pâtes cimentaires 95
6.2. Analyses minéralogiques par DRX des pâtes de ciment au laitier 101
6.3. Analyses thermogravimétriques des pâtes de ciment au laitier 101
6.4. Conclusion de l'analyse des pâtes de ciment avec différentes proportions de laitier 103

7. Outils de modélisation 103

Chapitre III : Etude de la lixiviation de pâtes cimentaires CEM III broyées 105

Introduction 107

1. Etude du comportement à la lixiviation des pâtes de CEM III broyées 107

1.1. Lixiviation à l'eau ultra pure 108

1.1.1. Etude des solutions de lixiviation 108

1.1.2. Etude du matériau lixivié 111

1.2. Lixiviation à l'eau minéralisée 115

1.2.1. Etude des solutions de lixiviation 115

1.2.2. Etude du matériau lixivié 117

2. Influence du laitier dans le relargage de l'aluminium lors de la lixiviation des pâtes cimentaires CEM III.....120

2.1. Essais de lixiviation sur le laitier broyé 121

2.1.1. Etude des solutions de lixiviation 121

2.1.2. Etude du laitier lixivié 123

2.2. Essais de lixiviation sur la pâte de ciment CEM I 125

2.2.1. Etude des solutions de lixiviation 125

2.2.2. Etude du matériau lixivié 127

3. Discussion.....130

3.1. Comparaison des essais de lixiviation à l'eau pure et à l'eau minéralisée 130

3.2. Calcul d'un coefficient de lixiviation 132

Conclusion.....139

Chapitre IV : Modélisation thermodynamique et cinétique de la lixiviation des pâtes cimentaires CEM III 141

Introduction 143

1. Mise en place de la base de données thermodynamiques 144

2. Modélisation thermodynamique des essais de lixiviation sur matériaux broyés à l'aide de PhreeqC 146

2.1. Démarche mise en place pour modéliser thermodynamiquement la lixiviation semi-dynamique des échantillons broyés 146

2.2. Modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique du laitier broyé à l'eau ultra pure 147

2.3. Choix de la composition initiale d'une pâte cimentaire CEM III 151

2.3.1 Détermination de l'assemblage minéralogique de la pâte cimentaire CEM III 151

2.3.2 Calcul de l'assemblage minéralogique initial de la pâte cimentaire CEM III par modélisation thermodynamique 157
2.4. Modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure 159
2.5. Influence du pH lors de la modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique des échantillons broyés 163
2.5.1. Modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique du laitier anhydre broyé à l'eau ultra pure 164
2.5.2. Modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure 166

3. Simulation thermodynamique et cinétique des essais de lixiviation sur matériaux broyés ...169

3.1. Démarche mise en place pour simuler la lixiviation semi-dynamique des échantillons broyés à l'aide de Sumo 170
3.1.1. Création de la base de données cimentaires pour le logiciel Sumo 170
3.1.2. Mise en place de l'essai de lixiviation semi-dynamique avec le logiciel Sumo 171
3.2. Simulation de la lixiviation du laitier broyé avec Sumo 173
3.3. Simulation de la lixiviation de la pâte de CEM III broyée avec Sumo 176
3.3.1. En utilisant la composition de pâte de CEM III précédemment modélisée 176
3.3.2. En utilisant une seconde composition de pâte de CEM III 179
3.4. Simulation à long terme de la lixiviation de la pâte de CEM III broyée 187

4. Discussion 189

4.1. Comparaison et limite des méthodes de simulation utilisées 189
4. 2. Evolution des phases minérales au cours de la lixiviation 190

Conclusion 195

Chapitre V : Etude de la lixiviation de pâtes de ciment CEM III monolithiques 197

Introduction 199

1. Comportement à la lixiviation de pâte de CEM III en conditions sévères (eau ultra pure) et réalistes (eau minéralisée) 200

1.1. Lixiviation de la pâte cimentaire CEM III à l'eau ultra pure 200
1.1.1. Analyse des lixiviats 200
1.1.2. Analyse du matériau lixivié 203
1.1.3. Influence de l'état de surface de l'échantillon 209
1.2. Lixiviation de la pâte cimentaire CEM III à l'eau minéralisée 213
1.2.1. Analyse des lixiviats 213
1.2.2. Analyse du matériau lixivié 219

2. Influence de la présence d'ions en solution sur la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III ...225

2.1. Etude des mécanismes de lixiviation : influence du Mg 226

2.1.1. Analyse des lixiviats 226

2.1.2. Analyse du matériau lixivié 229

2.2. Etude de l'influence de l'aluminium sur la lixiviation 235

2.2.1. Analyse des lixiviats 235

2.2.2. Analyse du matériau lixivié 238

3. Discussion 242

3.1. Comparaison des essais de lixiviation 242

3.2. Lixiviation de l'aluminium 245

3.2.1. Mécanisme de lixiviation 245

3.2.2. Concentration de l'aluminium lixiviée 247

3.2.3. Précipitation de gibbsite 248

Conclusion 249

Chapitre VI : Etude des revêtements cimentaires de canalisations d'eau potable 251

Introduction 253

1. Analyse des revêtements cimentaires de tuyaux neuf et usagés 254

1.1. Analyse du tuyau neuf de Foug 254

1.2. Analyse du tuyau usagé provenant de Préaux 259

1.3. Analyse du tuyau usagé provenant de Nantes 264

1.4. Conclusions sur l'analyse des tuyaux neuf et usagés 268

2. Lixiviation d'un revêtement cimentaire de tuyau d'eau potable 269

2.1. Lixiviation du tuyau neuf de Foug à l'eau ultra pure 270

2.1.1. Analyse des lixiviats 270

2.1.2. Analyse du revêtement de Foug lixivié à l'eau ultra pure 274

2.2. Lixiviation du tuyau neuf de Foug à l'eau minéralisée 279

2.2.1. Analyse des lixiviats 279

2.2.2. Analyse du revêtement de Foug lixivié à l'eau minéralisée 281

3. Discussion 286

3.1. Revêtements cimentaires 286

3.2. Lixiviation des revêtements 287

3.3. Mécanisme d'altération 289

Conclusion 292

Conclusion et perspectives 295

Conclusion générale **295**

Perspectives **300**

Références bibliographiques ***303***

Annexes ***313***

Annexe 1 ..... **313**

Annexe 2 ..... **315**

Annexe 3 ..... **317**

Annexe 4 ..... **319**

Annexe 5 ..... **323**

Annexe 6 ..... **325**

Annexe 7 ..... **330**

Annexe 8 ..... **333**

Annexe 9 ..... **336**

Annexe 10 ..... **337**

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Diagramme de répartition des espèces de l'aluminium en fonction du pH, concentration totale en Al^{3+} de 1,85 x10 -6 mol /L [10] 38
Figure 2 : Evolution des résistances à la compression des ciments CEM III et des ciments CEM I au cours de l'hydratation à 20 °C [25] 44
Figure 3 : Influence de l'addition de laitier (70 %) sur l'évolution de la structure porosimétrique des pâtes de ciment au cours du temps (S_1 correspond à la taille de pénétration au jeune âge et S_2 à la taille des plus gros pores après 1 an d'hydratation)[28] 45
Figure 4 : Simulation de la quantité des hydrates formés lors de l'hydratation d'un ciment au laitier [36] 48
Figure 5 : Relation entre le rapport C/S des C-S-H et la quantité de calcium ou silicium présent dans la phase aqueuse [35] 50
Figure 6 : Représentations schématiques de la structure des C-S-H [42], [43] 51
Figure 7 : Structure de la tobermorite 11 Å [46] 51
Figure 8 : Structure simplifiée des C-S-H en fonction du rapport C/S. Une seule chaîne silicatée de chaque feuillet est représentée. Les molécules d'eau ne sont pas représentées [47]. 52
Figure 9 : Spéciation de Al_{IV}, Al_V et Al_{VI} en fonction du rapport Ca/Si [44] 53
Figure 10 : Structure cristalline de l'ettringite [42] 54
Figure 11 : Représentation schématique de la substitution cationique et de la compensation de charge dans les phases de type AFm [42] 55
Figure 12 : a) structure cristalline de l'hydrogrenat ; (b) image en microscopie électronique à balayage de cristaux d'hydrogrenat [42] 56
Figure 13 : Schéma représentant les fronts de dissolution obtenu après la lixiviation d'un ciment CEM I [18] 58
Figure 14 : Epaisseur dégradée pour une pâte cimentaire CEM I, CEM II/A et CEM III/A lixiviée à l'eau ultra pure pendant 114 jours à 26 °C [74] 60
Figure 15 : Quantité d'aluminium lixiviée par l'acide acétique en fonction du temps d'immersion pour différente type de ciment (CEM I, CEM I + 10 % de fumée de silice, CEM I + 50 % de cendres volantes et CEM III/B) [84] 60
Figure 16 : Quantité d'aluminium lixiviée par l'eau déminéralisée lors d'un Tank test pour différents types de béton (liant B1 : ciment Portland, liant B6 : ciment au laitier de haut fourneau à hauteur de 70% de laitier) [73] 62

Figure 17 : Simulation de la profondeur lixiviée en fonction du temps à différents pH pour une pâte de ciment Portland pour un E/C de 0,4 à 20 °C [88] 63
Figure 18 : Profondeur lixiviée en fonction du temps pour différentes pâtes cimentaires [74]..... 65
Figure 19 : Simulation de l'évolution des proportions volumiques des principales phases solides et de la porosité pour une pâte de CEM I (e/c = 0,4) lixiviée par de l'eau pure et par de l'eau minéralisée [96] 66
Figure 20 : Image MEB d'une couche de carbonates de calcium présente en surface du matériau cimentaire Portland lixivié à l'eau minéralisée à 85 °C pendant 114 jours [74] 67
Figure 21 : Essais de lixiviation semi-dynamiques réalisés au cours de la thèse 75
Figure 22 : Photographie d'un tronçon du tuyau neuf..... 80
Figure 23 : Schéma et photographie du test de lixiviation semi-dynamique dans le cas d'une lixiviation réalisée sur échantillons monolithiques et sur échantillons broyés 81
Figure 24 : Procédure de découpe des tuyaux..... 88
Figure 25 : Photographie du revêtement cimentaire neuf après la préparation des échantillons pour la lixiviation 88
Figure 26 : Analyse minéralogique DRX de la pâte de CEM III/B témoin, E/C = 0,31..... 92
Figure 27 : Observation MEB de la pâte cimentaire CEM III/B saine 93
Figure 28 : Analyse minéralogique par DRX du laitier anhydre..... 94
Figure 29 : Analyse minéralogique DRX de la pâte de CEM I témoin, E/C = 0,5 95
Figure 30 : Illustration des zones pointées lors des analyses chimiques par EDS (observation MEB en mode électron rétrodiffusé)..... 96
Figure 31 : Diagramme ternaire modélisé des phases hydratées dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2 [36] 96
Figure 32 : Evolution des rapports C/S et A/S des hydrates en fonction de la composition des mélanges ciment CEM I (C)– laitier (L)..... 98
Figure 33 : Diagrammes ternaires CaO-SiO_2-Al_2O_3 obtenus pour les compositions 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C..... 99
Figure 34 : Rapport C/S en fonction du rapport A/S pour les compositions 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C. Les données obtenues pour les compositions 10L-90C et 70L-30C sont comparées aux données obtenues aux mêmes compositions par Taylor et al.(2010) pour une pâte cimentaire de 20 ans et par Richardson et Groves (1992) pour une pâte cimentaire de 14 mois, la composition 40L-60C n'est pas détaillée dans la littérature [50], [103] 100
Figure 35 : Analyses minéralogiques par DRX réalisées pour les compositions 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C..... 101

Figure 36 : Analyses thermogravimétriques réalisées les pâtes cimentaires de compositions 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C..... 102
Figure 37 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps, les courbes nommées Elément-EUP proviennent de l'analyse des lixiviats acidifiés puis filtrés, la courbe nommée Al_EUP_filtré provient de l'analyse des lixiviats filtrés puis acidifiés 109
Figure 38 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte cimentaire broyée après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C..... 111
Figure 39 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg, réalisées sur la zone rouge indiquée sur le grain B (Figure 2), obtenues pour la lixiviation de la pâte cimentaire broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C..... 112
Figure 40 : Analyse minéralogique de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C..... 114
Figure 41 : Analyse thermogravimétrique de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C..... 114
Figure 42 : Observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés (gauche) et cartographie EDS du fluor de la pâte cimentaire broyée lixiviée à l'eau ultra pure (droite). Les particules observées peuvent être associées à une pollution par du PTFE provenant du barreau aimanté ayant servi à l'agitation de la solution..... 115
Figure 43 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau minéralisée pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps 116
Figure 44 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte cimentaire CEM III broyée après un mois de lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C 117
Figure 45 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg obtenues pour la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau minéralisée pendant un mois à 30 °C 118
Figure 46 : Analyse minéralogique de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau minéralisée pendant 1 mois à 30 °C..... 119
Figure 47 : Analyse thermogravimétrique de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau minéralisée pendant 1 mois à 30 °C..... 120
Figure 48 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps.. 121
Figure 49 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du laitier broyé après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C..... 123
Figure 50 : Analyse minéralogique du laitier broyé lixivié à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C 124

Figure 51 : Analyse thermogravimétrique du laitier broyé lixivié à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C 125
Figure 52 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte de CEM I broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps 126
Figure 53 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte cimentaire CEM I broyée après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C 127
Figure 54 : Cartographies EDS des éléments Ca, Si et Al obtenues pour la lixiviation de la pâte cimentaire CEM I broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C 128
Figure 55 : Analyse minéralogique de la pâte cimentaire CEM I broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C 129
Figure 56 : Analyse thermogravimétrique de la pâte cimentaire CEM I broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C 130
Figure 57 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps 131
Figure 58 : Coefficient de lixiviation pour les essais réalisés sur pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée ainsi que pour la pâte cimentaire CEM I et le laitier broyés lixiviés à l'eau ultra pure en fonction du temps 133
Figure 59 : Coefficients de lixiviation pour Ca, Si, Al et Mg pour chacun des lixiviats obtenus lors des tests de lixiviation de la pâte cimentaire CEM III lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée ainsi que pour le laitier et la pâte cimentaire CEM I lixiviée à l'eau ultra pure 136
Figure 60 : Lixiviation de l'aluminium en fonction du pH obtenu par Schiopu (2007) pour une dalle de béton à base de CEM I selon la norme CEN/TS 14429 [117] 138
Figure 61 : Principe de la modélisation thermodynamique du test de lixiviation semi-dynamique .. 147
Figure 62 : Assemblage minéralogique des phases et éléments lixiviés obtenus suite à la modélisation thermodynamique de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure 150
Figure 63 : Courbes de concentrations cumulées modélisées pour le laitier lixivié à l'eau ultra pure en fonction du nombre de renouvellements (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et par filtration puis acidification des lixiviats (notées exp filtré) 150
Figure 64 : Modélisation de la composition d'une pâte de ciment hydratée en fonction du pourcentage de laitier dans la pâte. Ces calculs sont réalisés en supposant une hydratation complète du CEM I, la consommation de 75 % du laitier et un rapport Al/Si = 0,1 dans les C-A-S-H [36] 152

Figure 65 : Modélisation de l'assemblage des phases quand une partie du ciment Portland est remplacée par du laitier, en supposant une réaction complète du CEM I, que 70 % du laitier ait réagi et que les C-S-H ont un rapport Ca/Si =1,7 et Al/Si = 0,1 [40]..... 152
Figure 66 : Assemblage des phases cimentaires pour un ciment Portland avec 0 %, 40 % et 70 % de laitier. « Anhydrous » désigne le clinker n'ayant pas réagi, « slag » désigne le laitier n'ayant pas réagi [131] 153
Figure 67 : Analyses minéralogiques par DRX des pâtes cimentaires contenant 0 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 % et 90 % de laitier, HT signifie hydrotalcite et HG hydrogrenat [132] 154
Figure 68 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section polie d'un grain de laitier et de sa couche d'hydratation au bout de 6 mois d'hydratation pour une pâte de CEM III composée à 70 % de laitier et 30 % de clinker 160
Figure 69 : Eléments lixiviés et assemblage minéralogique des phases obtenues suite à la modélisation de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure. Les graphiques du bas sont des agrandissements (i) à gauche des éléments lixiviés, (ii) à droite de l'assemblage minéralogique des phases obtenues..... 161
Figure 70 : Courbes de concentrations cumulées modélisées pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure en fonction du nombre de renouvellements (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et par filtration puis acidification des lixiviats (notées exp filtré). Le graphique en bas à droite est un agrandissement des concentrations cumulées obtenues pour l'aluminium modélisé et l'aluminium filtré puis acidifié... 163
Figure 71 : Solubilité modifiée et initiale du SiO_2 amorphe en fonction du pH 164
Figure 72 : Assemblage minéralogique des phases et éléments lixiviés obtenus suite à la modélisation thermodynamique de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure et à la modification de la constante de solubilité de SiO_2..... 165
Figure 73 : Courbes de concentrations cumulées modélisées pour le laitier lixivié à l'eau ultra pure en fonction du nombre de renouvellements (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et par filtration puis acidification des lixiviats (notées exp filtré) avec modification de la constante de solubilité de SiO_2 165
Figure 74 : Eléments lixiviés et assemblage minéralogique des phases obtenues suite à la modélisation de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure et à la modification de la constante de solubilité de SiO_2. Les graphiques du bas sont des agrandissements (i) à gauche des éléments lixiviés, (ii) à droite de l'assemblage minéralogique des phases obtenues..... 167
Figure 75 : Courbes de concentrations cumulées modélisées pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure en fonction du nombre de renouvellements (notées calc) et comparées aux concentrations

cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et par filtration puis acidification des lixiviats (notées exp filtré) avec modification de la constante de solubilité de SiO_2 168
Figure 76 : Essai de lixiviation semi-dynamique schématisé selon les procédés du logiciel Sumo..... 172
Figure 77 : Evolution de la quantité des phases au cours de la lixiviation du laitier à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C 174
Figure 78 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour le laitier lixivié à l'eau ultra pure en fonction du temps (noté calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et pour l'aluminium par filtration puis acidification des lixiviats (notées Al exp filtré) 175
Figure 79 : Evolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 30 jours (AFmc = monocarboaluminates de calcium). Le graphique de droite est l'agrandissement des 10 premiers jours de lixiviation du graphique de gauche. 177
Figure 80 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure en fonction du temps (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) pour Ca, Si et Mg et par filtration puis acidification des lixiviats pour Al (notées Al exp filtré) 179
Figure 81 : Evolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire (composition 2) à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 30 jours (AFmc = monocarboaluminates de calcium). Le graphique de droite est l'agrandissement des 5 premiers jours de lixiviation du graphique de gauche. 181
Figure 82 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour la pâte de CEM III lixiviée (composition 2) à l'eau ultra pure en fonction du temps (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) pour Ca, Si et Mg et par filtration puis acidification des lixiviats pour Al (notées Al exp filtré)..... 182
Figure 83 : Schéma récapitulant les hypothèses faites pour la lixiviation des C-A-S-H 183
Figure 84 : Evolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire (composition 2) à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 30 jours (AFmc = monocarboaluminates de calcium) pour une base de données contenant deux C-A-S-H. Le graphique de droite est l'agrandissement des 5 premiers jours de lixiviation du graphique de gauche. 184
Figure 85 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour la pâte de CEM III lixiviée (composition 2) à l'eau ultra pure en fonction du temps (notées calc), avec une base de données contenant deux C-A-S-H, et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) pour Ca, Si et Mg et par filtration puis acidification des lixiviats pour Al (notées Al exp filtré) 185

Figure 86 : Evolution de l'$Al(OH)_3$, des C-S-H et des C-A-S-H et de l'aluminium lixivié au cours du premier jour de lixiviation pour la simulation réalisée avec un C-A-S-H (à gauche) et pour la simulation réalisée avec C-A-S-H_H et C-A-S-H_B (à droite), les traits verticaux indiquent les renouvellements effectués 186
Figure 87 : Evolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire (composition 2) à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 64 jours (AFmc = monocarboaluminates de calcium) 188
Figure 88 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour la pâte de CEM III lixiviée (composition 2) à l'eau ultra pure en fonction du temps (notées calc) pendant 64 jours et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp).... 189
Figure 89 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau ultra pure en fonction de la racine carrée du temps lors des essais réalisés pendant 6 mois 201
Figure 90 : Photographie de l'échantillon coupé après 6 mois de lixiviation semi-dynamique à l'eau ultra pure 203
Figure 91 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones altérées après 6 mois de lixiviation à l'eau ultra pure à température ambiante 204
Figure 92 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des zones 3 et 1 de l'échantillon lixivié pendant 6 mois à l'eau ultra pure, C_4AF entouré en rouge en zone 3 et clinker entouré en bleu en zone 1 ... 205
Figure 93 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau altéré à l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante 206
Figure 94 : Analyses chimiques par EDS des zones lixiviées à l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante (moyenne de 20 pointés par zone dans la pâte hydratée) 206
Figure 95 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg lixiviés par l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante 207
Figure 96 : Analyse minéralogique par DRX des différentes zones de l'échantillon lixivié à l'eau ultra pure pendant 6 mois 207
Figure 97 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés de la surface des échantillons moulés (lixivié et témoin) et des échantillons polis (lixivié et témoin) 210
Figure 98 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenus lors de la lixiviation de l'échantillon moulé par l'eau ultra pure pendant 2 mois (formes pleines) et lors de la lixiviation d'un échantillon poli lixivié à l'eau ultra pure pendant 6 mois (formes vides) en fonction de la racine carrée du temps 212
Figure 99 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau minéralisée en fonction de la racine carrée du temps 214

Figure 100 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues lors de la lixiviation à l'eau ultra pure et de la lixiviation à l'eau minéralisée (valeurs corrigées) 215
Figure 101 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau minéralisée pendant 3 mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps : Forme pleines : données brutes ; Formes vides : données corrigées 217
Figure 102 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenus lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C (formes pleines) et lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à température ambiante (formes vides) en fonction de la racine carrée du temps 219
Figure 103 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones altérées après 3 mois de lixiviation à l'eau minéralisée 220
Figure 104 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau altéré à l'eau minéralisée. 221
Figure 105 : Analyses chimiques par EDS des zones lixiviées à l'eau minéralisée à température ambiante 222
Figure 106 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg lixiviés par l'eau minéralisée 222
Figure 107 : Analyse minéralogique par DRX des différentes zones de l'échantillon lixivié à l'eau minéralisée 223
Figure 108 : Cartographies EDS des zones riches en Mg présentes dans le matériau lixivié à l'eau minéralisée 224
Figure 109 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenus lors de la lixiviation par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C (formes pleines), lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C (formes vides) et lors de la lixiviation à l'eau ultra pure à température ambiante (croix noires) en fonction de la racine carrée du temps 228
Figure 110 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones altérées après 1 mois de lixiviation par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C 230
Figure 111 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau lixivié par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C..... 231
Figure 112 : Analyses chimiques par EDS des zones lixiviées par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C..... 231
Figure 113 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg lixiviés par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C 232
Figure 114 : Analyses minéralogiques par DRX des différentes zones de l'échantillon lixivié par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C 233
Figure 115 : Cartographies EDS des zones sombres présentes dans le matériau lixivié par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C 234
Figure 116 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenus lors de la lixiviation par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C (formes pleines), lors de la lixiviation à l'eau minéralisée

à 30 °C (formes vides) et lors de la lixiviation à l'eau ultra pure à température ambiante (croix noires) en fonction de la racine carrée du temps 236
Figure 117 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones altérées après 1 mois de lixiviation par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C 239
Figure 118 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau altéré par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C..... 240
Figure 119 : Analyses chimiques par EDS des zones lixiviées par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C..... 240
Figure 120 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg lixiviés par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C 241
Figure 121 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau altéré par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C..... 241
Figure 122 : Courbes de concentration cumulées en fonction de la racine carrée du temps obtenues pour l'aluminium lors de la lixiviation de l'échantillon monolithique (à gauche) et de l'échantillon broyé (à droite)..... 244
Figure 123 : Concentration cumulée de l'aluminium lixiviée en fonction de la racine carrée du temps suivant des conditions de lixiviation différentes..... 245
Figure 124 : Concentrations d'aluminium lixiviées en fonction du temps obtenu pour chaque renouvellement lors des essais à l'eau ultra pure (3 mois et 6 mois) et à l'eau minéralisée (3 mois) à température ambiante..... 248
Figure 125 : Comparaison des différents types de préparation d'échantillon : lixiviats filtrés avant ou après acidification, exemple pour l'échantillon moulé lixivié à l'eau ultra pure 249
Figure 126 : Processus de fabrication des tuyaux, de l'application du mortier au stockage adapté de [171] 254
Figure 127 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire d'un tuyau neuf provenant de l'usine de Foug 256
Figure 128 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones de la laitance, telles qu'identifiées sur la Figure 127, du tuyau neuf de Foug 257
Figure 129 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg obtenues pour le tuyau neuf de Foug 257
Figure 130 : Analyses minéralogiques obtenues par DRX du revêtement cimentaire provenant de Foug 258
Figure 131 : Schéma récapitulatif du revêtement du tuyau neuf de Foug 258
Figure 132 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire d'un tuyau usagé provenant de Préaux 260

Figure 133 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones de la laitance, telles qu'identifiées sur la Figure 132, du tuyau usé provenant de Préaux 261
Figure 134 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg obtenues pour le tuyau usé provenant de Préaux 261
Figure 135 : Analyses minéralogiques obtenus par DRX du revêtement cimentaire provenant du tuyau usagé de Préaux 262
Figure 136 : Cartographie EDS d'une fissure colmatée et de zones riches en magnésium (entourées en rouge) 263
Figure 137 : Photographies d'une virole du tuyau de Nantes et de son revêtement intérieur 264
Figure 138 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire d'un tuyau dégradé provenant de Nantes 266
Figure 139 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones, telles qu'identifiées sur la Figure 138, du tuyau usagé provenant de Nantes 267
Figure 140 : Cartographies EDS des éléments Ca, Fe, A, Si et Mg obtenues pour le tuyau usé provenant de Nantes 267
Figure 141 : Analyse minéralogique du revêtement cimentaire du tuyau de Nantes 268
Figure 142 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau ultra pure en fonction de la racine carrée du temps lors des essais réalisés sur le revêtement du tuyau neuf (formes pleines) et sur l'échantillon monolithique pendant 6 mois (formes vides) 271
Figure 143 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores 272
Figure 144 : Volume cumulé relatif en fonction du diamètre des cols d'accès des pores 273
Figure 145 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire du tuyau neuf non lixivié (à droite) et lixivié pendant 3 mois à l'eau ultra pure (à gauche) 276
Figure 146 : Images MEB en mode rétrodiffusé d'une section droite et polie des zones lixiviées du revêtement cimentaire du tuyau neuf lixivié pendant 3 mois à l'eau ultra pure 277
Figure 147 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones lixiviées du tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure pendant 3 mois, telles qu'identifiées sur la Figure 145 (Zone 1 à 5, à gauche) et du tuyau neuf non lixivié (Zone A à C, à droite) 277
Figure 148 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Al, Si et Mg obtenues pour le tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure pendant 3 mois 278
Figure 149 : Analyse minéralogique du revêtement cimentaire du tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure 278

Figure 150 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau minéralisée en fonction de la racine carrée du temps lors des essais réalisés sur le revêtement du tuyau neuf (formes pleines) et sur l'échantillon monolithique pendant 3 mois (formes vides) 280
Figure 151 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire du tuyau neuf lixivié pendant 3 mois à l'eau minéralisée 282
Figure 152 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones lixiviées du tuyau neuf lixivié à l'eau minéralisée pendant 3 mois, telles qu'identifiées sur la Figure 151 (Zone 1 à 6, à gauche) et du tuyau neuf non lixivié (Zone A à C, à droite) 283
Figure 153 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Al, Si et Mg obtenues pour le tuyau neuf lixivié à l'eau minéralisée pendant 3 mois 283
Figure 154 : Analyse minéralogique du revêtement cimentaire du tuyau neuf lixivié à l'eau minéralisée 284
Figure 155 : Schéma du mécanisme d'altération à l'eau ultra pure..... 291

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment Portland, d'après Taylor [17] 41
Tableau 2 : Composition chimique moyenne pour 27 laitiers de haut fourneau produits en France et au Luxembourg en 1980 [17] 43
Tableau 3 : Rapport Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H dans un ciment au laitier de 20 ans (Rapports Al/Si déterminés par déconvolution des signaux ^{29}Si RMN en utilisant respectivement 3 ou 4 pics pour les C-S-H) [50] 52
Tableau 4 : Composition de différentes phases AFm [59] 55
Tableau 5 : Produits de solubilités des différents hydrates cimentaires à 25 °C [18], [72] 59
Tableau 6 : Masse de l'aluminium dans l'échantillon, en solution après 6h et taux de dissolution de l'élément [84] 61
Tableau 7 : Valeurs des produits de solubilité à 25 °C, 50 °C et 85 °C [90], [91] 64
Tableau 8 : Comparaison de la dégradation à la lixiviation entre une eau très faiblement minéralisée et une solution de nitrate d'ammonium [95] 65
Tableau 9 : Composition des pâtes cimentaires d'étude 76
Tableau 10 : Compositions chimiques du CEM I et du laitier utilisées en pourcentage massique 77
Tableau 11 : Composition chimique des différents mélanges réalisés en pourcentage massique (calculée à partir des données du Tableau 10 et des proportions du Tableau 9) 77
Tableau 12 : Composition chimique du CEM III utilisé en pourcentage massique 78
Tableau 13 : Granulométrie (D_{50}) des échantillons broyés 79
Tableau 14 : Caractéristiques des revêtements cimentaires analysés 80
Tableau 15 : Composition de l'eau minérale (en mg/L) 82
Tableau 16 : Paramètres expérimentaux des tests de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur échantillons broyés 83
Tableau 17 : Pertes de masse totales entraînées par les renouvellements lors des tests de lixiviation réalisés sur échantillons broyés 84
Tableau 18 : Paramètres expérimentaux des tests de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur échantillons monolithiques 85
Tableau 19 : Paramètres expérimentaux des tests de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur le revêtement cimentaire neuf 87
Tableau 20 : Composition chimique de la pâte cimentaire CEM III/B saine en pourcentage massique (moyenne réalisée sur 8 pointés EDS) 93

Tableau 21 : Composition chimique de la pâte cimentaire CEM I saine en pourcentage massique (moyenne réalisée sur 20 pointés EDS)..... 94
Tableau 22 : Rapports C/S et A/S moyens pour les compositions de pâtes cimentaires avec différentes proportion de laitier après 28 jours d'hydratation (moyenne réalisée sur 70 points) 97
Tableau 23 : Valeurs des pentes obtenues pour la lixiviation à l'eau ultra pure de la pâte cimentaire broyée CEM III 109
Tableau 24 : Compositions chimiques de la pâte cimentaire CEM III broyée et des grains de laitier lixiviés à l'eau ultra pure pendant un mois. Les compositions sont obtenues par pointés EDS. 112
Tableau 25 : Valeurs des pentes obtenues pour la lixiviation à l'eau minéralisée de la pâte cimentaire broyée CEM III 116
Tableau 26 : Compositions chimiques de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau minéralisée pendant un mois. Les compositions sont obtenues par pointés EDS. 118
Tableau 27 : Valeurs des pentes obtenues pour la lixiviation à l'eau ultra pure du laitier broyé 122
Tableau 28 : Compositions chimiques du laitier broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant un mois. Les compositions sont obtenues par pointés EDS..... 123
Tableau 29 : Valeurs des pentes obtenues pour la lixiviation à l'eau ultra pure de la pâte cimentaire CEM I broyée 126
Tableau 30 : Compositions chimiques de la pâte cimentaire CEM I broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant un mois. Les compositions sont obtenues par pointés EDS. 128
Tableau 31 : Coefficients de lixiviation obtenus pour chaque élément (Ca, Al, Mg et Si) en fin de test pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, pour le laitier et la pâte de CEM I lixiviés à l'eau ultra pure..... 135
Tableau 32 : Comparaison des essais pour une même quantité d'HNO_3 ajouté 138
Tableau 33 : Phases minérales contenues dans la base de données thermodynamiques utilisée..... 145
Tableau 34 : Paramètres de modélisation de la lixiviation du laitier anhydre à l'eau ultra pure 148
Tableau 35 : Assemblage minéralogique en pourcentage massique de la pâte cimentaire CEM III obtenue par méthode Rietveld et par analyse thermogravimétrique, calcul des rapports portlandite / hydrates pour chaque assemblage proposé 156
Tableau 36 : Composition calculée pour la pâte cimentaire CEM III utilisée dans les essais de lixiviation 157
Tableau 37 : Hypothèses et valeurs choisies lors de la modélisation thermodynamique de l'hydratation de CEM III 158
Tableau 38 : Composition de la pâte cimentaire CEM III modélisée thermodynamiquement..... 158
Tableau 39 : Paramètres de modélisation de la lixiviation de la pâte cimentaire à l'eau ultra pure.. 160

Tableau 40 : Constantes cinétiques de précipitation de dissolution associées à la calcite, l'ettringite et la portlandite 173
Tableau 41 : Compositions des pâtes de CEM III modélisées à l'aide de PhreeqC 180
Tableau 42 : Pentes des différents régimes des éléments lixiviés et ratios des concentrations cumulées finales sur la concentration initiale de l'élément dans le liant 202
Tableau 43 : Composition chimique au cœur des grains de laitier obtenue par EDS dans les différentes zones du matériau lixivié 208
Tableau 44 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues au troisième renouvellement pour l'échantillon poli et l'échantillon moulé 212
Tableau 45 : Compositions chimiques des zones riches en Mg réalisées par pointés EDS 224
Tableau 46 : Compositions chimiques des zones sombres réalisées par pointés EDS 234
Tableau 47 : Comparaison des coefficients de lixiviation pour des échéances de lixiviation proches 243
Tableau 48 : Comparaison des coefficients de lixiviation suivant l'état du matériau (monolithique ou broyé) 244
Tableau 49 : Caractéristiques des revêtements cimentaires analysés 253
Tableau 50 : Pourcentage massique moyen obtenu pour les zones riches en magnésium observées dans les zones du revêtement de Préaux 263
Tableau 51 : Concentration minéralogique de l'eau circulant à proximité de Retournac - moyenne réalisée pour des données obtenues entre 2005 et 2013 264
Tableau 52 : Concentrations cumulées obtenues après 3 mois de lixiviation à l'eau ultra pure pour l'échantillon monolithique et le revêtement du tuyau neuf 271
Tableau 53 : Pourcentages obtenus pour chaque population de pores observée et porosité (obtenue par injection de mercure) pour les différents échantillons étudiés déterminée grâce à la Figure 143 273
Tableau 54 : Concentrations cumulées corrigées obtenues après 3 mois de lixiviation à l'eau minéralisée pour l'échantillon monolithique et le revêtement du tuyau neuf, si la concentration corrigée est négative une interaction a eu lieu entre le matériau cimentaire et l'eau minéralisée... 281
Tableau 55 : Pourcentages massiques normalisés obtenus pour l'analyse des zones riches en magnésium observées dans les zones 2, 3, 4 et 6 du matériau dégradé (moyenne réalisée sur 6 pointés EDS) 285
Tableau 56 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues après 3 mois d'essai pour la lixiviation du tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, si la concentration corrigée est négative une interaction a eu lieu entre le matériau cimentaire et cet élément de l'eau minéralisée 285

Tableau 57 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues pour les essais de lixiviation semi-dynamique réalisés à l'eau ultra pure pendant 3 mois sur l'échantillon monolithique et le tuyau neuf de Foug 288
Tableau 58 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues pour les essais de lixiviation semi-dynamiques réalisés à l'eau minéralisée pendant 3 mois sur l'échantillon monolithique et le tuyau neuf de Foug, si la concentration corrigée est négative une interaction a eu lieu entre le matériau cimentaire et l'eau minéralisée 288

INTRODUCTION GENERALE

L'eau potable est indispensable à l'Homme et à sa santé. Un accès à une eau salubre que ce soit pour la boisson, pour un usage domestique, pour la production alimentaire ou pour les loisirs est primordiale pour la santé publique et pour la croissance économique d'un pays. Depuis 2010, l'assemblée générale des Nations Unies a reconnu l'accès à l'eau potable et à l'assainissement comme un droit universel [1].

Depuis 1990, l'OMS et l'UNICEF mènent un programme commun de suivi de l'approvisionnement en eau, de l'assainissement et d'hygiène appelé Joint Monitoring Program (JMP) [2]. Ce programme présente des estimations nationales, régionales et mondiales des progrès accomplis dans le domaine de l'eau potable, de l'assainissement et de l'hygiène pour plus de 200 pays, zones ou territoires. Il s'insère dans les objectifs de développement durable énoncés par les Nations Unies pour l'horizon 2030 et a pour but d'ici là d'assurer un accès universel et équitable à l'eau potable à des coûts abordables. Le JMP vise ainsi à suivre les progrès de chaque pays en matière d'accès à l'eau et d'assainissement.

En 2015, 2,1 milliards de personnes n'avaient pas accès à des services d'alimentation en eau potable gérés en toute sécurité, soit 29 % de la population mondiale. Parmi elles, 263 millions de personnes avaient accès à des services limités, c'est-à-dire nécessitant un aller-retour de plus de 30 minutes pour aller chercher de l'eau, et 159 millions de personnes collectaient des eaux de surface non traitées (lacs, étangs, rivières et ruisseaux). La consommation d'une eau insalubre entraîne la transmission de maladies, comme le choléra, la dysenterie et la typhoïde. Ainsi, chaque année, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime à plus de 800 000 le nombre de décès dû à l'insalubrité de l'eau de boisson et au manque d'assainissement [1].

En Europe et en Amérique du Nord, 94 % de la population a accès à un service d'approvisionnement en eau potable gérée en toute sécurité, c'est-à-dire qu'elle peut utiliser des points d'eau améliorés se trouvant sur le lieu d'usage, 5 % a un accès élémentaire (accès à un point d'eau amélioré, avec un trajet aller-retour pour aller chercher l'eau ne dépassant pas 30 minutes temps d'attente compris) et 1 % a un accès limité (accès à un point d'eau amélioré, pour lequel le trajet aller-retour pour aller chercher l'eau dépasse 30 minutes, temps d'attente compris) [3].

En France, 93 % de la population a accès à une source d'eau potable gérée en toute sécurité et 7 % en a un accès élémentaire [2]. Afin de garantir sa qualité, l'eau potable est l'une des denrées les plus contrôlées en France. Plusieurs paramètres sont analysés, tels que la qualité microbiologique et chimique (nitrates, pesticides, plomb…) de l'eau du robinet. Sa composition est définie par la directive

européenne 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine [4]. Après son prélèvement en milieu naturel et un traitement afin de rendre l'eau potable, cette dernière est distribuée localement dans le territoire grâce à un réseau de canalisations, afin de fournir un accès à l'eau potable aux Français qui consomment en moyenne 144,6 L d'eau par jour (données de 2014). La longueur de ce réseau de distribution est estimée à 996 000 kilomètres de conduites en 2013. Au cours du transport de l'eau, des pertes se produisent du fait notamment de fuites suite au vieillissement du réseau de distribution d'eau. Ainsi, le rendement du réseau (quantité d'eau potable distribuée par rapport à la quantité produite) était de 80 % en France en 2014 [5]. Ces pertes sont dues en partie au vieillissement du réseau de distribution d'eau. En 2001, 10 % des canalisations du réseau de distribution d'eau potable ont plus de 50 ans et 44 % ont plus de 30 ans. Les canalisations posées avant 1970 sont principalement en fonte et celle posées après cette date sont majoritairement en plastique (PVC-PEHD) [6].

Les tuyaux en fonte utilisés pour l'adduction d'eau potable peuvent être revêtus intérieurement d'un matériau cimentaire conformément aux normes NF EN 197-1 (Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants) et NF EN 545 (Tuyaux, raccords et accessoires en fonte ductile et leurs assemblages pour canalisations d'eau) [7], [8]. Le revêtement peut ainsi être composé de mortier à base de CEM I ou encore de CEM III. Son rôle est de protéger la fonte de la corrosion en la plaçant dans son domaine de passivation et de favoriser l'écoulement de l'eau potable. Le matériau cimentaire est mis en œuvre par centrifugation créant ainsi une structure spécifique au revêtement.

Ces travaux de thèse vont porter sur l'étude de la lixiviation de l'aluminium de matériaux cimentaires à base de CEM III utilisés dans les canalisations d'adduction d'eau potable. Une consommation importante de cet élément peut être dangereuse pour l'Homme. L'aluminium peut provoquer de nombreux effets indésirables (encéphalite, maladie osseuse, anémie) chez les personnes dialysées dont les traitements sont très riches en aluminium. Il est également suspecté d'être en lien avec la maladie d'Alzheimer même si pour le moment les études sur le sujet sont contradictoires et qu'aucun lien causal entre consommation d'aluminium et déclenchement de la maladie n'a pu être démontré. La directive européenne 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine conseille une concentration limite en aluminium de 200 µg/L dans l'eau potable.

Lors de la circulation de l'eau potable dans les canalisations, une altération du matériau cimentaire se produit permettant le passage dans l'eau potable d'éléments provenant du matériau cimentaire et en particulier de l'aluminium en faible quantité. Les revêtements à base de ciment CEM III étudiés au cours de cette thèse possèdent une meilleure durabilité face à la lixiviation que les revêtements à base

de ciment CEM I. L'ajout de laitier dans les matériaux cimentaires à base de ciment Portland permet d'augmenter la durabilité de ces matériaux vis-à-vis de la lixiviation du fait, d'une part, de la réduction de la quantité de portlandite dans le matériau et, d'autre part, de la formation de C-A-S-H contribuant à une meilleure stabilité chimique du matériau cimentaire. Cependant, la pâte cimentaire de CEM III possède une teneur plus importante en aluminium du fait de la présence de laitier. Dans la littérature, les études sur la lixiviation des matériaux cimentaires se sont généralement concentrées sur les matériaux à base de CEM I et sur le relargage des éléments majoritaires, tels que le calcium ou le silicium. Ainsi, peu de données sont disponibles sur la lixiviation des matrices de CEM III et, en particulier, sur la lixiviation de l'aluminium. L'impact de la présence de laitier vis-à-vis de la lixiviation de l'aluminium dans l'eau potable est donc peu ou pas renseigné.

Les objectifs de cette thèse sont :

- de caractériser la lixiviation de pâtes de ciment CEM III en portant une attention particulière à l'aluminium, afin de quantifier le relargage de cet élément et d'en identifier le mécanisme de lixiviation.
- de modéliser thermodynamiquement et cinétiquement la lixiviation des pâtes cimentaires CEM III, afin de prédire ce phénomène à plus long terme.

La stratégie de l'étude a été de coupler des essais expérimentaux, réalisés sur des pâtes cimentaires broyées ou monolithiques et sur des revêtements cimentaires mis en œuvre industriellement, à la simulation numérique, afin de mieux comprendre les mécanismes de lixiviation et d'évaluer leur lixiviation à court et long termes.

Pour répondre à ces objectifs, la thèse est organisée en six chapitres :

Le chapitre I correspond à une étude bibliographique sur l'aluminium et son impact sur la santé humaine, sur les caractéristiques d'une pâte cimentaire CEM III ainsi que du laitier et des hydrates qui la composent et plus particulièrement les hydrates alumineux. La lixiviation des pâtes cimentaires et les facteurs pouvant influencer cette dernière seront ensuite abordés.

Le chapitre II regroupe les matériaux utilisés au cours des différents essais (pâte cimentaire CEM III, laitier et pâte cimentaire CEM I), les essais de lixiviation réalisés et les méthodes utilisées pour l'analyse des solutions et des matériaux lixiviés.

Le chapitre III porte sur l'étude de la lixiviation de pâte cimentaire CEM III broyée. Ce matériau est utilisé afin de minimiser les phénomènes de diffusion se produisant dans la pâte cimentaire et de maximiser la surface de lixiviation et ainsi atteindre un état fortement dégradé de la pâte cimentaire.

Le chapitre IV porte sur la modélisation thermodynamique et cinétique des essais de lixiviation réalisés sur pâte cimentaire CEM III broyée. Deux logiciels ont été utilisés : PhreeqC et Sumo. Le chapitre détaillera la démarche utilisée pour modéliser, à l'aide de ces deux logiciels, les essais de lixiviation réalisés ainsi que l'évolution des phases minérales aux cours de l'essai.

La lixiviation de pâte cimentaire CEM III monolithique est ensuite présentée dans le chapitre V. Ces essais de lixiviation ont été réalisés en conditions agressives (lixiviation à l'eau ultra pure) et en conditions réalistes (lixiviation à l'eau minéralisée), dans le but de caractériser qualitativement et quantitativement le relargage de l'aluminium dans des conditions reproduisant au mieux les conditions de lixiviation réelle. Deux autres solutions de lixiviation ont été utilisées : une solution de $MgCl_2$ et une solution d'$AlCl_3$, afin d'étudier les interactions pouvant se produire entre la pâte cimentaire CEM III et les ions présents en solution.

Dans le chapitre VI, les études microstructurales, minéralogiques et chimiques de revêtements cimentaires de canalisation d'eau potable lixiviés en conditions réelles ont été réalisées. Un revêtement neuf et des revêtements usagés (ayant été en service pendant 2 ans et 35 ans) issus des réseaux de distribution d'eau ont été étudiés. Puis, le revêtement neuf a été lixivié en laboratoire, afin d'étudier l'influence de la microstructure du matériau sur la lixiviation.

Le mémoire s'achèvera par une conclusion résumant les principaux apports de l'étude et en ébauchant les perspectives.

Ce travail est une collaboration entre Saint-Gobain PAM, leader mondial de solutions complètes de canalisation en fonte ductile, Saint-Gobain Recherche, le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse (LMDC) de l'UPS-INSA Toulouse et le Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation (CERI) Matériaux et Procédés de l'IMT Lille Douai.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Les textes définissant les caractéristiques de qualité des eaux destinées à la consommation humaine précisent une limite de concentration en aluminium à 200 µg/L, cet élément pouvant être nocif pour la santé humaine. Certains tuyaux d'adduction d'eau potable utilisent des revêtements intérieurs à base de matériaux cimentaires, notamment des matrices à base de ciment CEM III conférant au revêtement une meilleure durabilité comparativement aux autres ciments, néanmoins ce type de ciment contient des quantités significatives d'aluminium. La lixiviation des tuyaux d'adduction d'eau en service peut entraîner un relargage de l'aluminium dans l'eau potable. Cependant, dans la littérature, on ne recense que peu de données concernant la lixiviation des matrices cimentaires à base de ciments CEM III, contrairement à la lixiviation des matrices de CEM I qui a été plus amplement explorée. En outre, l'aluminium, élément d'intérêt principal de notre étude, n'est généralement pas analysé du point de vue de la lixiviation. Les études menées jusqu'à présent s'intéressent essentiellement aux éléments majeurs, et principalement au calcium, ou aux métaux lourds et autres polluants. En outre, la microstructure et la composition chimique des hydrates des pâtes de ciments aux laitiers sont encore assez mal connues. En effet, certains de ces hydrates sont faiblement cristallisés, ce qui rend la détermination de leur microstructure difficile avec les outils classiques de caractérisation minéralogique (DRX).

Dans cette partie, une étude bibliographique a donc été menée dans un premier temps sur les caractéristiques générales de l'aluminium, sous forme solide et ionique, ainsi que sur ses effets potentiels sur la santé. Cette étude détaille ensuite la composition ainsi que les réactions d'hydratation des ciments CEM III et se penche sur les principaux hydrates alumineux formés. La dernière partie de cette étude portera sur la lixiviation des matrices cimentaires (CEM I et CEM III) ainsi que sur les paramètres environnementaux influençant la lixiviation, tels que le pH et la température de la solution de lixiviation ou encore la carbonatation de l'échantillon. Le chapitre IV, consacré à la modélisation des essais de lixiviation, comprendra l'étude bibliographique associée.

1. L'aluminium : généralités et effets sur la santé humaine

1.1. Généralités

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant de la croûte terrestre (qui en est composée à 8 $\%_{massique}$) après l'oxygène (42 $\%_{massique}$) et le silicium (28 $\%_{massique}$). A l'état naturel, il est combiné avec d'autres éléments, par exemple l'oxygène (sous forme d'alumine, Al_2O_3), le silicium ou le fluor. Il est principalement présent dans les roches (bauxite, kaolin, feldspath, mica, corindon, rubis, saphir…) et

dans les minerais argileux. La bauxite contient entre 40 et 60 % d'alumine et est le principal minerai utilisé pour la production d'aluminium [9].

L'aluminium est un élément naturellement présent dans l'eau (souterraine ou de surface) suite à l'érosion des roches. Suivant leurs origines, les eaux sont plus ou moins concentrées en aluminium :

- eau douce de surface : < 100 µg/L
- eau de mer : < 1 µg/L
- eau souterraine : < 100 µg/L.

Suivant le pH de l'eau, la température et la concentration en aluminium, cet élément chimique peut être sous différentes formes : (i) sous forme ionique (soluble) pour des pH < 6, i.e. Al^{3+} pour des pH < 4, $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^{+}$ pour des pH compris entre 4 et 6, (ii) sous forme solide $Al(OH)_3$ pour des pH compris entre 5 et 8, et (iii) sous forme ionique pour pH > 8, i.e. $Al(OH)_4^{-}$ pour des pH compris entre 8 et 11 et $Al(OH)_5^{2-}$ pour des pH > 11 (Figure 1).

D'après la directive européenne en vigueur, le pH d'une eau potable est compris entre 6,5 et 9,5. A ces pH, l'aluminium est présent sous la forme d'$Al(OH)_3$ et d'$Al(OH)_4^{-}$. Lorsque l'aluminium est complexé aux nitrates, sulfates ou chlorures, cet élément est soluble dans l'eau [9].

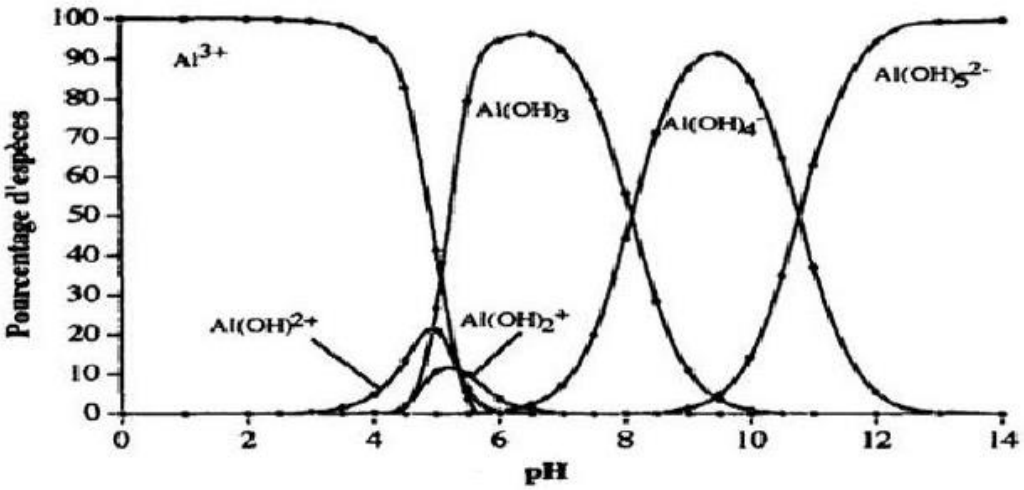


Figure 1 : Diagramme de répartition des espèces de l'aluminium en fonction du pH, concentration totale en Al^{3+} de 1,85 x10 -6 mol /L [10]

Au cours des siècles, les matériaux contenant de l'aluminium solide (métallique) ont été de plus en plus utilisés pour leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques intéressantes : basse densité, grandes malléabilité et ductilité, bonne conductivité électrique et chimique, résistance à la corrosion, à la traction et pratiquement recyclable à l'infini. L'aluminium est ainsi utilisé pour fabriquer des cannettes, des barquettes alimentaires ou encore des ustensiles de cuisine.

L'aluminium est également utilisé dans l'industrie pharmaceutique (pansements gastriques, antiacides, adjuvants de vaccins, verre pharmaceutique), en chirurgie (céramiques en chirurgie orthopédique et dentaire, alliages dans les implants orthopédiques), en cosmétologie (antiperspirants, produits de maquillage…) ainsi que dans le traitement des eaux d'alimentation (agent floculant et clarifiant) [9] et dans le génie civil pour la fabrication du ciment : le clinker et les principales additions cimentaires (laitier, métakaolin…) en contiennent.

L'aluminium est donc un métal très présent dans notre environnement.

1.2. Les effets de l'aluminium sur la santé

L'aluminium a longtemps été considéré comme inoffensif pour l'homme car il est peu absorbé par l'intestin. Cependant, cet élément peut être toxique.

Les effets de l'aluminium sur la santé ont été surtout observés sur des personnes dialysées qui sont fortement exposées à l'aluminium lors de leurs traitements (le liquide de dialyse est riche en aluminium et une prescription médicamenteuse contenant de l'hydroxyde d'aluminium est réalisée) [9]. Ces effets sont divers :

- Effets neurologiques : des encéphalopathies (pathologie de l'encéphale) ont été observées sur des sujets dialysés. Il n'y a pas eu d'encéphalopathies observées liées à l'ingestion d'aluminium en population générale.
- Effets osseux : l'aluminium se fixe principalement sur les os. Différentes maladies osseuses (ostéodystrophie, par exemple) ont été observées chez les patients dialysés et plus rarement en population générale après plusieurs années de prise d'antiacide, riche en aluminium.
- Anémie : de rares études cliniques et épidémiologiques ont montré la présence d'une anémie hypochrome (diminution du taux d'hémoglobine dans les globules rouges) chez les insuffisants rénaux chroniques présentant une charge importante en aluminium.

D'autres pathologies ont été étudiées sans que l'on puisse conclure à un effet de l'aluminium :

- Cancers : des cancers du poumon et de la vessie ont été mis en évidence chez les professionnels de l'industrie de l'aluminium. Cependant, des facteurs autres que l'aluminium peuvent également être mis en cause.
- Système respiratoire : des fibroses pulmonaires ont été observées chez les professionnels de l'industrie de l'aluminium lors d'expositions massives à de l'aluminium pulvérulent sous formes de vapeurs. Des symptômes (asthme et bronchite de type irritatif) peuvent être

observés dans les fonderies d'aluminium. Cependant, d'autres produits utilisés peuvent également être responsables de ces symptômes.

- Maladie d'Alzheimer : actuellement, le lien entre l'aluminium et la maladie d'Alzheimer repose sur la présence plus importante d'aluminium dans le cerveau de malades d'Alzheimer que dans la population générale, ainsi qu'à des associations observées entre l'exposition hydrique à l'aluminium et la fréquence des démences ou de la maladie d'Alzheimer dans certaines études épidémiologiques. Toutefois, il n'y a pas assez d'éléments scientifiques pour considérer que l'aluminium a un lien causal avec la maladie d'Alzheimer. Chez l'homme, aucune étude ne peut permettre d'explorer si la formation des dégénérescences neurofibrillaires (où est accumulé l'aluminium) est une conséquence ou non de l'accumulation de l'aluminium dans le cerveau [9], [11]. En revanche, des éléments suggèrent que l'accumulation d'aluminium dans le cerveau des malades d'Alzheimer serait un phénomène secondaire de la maladie, notamment du fait d'une plus grande absorption intestinale d'aluminium chez ces malades. Les études réalisées parmi les populations plus fortement exposées (personne dialysées, professionnels de l'industrie d'aluminium), ne permettent pas d'affirmer le rôle exact de l'aluminium dans la maladie d'Alzheimer. Dans les cerveaux des personnes dialysées, les concentrations en aluminium sont élevées, mais des dégénérescences neurofibrillaires sont rarement retrouvées [9]. D'autres études montrent que la consommation chronique d'aluminium peut accroître le risque de développer la maladie d'Alzheimer ([12], [13], [14], [15]).

1.3. Limitations de la teneur en aluminium dans les eaux de consommation humaine

Depuis 1998, la concentration en aluminium dans les eaux potables destinées à la consommation humaine est limitée à 200 µg/L par la directive européenne 98/83/CE [4]. Plus récemment, l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine complète la législation sur la qualité des eaux potables. L'organisation mondiale de la santé a également publié des directives concernant la qualité pour l'eau de boisson [16].

Cette partie a permis de mettre en évidence que l'eau destinée à la consommation humaine est susceptible de contenir naturellement de l'aluminium. Pour les eaux douces de surface et les eaux souterraines, la concentration en aluminium est inférieure à 100 µg/L. Entre le moment de sa captation (nappe, eau de surface) et celui de sa consommation, l'eau peut s'enrichir en aluminium lors de son transport, son traitement en usine ou son stockage dans des infrastructures et des canalisations qui peuvent être revêtues intérieurement avec des matériaux cimentaires. Les tuyaux d'adduction d'eau potable faisant l'objet de cette thèse utilisent un revêtement cimentaire composé de ciment CEM III.

L'eau de consommation circulant à l'intérieur est donc susceptible de s'enrichir en ions provenant de ces revêtements cimentaires et plus particulièrement en aluminium.

2. Le ciment au laitier de haut-fourneau

Le ciment au laitier de haut fourneau, noté CEM III dans la désignation normalisée des ciments [7], est composé de clinker et de laitier de haut fourneau. La norme NF EN 197-1 définit différents types de ciments CEM III suivant le pourcentage de ces deux constituants [7] :

- CEM III/A constitué de 35 à 64 % de clinker et de 36 à 65 % de laitier de haut-fourneau,
- CEM III/B constitué de 20 à 34 % de clinker et de 66 à 80 % de laitier de haut-fourneau,
- CEM III/C constitué de 5 à 19 % de clinker et de 81 à 95 % de laitier de haut-fourneau.

Dans cette partie, les différents constituants des ciments CEM III (clinker et laitier) ainsi que leurs mécanismes d'hydratation sont présentés.

2.1. Le clinker

Le clinker résulte de la cuisson à haute température (1450 °C) d'un mélange composé de 80 % carbonate de calcium (calcaire) et de 20 % d'argile. Il est le composant majoritaire (95 %) du ciment Portland. Le Tableau 1 donne la composition minéralogique moyenne d'un clinker de ciment Portland. Cette composition va varier suivant l'usine de fabrication du clinker et les sources de matières premières utilisées.

Tableau 1 : Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment Portland, d'après Taylor [17]

Constituant	**Notation cimentaire**	**Formule brute**	**% massique des différentes phases dans le clinker**
Silicate tricalcique (alite)	C_3S	Ca_3SiO_5	60-65
Silicate bicalcique (bélite)	C_2S	Ca_2SiO_4	10-20
Aluminate tricalcique	C_3A	$Ca_3Al_2O_6$	8-12
Aluminoferrite tétracalcique	C_4AF	$Ca_4Al_2O_{10}Fe_2$	8-10

2.2. Le laitier granulé de haut-fourneau

2.2.1 Obtention et nature

Le laitier de haut-fourneau est un sous-produit de l'industrie sidérurgique. Il est obtenu dans les hauts fourneaux lors de la production de fonte.

Lors la fabrication de la fonte, un minerai riche en fer, du coke (combustible obtenu par pyrolyse de la houille) et du fondant (fondant calcaire ou magnésien) sont introduits par le haut du haut-fourneau (gueulard) et portés à haute température (1400-1600 °C). Après plusieurs heures, la fonte est récupérée en partie basse du haut-fourneau avec le laitier surnageant. Le laitier se sépare alors de la fonte par différence de densité. Ce dernier est alors soit vitrifié pour être utilisé dans l'industrie cimentaire comme addition minérale, soit cristallisé et utilisé, par exemple, comme granulat De la laine de laitier peut également être fabriquée et utilisée comme isolant thermique. Le laitier utilisé comme addition cimentaire ne peut donc pas être considéré comme un déchet de la fabrication de la fonte, mais comme un co-produit. En effet, la vitrification du laitier demande un équipement spécifique et représente un investissement coûteux pour le producteur de fonte. La valorisation du laitier en tant qu'addition cimentaire dépend donc de la stratégie du producteur et de la rentabilité de l'opération.

Lors du processus de vitrification, le laitier est refroidi rapidement à une température inférieure à 800 °C. Il se forme un verre avec des propriétés hydrauliques latentes, c'est-à-dire que son hydratation nécessite un activateur chimique. Pour être vitrifié, des gouttelettes de laitier sont pulvérisées sous des jets d'eau à haute pression afin d'être refroidi rapidement. Un autre procédé, appelé pelletisation, consiste à refroidir partiellement le laitier à l'eau puis à l'air, dans un tambour [17].

Le laitier de haut-fourneau est riche en oxydes de calcium, de silicium, de magnésium et d'aluminium. La composition des laitiers dépend, entre autre, de la nature du minerai, du type de fondant utilisé, de la consommation de coke, et du type de fonte fabriquée. Le Tableau 2 donne une composition chimique moyenne établie à partir de 27 laitiers de haut fourneau produits en France et au Luxembourg en 1980. Pour être utilisés comme additions cimentaires, les laitiers de haut-fourneau doivent respecter des critères de composition définis dans la norme NF EN 197-1 (Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants) : ils doivent être constitués d'au moins deux tiers en masse de la somme de l'oxyde de calcium (CaO), de l'oxyde de magnésium (MgO) et du dioxyde de silicium (SiO_2). La partie restante contient de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ainsi que de faibles quantités d'autres composants. Le rapport massique (CaO + MgO)/(SiO_2) doit être supérieur à 1,0 [7].

Tableau 2 : Composition chimique moyenne pour 27 laitiers de haut fourneau produits en France et au Luxembourg en 1980 [17]

Eléments	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	MnO	S	TiO_2	Na_2O	K_2O
Proportion en masse (%)	42,24	33,48	13,29	5,95	1,24	0,64	0,94	0,55	0,39	0,70

De nature essentiellement amorphe, la plupart des laitiers vitrifiés possèdent de 5 à 10 % de phases cristallines. Elles sont en général composées de melilite (solution solide d'akermanite $Ca_2MgSi_2O_7$ et de gehlénite $Ca_2Al(AlSi)O_7$) et de merwinite $Ca_3MgSi_2O_8$. Les laitiers vitrifiés ne possèdent pas d'oxydes libres, tels que le FeO, le CaO, et le MgO.

2.2.2. Intérêts et inconvénients de l'utilisation des laitiers de haut fourneau comme addition cimentaire : vue d'ensemble

D'un point de vue environnemental, la substitution d'une partie du clinker par du laitier permet de réduire les émissions de CO_2 liées à la fabrication du ciment. En effet pour 1 kg de clinker produit, environ 1 kg de CO_2 est rejeté dans l'atmosphère dont environ 30 % proviennent des combustibles brulés pour la cuisson et 70 % proviennent de la décarbonatation du calcaire. Le remplacement d'une partie du clinker par des additions minérales permet de réduire les quantités de CO_2 rejeté et d'économiser l'énergie normalement utilisée pour la fabrication du clinker.

L'ajout de laitier de haut fourneau apporte en outre plusieurs avantages techniques. Il permet une amélioration des propriétés de durabilité face à certaines agressions chimiques, telles que la lixiviation, l'attaque sulfatique, la résistance à la pénétration des chlorures. Une réduction de la chaleur d'hydratation du liant est également observée, ce qui peut être avantageux, notamment, pour la réalisation des ouvrages massifs [18]–[23].

L'ajout de laitier a également un impact sur la résistance mécanique à la compression du ciment CEM III comparé au ciment Portland. Au cours des 28 premiers jours d'hydratation, la résistance d'une matrice cimentaire CEM I est supérieure à celle d'une CEM III. Néanmoins, au cours des mois suivants cette dernière augmente jusqu'à égaler la résistance d'une matrice de CEM I ou même à la dépasser suivant la quantité de laitier ajoutée [24]. La Figure 2 illustre ce dernier cas. Toutes choses étant égales par ailleurs, un mortier de CEM I a une meilleure résistance mécanique qu'un mortier de CEM III pendant le premier mois d'hydratation. Cette tendance s'inverse par la suite. Ainsi, à partir de 28 jours d'hydratation au plus tard (environ 20 jours sur la Figure 2), le mortier de CEM III rattrape son retard et développe une résistance mécanique à la compression plus importante que le mortier de CEM I [25].

Ce comportement a également été observé par Bourchy (2018) ou encore par Li et Zhao (2003) pour un CEM III/B [26], [27].

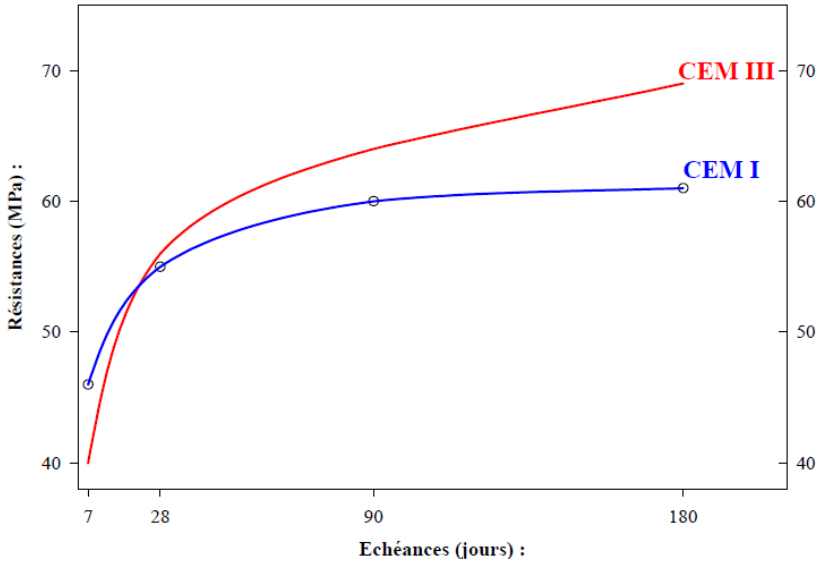


Figure 2 : Evolution des résistances à la compression des ciments CEM III et des ciments CEM I au cours de l'hydratation à 20 °C [25]

La substitution d'une partie du clinker par du laitier va avoir un impact sur la porosité de la matrice cimentaire. Au jeune âge, l'ajout de laitier conduit à un accroissement de porosité et de la taille des pores, de par la faible réactivité des laitiers. Puis après quelques semaines, lorsque la réactivité du laitier se développe et que l'hydratation du clinker se poursuit, la porosité conserve le même ordre de grandeur et la taille des plus gros pores est réduite. La porosité du matériau va dépendre fortement de la réactivité du laitier, de la cure (sèche ou humide, de sa durée et de la température) [28], [29].

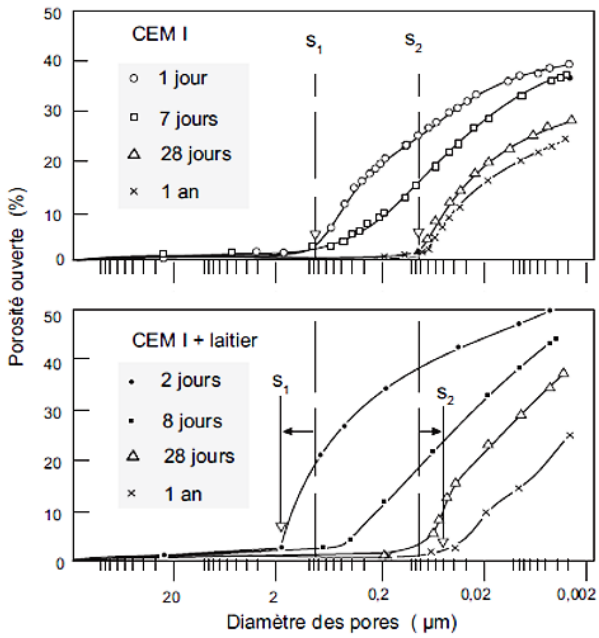


Figure 3 : Influence de l'addition de laitier (70 %) sur l'évolution de la structure porosimétrique des pâtes de ciment au cours du temps (S_1 correspond à la taille de pénétration au jeune âge et S_2 à la taille des plus gros pores après 1 an d'hydratation)[28]

Plusieurs études ont porté sur la carbonatation des matériaux à base de CEM III [30]–[32]. Elles ont montré que l'ajout de laitier dans la matrice entraîne une carbonatation plus importante du matériau. Sisomphon (2007) a montré qu'en carbonatation accélérée, un béton à base de CEM III possède une profondeur carbonatée plus importante que le béton à base de CEM I (16 mm pour le béton de CEM III contre 9 mm pour le béton de CEM I) après 9 semaines de carbonatation [31]. Bouikni (2009) a montré que plus le taux de substitution est grand, plus la carbonatation du matériau est élevée. Ainsi un béton avec un liant à 65 % de laitier sera carbonaté entre 10 % et 20 % plus qu'un béton avec un liant à 50 % de laitier en condition naturelle. Ces pourcentages montent à 30 % et 50 % dans des conditions de carbonatation accélérées [30]. Cette augmentation de la carbonatation est due à la réduction du taux de portlandite dans le matériau, une partie du clinker étant substituée par du laitier [24], [31].

2.3. L'hydratation du CEM III

2.3.1. Hydratation du clinker

Le clinker est principalement composé de C_3S (60-65 %), de C_2S (10-20 %), de C_3A (8-12 %) et de C_4AF (8-16 %).

- Hydratation du C_3S et du C_2S

L'hydratation des deux phases majoritaires du clinker, l'alite (C_3S) et la bélite (C_2S), se produit selon les réactions suivantes :

$$C_3S + (3\text{-}x+y)\ H \rightarrow C_x\text{-}S\text{-}H_y + (3\text{-}x)\ CH \qquad (R.\ 1)$$

$$C_2S + (2\text{-}x'+y')\ H \rightarrow C_{x'}\text{-}S\text{-}H_{y'} + (2\text{-}x')\ CH \qquad (R.\ 2)$$

Les réactions 1 et 2 conduisent à la formation des mêmes produits : de la portlandite (CH) et des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Toutefois, en présence de C_3S, l'hydratation du C_2S est plus lente, la proportion de portlandite formée est plus faible et la réaction est moins exothermique que pour le C_3S [17].

- Hydratation du C_3A et du C_4AF

La réaction du C_3A avec l'eau est rapide et exothermique. Elle conduit à la précipitation des aluminates de calcium hydratés. Les produits obtenus dans la réaction 3 sont instables et se recombinent pour former le C_3AH_6.

$$2\ C_3A + 21\ H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \qquad (R.\ 3)$$

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2\ C_3AH_6 + 9\ H \qquad (R.\ 4)$$

Pour retarder la précipitation des aluminates de calcium hydratés, un régulateur de prise est introduit. Il s'agit généralement de sulfate de calcium hydraté sous forme de gypse, d'hémihydrate ou d'anhydrite. En présence du régulateur, il se forme de l'ettringite ($C_6A\check{S}_3H_{32}$) (R. 5) jusqu'à épuisement de la source de sulfates. La solution est alors sous-saturée par rapport à l'ettringite qui se dissout et forme du monosulfoaluminate de calcium hydraté ($C_4A\check{S}H_{12}$) par réaction avec le C_3A restant. Lorsque la source de sulfates est épuisée, il se forme alors des hydroaluminates de calcium, tels que le C_4AH_{13} et le C_3AH_6.

$$C_3A + 3CH\check{S}_2 + 26\ H \rightarrow C_6A\check{S}_3H_{32} \qquad (R.\ 5)$$

$$C_3A + C_6A\check{S}_3H_{32} + 4\ H \rightarrow 3\ C_4A\check{S}H_{12} \qquad (R.\ 6)$$

L'hydratation du C_4AF est proche de celle du C_3A, sans régulateur de prise l'équation-bilan est la suivante :

$$3\ C_4AF + 30\ H \rightarrow 4\ C_3(A,F)H_6 + 2(A,F)H_3 \quad \text{(R. 7)}$$

Avec le régulateur de prise, les phases obtenues sont $C_6(A,F)\check{S}_3H_{32}$, $C_4(A,F)\check{S}H_{12}$ et $C_3(A,F)H_6$.

Selon les auteurs, les rapports C/S, les réactions bilans peuvent varier. Par exemple, pour l'hydratation du C_4AF, cela va dépendre de la présence de portlandite dans le milieu réactionnel. Ainsi, Tennis et Jenning (2000) obtiennent la réaction 8 alors que Merzouki et al. (2013) aboutissent à la réaction 9 ([33], [34]).

$$C_4AF + 2CH + 10H \rightarrow 2\ C_3(A,F)H_6 \quad \text{(R. 8)}$$

$$C_4AF + 10H \rightarrow C_3(A,F)H_6 + CH + FH_3 \quad \text{(R. 9)}$$

2.3.2. Activation de l'hydratation du laitier

L'initiation des réactions d'hydratation du laitier nécessite un milieu basique et la solubilisation du laitier est optimale pour des pH supérieurs à 12. Les composés les plus basiques du laitier peuvent être dissouts par l'eau mais la vitesse de dissolution est beaucoup plus lente que pour des solutions basiques. Dans le cas des ciments au laitier de haut-fourneau, l'hydratation se fait une fois que l'hydratation du clinker a commencé : le milieu basique est généré par l'hydratation du clinker, plus particulièrement par l'équilibre de dissolution-précipitation de la portlandite et par la présence des alcalins.

Des agents activants, autres que le ciment, peuvent également être utilisés. Il peut s'agir d'agents alcalins (soude, carbonate de sodium, silicate de soude, chaux), d'agents sulfatiques (gypse, hémihydrate, anhydrite, phosphogypse), ou d'un mélange des deux (alcalins et sulfatiques) [22].

2.3.3. Hydratation des ciments au laitier de haut-fourneau

L'hydratation des ciments aux laitiers produit, principalement, les mêmes types d'hydrates que ceux formés lors de l'hydratation du clinker. Il se forme des C-S-H, de l'ettringite ainsi que des phases AFm et de l'hydrogrenat (C_3AH_6 / C_3ASH_4). De la portlandite est également formée mais elle est consommée, au moins partiellement, au cours du temps pour hydrater le laitier.

Dans les ciments CEM I, de l'aluminium est incorporé en faible quantité dans la structure des C-S-H. Lorsque l'aluminium est incorporé en plus grande quantité, comme dans le cas des produits issus de l'hydratation des additions cimentaires riches en aluminium, les hydrates sont alors notés C-A-S-H et

leurs propriétés chimiques et leur structure sont modifiées par rapport à celle des C-S-H. La formation des C-A-S-H est favorisée dans les CEM III grâce à la quantité importante d'aluminium présent dans les laitiers et par des rapports C/S dans les C-S-H plus faibles que dans ceux issus de l'hydratation du clinker. Lorsque le rapport C/S est faible, la quantité d'aluminium incorporé est plus importante [35].

D'autres hydrates sont également présents dans les pâtes de CEM III : l'hydrotalcite (M_6AH_{13}) ou encore de la strätlingite (C_2ASH_8).

La quantité des différents hydrates formés dépend notamment de la quantité de laitier dans le mélange initial.

La Figure 4 présente les principaux hydrates des pâtes de CEM III suivant la quantité de laitier de haut fourneau (modélisation de Lothenbach, 2011, réalisée en supposant que la totalité du ciment Portland ainsi que 75 % du laitier ont réagi) [36]. Lors de l'hydratation des ciments CEM III, des C-A-S-H, de l'ettringite, des AFm et de l'hydrotalcite sont présents. De plus, deux types de C-A-S-H sont distingués suivant leur structure (jennite et tobermorite). Ceci est lié au modèle utilisé qui contient deux C-A-S-H à fort et faible rapport C/S. Pour un pourcentage de laitier supérieur à 65 %, il n'y a plus de portlandite. Ce pourcentage correspond également à une hausse de la quantité des C-A-S-H de type tobermorite. La strätlingite est également présente pour un pourcentage de laitier supérieur à 80 %. Le ciment utilisé pour cette étude est un CEM III/B contenant 71 % de laitier.

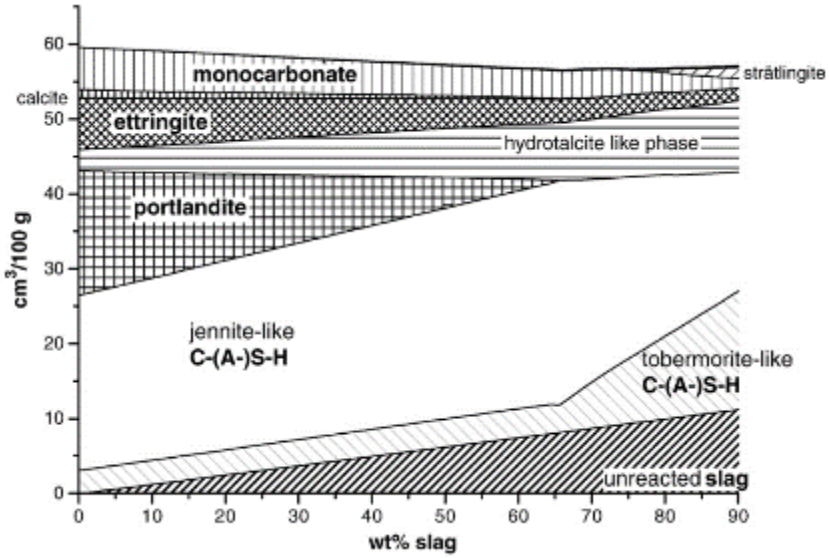


Figure 4 : Simulation de la quantité des hydrates formés lors de l'hydratation d'un ciment au laitier [36]

Plusieurs facteurs peuvent influer sur le degré d'hydratation du ciment CEM III : l'origine du laitier, sa composition chimique, la température d'hydratation, l'origine du clinker et son interaction avec le laitier. Ainsi, deux laitiers différents peuvent présenter des degrés de réaction différents à un instant t et peuvent ainsi conduire à des pâtes cimentaires de microstructures différentes [37]–[40].

3. Hydrates alumineux des matrices cimentaires de CEM III

Les matrices cimentaires de CEM III sont susceptibles de relarguer de l'aluminium lors de la lixiviation. Cette partie détaille la structure et la composition chimique des différents hydrates alumineux composant ces matrices. Les anhydres du ciment CEM III peuvent également être une source d'aluminium lors de la lixiviation. Il s'agit dans ce cas des phases C_4AF et C_3A du clinker et de l'aluminium contenus dans le laitier sous forme cristalline ou vitreuse.

3.1. Les C-A-S-H

Les C-S-H font partie des principaux hydrates des pâtes de ciment (CEM I et CEM III). De l'aluminium peut s'incorporer dans ces hydrates, qui sont alors notés C-A-S-H. Ce phénomène est accentué lorsque le ciment est riche en aluminium comme les CEM III. Ce paragraphe traitera dans un premier temps des C-S-H puis s'intéressera aux C-A-S-H.

3.1.1. Les C-S-H

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont les principaux hydrates constituant la phase liante de la pâte de ciment. Les C-S-H sont faiblement cristallisés et se présentent sous la forme de particules nanométriques agrégées les unes aux autres. La taille de ces particules est d'environ 60x50x5 nm^3 pour $1 < Ca/Si < 1,5$ et de 60x30x5 nm^3 pour $1,7 < Ca/Si < 2$ [41].

La stœchiométrie des C-S-H est liée à la composition de la solution porale avec laquelle ils sont à l'équilibre : plus la solution interstitielle est concentrée en calcium (ou faible en silicium), plus le rapport C/S des C-S-H est élevé. Le rapport C/S est généralement compris entre 0,7 et 1,45. Ces limites sont fixées par le produit de solubilité de la silice amorphe (limite inférieure) et de la portlandite (limite supérieure) (Figure 5). Dans les pâtes cimentaires, la borne supérieure du rapport C/S est généralement de 1,7 mais peut aller jusqu'à 2. Dans ce cas, la solution est sursaturée par rapport à la portlandite, ce qui entraîne un rapport C/S plus important.

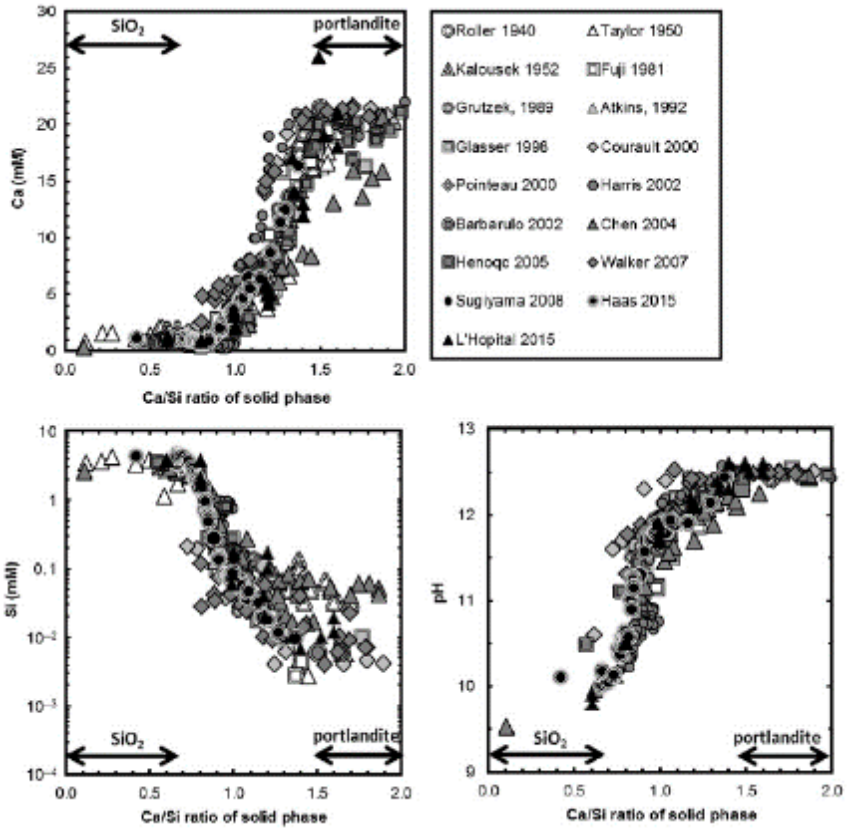


Figure 5 : Relation entre le rapport C/S des C-S-H et la quantité de calcium ou silicium présent dans la phase aqueuse [35]

Les C-S-H possèdent une structure lamellaire, composée d'une couche d'oxydes de calcium avec, de part et d'autre, des chaînes de silicates organisées en structure « dreierketten » (motifs de trois tétraèdres de silice qui se répètent). Les interfeuillets contiennent des ions calcium et des molécules d'eau. Les chaînes de silicate sont constituées de dimères de silicates reliés parfois entre eux par un tétraèdre, appelé tétraèdre pontant, formant ainsi des pentaèdres. La structure des C-S-H est illustrée en Figure 6.

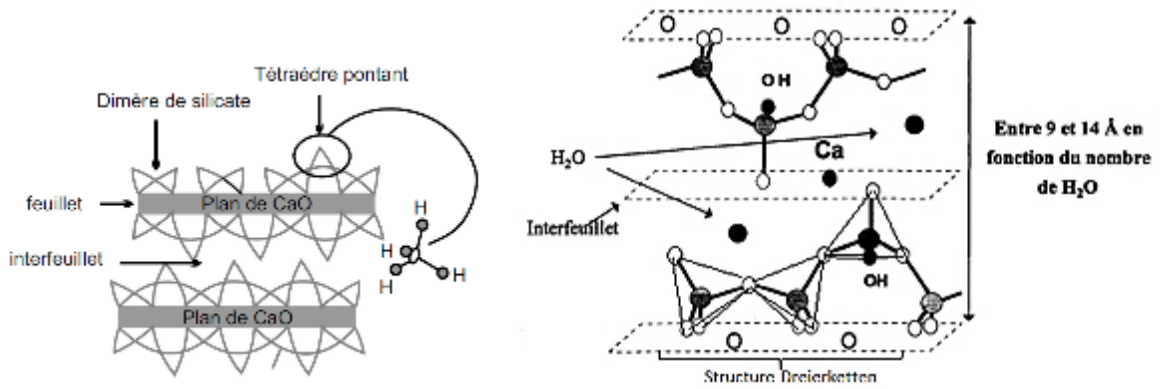


Figure 6 : Représentations schématiques de la structure des C-S-H [42], [43]

La structure des C-S-H a été longuement étudiée mais il existe encore des points de controverse. Pour les C-S-H de faible rapport C/S (0,7 < C/S < 1,5), leur structure atomique est proche de la tobermorite (minéral naturel utilisé pour décrire la structure des C-S-H car ils possèdent une structure proche présentée en Figure 7) [44]. Pour les C-S-H de rapport C/S supérieur à 1,5, la structure n'est pas encore bien définie et est sujette à discussion. Cependant, il semblerait que ces C-S-H gardent une structure proche de celle de la tobermorite [35], [45].

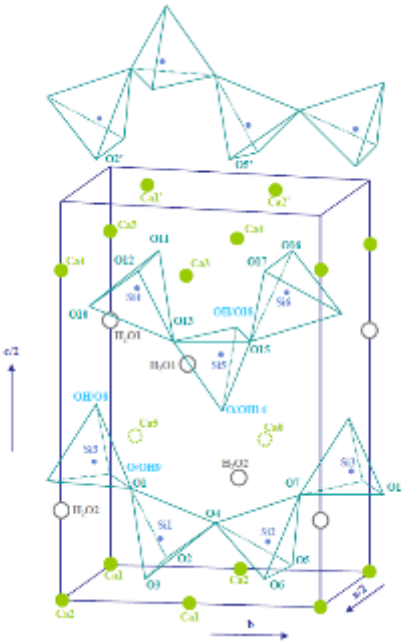


Figure 7 : Structure de la tobermorite 11 Å [46]

Comme évoqué précédemment, la stœchiométrie des C-S-H influence leur structure. Plus le rapport C/S est élevé, plus les chaînes de silicates sont courtes. Une diminution du rapport C/S entraîne un allongement des chaînes :

- Pour des C/S élevés, une majorité de dimères sont observés ;
- Pour des C/S = 1,2, des pentamères sont observés ;
- Pour des C/S = 1, des chaînes de 7 motifs ou plus sont présentes.

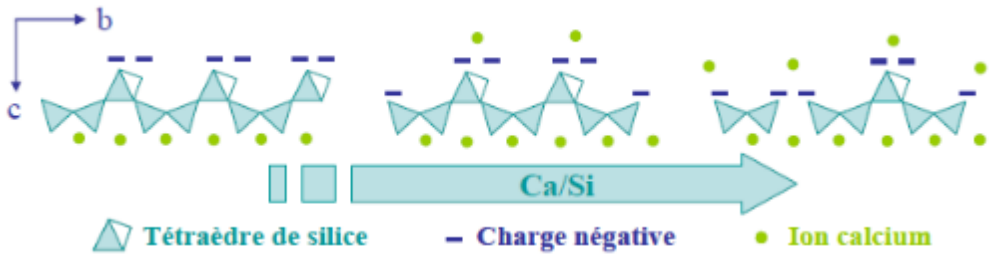


Figure 8 : Structure simplifiée des C-S-H en fonction du rapport C/S. Une seule chaîne silicatée de chaque feuillet est représentée. Les molécules d'eau ne sont pas représentées [47].

3.1.2. Les C-A-S-H

Lorsque la solution interstitielle est riche en aluminium, une partie peut être incorporée dans les C-S-H. Les hydrates correspondant sont alors notés C-A-S-H. L'incorporation de l'Al dans la structure des silicates de calcium hydratés est marquée lorsque le clinker est partiellement substitué par des additions riches en aluminium, telles que le laitier, le métakaolin ou les cendres volantes. Le rapport Al/Si augmente avec la concentration en aluminium dans la solution [48], [49]. Le Tableau 3 présente les rapports Ca/Si et Al/Si obtenus pour différentes compositions de ciment plus ou moins riches en laitier. La forte quantité de laitier dans la composition des pâtes cimentaires entraine une augmentation de l'incorporation de l'aluminium dans les C-A-S-H et une diminution du rapport Ca/Si. Pour la pâte cimentaire composée à 75 % de laitier, le rapport Ca/Si est de 1,31 et le rapport Al/Si est de 0,23 ou 0,16 (suivant la méthode utilisée) [40], [50].

Tableau 3 : Rapport Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H dans un ciment au laitier de 20 ans (Rapports Al/Si déterminés par déconvolution des signaux ^{29}Si RMN en utilisant respectivement 3 ou 4 pics pour les C-S-H) [50]

% laitier	Ca/Si	Al/Si	
		RMN	TEM
0	1,81	0,08	0,10
10	1,60	0,12	0,15
25	1,55	0,13	0,11
50	1,32	0,20	0,14
75	1,31	0,23	0,16
90	1,18	0,20	0,18
100	1,08	0,23	0,19

L'incorporation d'aluminium entraîne un changement dans la structure des C-S-H, en augmentant la distance interfeuillet [51]. Avec l'incorporation d'aluminium dans la structure, la solubilité des C-(A)-S-H est également impactée : celle-ci diminue avec l'incorporation d'aluminium dans la structure [52], [53].

L'aluminium dans les C-A-S-H peut avoir différents environnements chimiques. Il peut être tétraédrique (Al_{IV}), pentaédrique (Al_V), et/ou hexaédrique (Al_{VI}). L'aluminium s'insère principalement en environnement tétraédrique, par substitution d'un silicium tétravalent (Si^{4+}) par un aluminium trivalent (Al^{3+}). Cette substitution entraîne un excès de charges négatives, qui ne peut être compensé uniquement par les ions calcium. Il a été supposé que l'Al_V, présent dans l'interfeuillet des C-S-H, compense l'excès de charges négatives en jouant le rôle de contre-ion [54]. Cependant, la quantité d'Al_V n'est pas liée à la quantité d'Al_{IV} (Figure 9). L'aluminium hexaédrique est présent en interfeuillet ou en surface des C-S-H sous forme de TAH (Third Aluminium Hydrate). Il pourrait s'agir d'hydroxyde d'aluminium amorphe ou d'aluminate de calcium hydraté [35], [44], [52], [54]–[56].

La Figure 9 montre une diminution de la quantité d'Al_{IV} lorsque le rapport C/S augmente. Ce phénomène est dû à la dépolymérisation des chaînes silicatées.

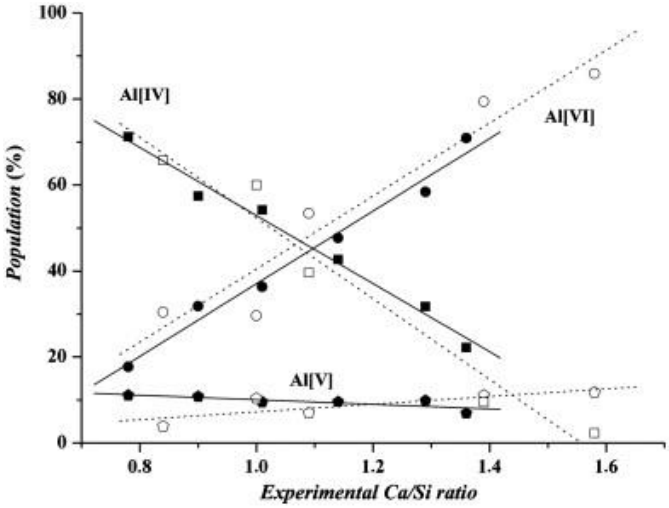


Figure 9 : Spéciation de Al_{IV}, Al_V et Al_{VI} en fonction du rapport Ca/Si [44]

3.3. L'ettringite

L'ettringite est l'un des principaux hydrates produits lors de l'hydratation des ciments Portland. De formule $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$ ($C_6A\check{S}_3H_{32}$ en notation cimentaire), l'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles. Cet hydrate se forme suite à la réaction entre le régulateur de prise (anhydrite, hémi-hydrate, gypse) et le C_3A. La structure de l'ettringite est composée de colonnes de cations coordinés

par les oxygènes des hydroxydes et des molécules d'eau (Figure 10). Les ions sulfates servent à assurer l'électroneutralité du système [42].

L'ettringite est stable à température ambiante mais est très sensible à l'augmentation de température. A partir de 50 °C, elle commence à se dégrader et à perdre son eau liée [57].

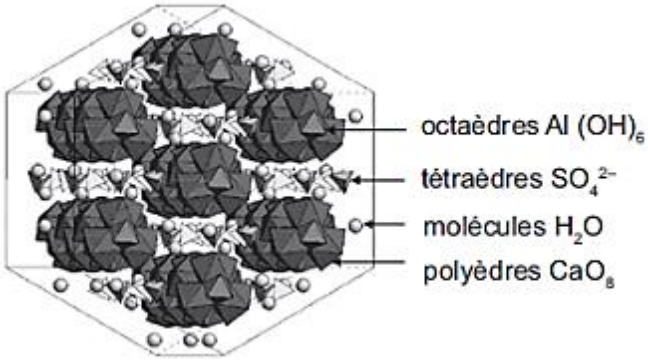


Figure 10 : Structure cristalline de l'ettringite [42]

3.4. Les AFm

Il existe différents types d'aluminates de calcium rassemblés sous le nom d'AFm. Ces hydrates ont une structure qui dérive de celle de la portlandite (structure en feuillet, Figure 11). Certains ions calcium (Ca^{2+}) de la structure sont remplacés par des ions trivalents, majoritairement des ions aluminium (Al^{3+}) et minoritairement des ions ferrique (Fe^{3+}). Cette substitution entraîne un excès de charges positives compensé par la présence d'anions dans l'interfeuillet. Ces anions peuvent être de différentes natures : OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, etc. Le Tableau 4 rassemble différentes compositions d'AFm. La stabilité des phases AFm dépend de la nature de l'anion équilibrant la charge. Ainsi, les AFm contenant des ions carbonates vont avoir une meilleure stabilité, à 25 °C, que les AFm contenant des ions sulfates [42], [58].

Tableau 4 : Composition de différentes phases AFm [59]

Composition chimique	**Composition des feuillets**	**Composition de l'interfeuillet**
$Ca_2Al_2O_{13}H_{16}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	$Al(HO)_4^-, H_2O$
$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	$Al(HO)_4^-, H_2O$
$Ca_4Al_2O_{26}H_{38}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	$HO^-, 4\ H_2O$
$Ca_4Al_2O_{20}H_{26}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	HO^-, H_2O
$Ca_4Al_2SO_{22}H_{12}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	$0,5\ SO_4^{2-}, H_2O$
$Ca_4Al_2N_2O_{22}H_{10}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	NO_3^-
$Ca_4Al_2Cl_2O_{16}H_{10}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	Cl^-
$Ca_4Al_2CO_{20}H_{11}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	$0,5\ CO_3^{2-}, 0,5\ H_20$
$Ca_{3,5}Al_2C_{0,5}O_{19,5}H_{11}$	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	$0,5\ CO_3^{2-}, 0,5\ H_20$
C_2ASH_8	$[2\ Ca, Al(HO)_6, 2\ H_2O]^+$	$AlSiO_3(OH)^{2-}, 2\ H_2O$

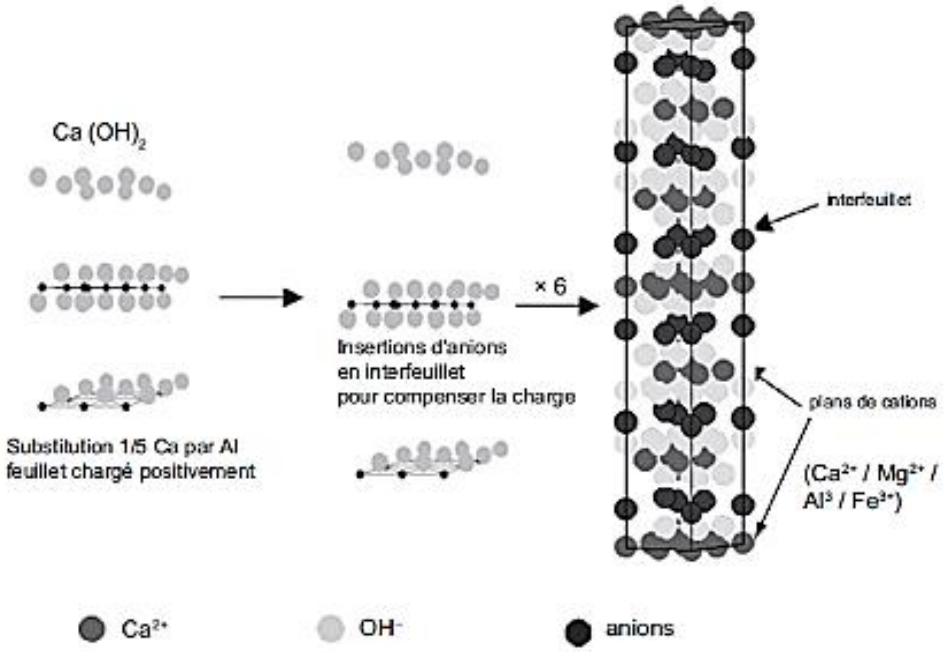


Figure 11 : Représentation schématique de la substitution cationique et de la compensation de charge dans les phases de type AFm [42]

3.5. L'hydrotalcite

Les hydrotalcites font partie du groupe des hydroxydes doubles lamellaires. Ils ont pour formule générale $[Me^{2+}_{1-x}Me^{3+}_x(OH)_2]^{x+}\ [A^{m-}]_{x/m}\cdot nH_2O$ avec Me^{2+} un métal divalent (magnésium), Me^{3+} un métal trivalent (aluminium) et A^{m-} un anion équilibrant les charges. Ces phases ont ainsi une structure proche

de la brucite ($Mg(OH)_2$) dans laquelle certains ions Mg^{2+} sont substitués par des ions Al^{3+}. L'excès de charges positives entraîné par cette substitution est compensé par la présence d'anions en interfeuillet, tels que : OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^- [60], [61].

L'hydrotalcite est formée lors de l'hydratation des ciments aux laitiers mais est très peu produite lors de l'hydratation des ciments Portland [17].

3.6. L'hydrogrenat

L'hydrogrenat, $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$, est le moins soluble des aluminates de calcium hydratés. Cet hydrate est rarement formé lors de l'hydratation des ciments Portland. Il est plus couramment formé lors de l'hydratation des ciments alumineux. Sa structure cristalline est proche de celle du grenat ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$). Suivant la valeur de « x » de l'hydrate ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$), les tétraèdres de silicate sont plus ou moins substitués par des ions hydroxyde. Ce facteur dépend de la concentration en silicium dans la solution interstitielle. Si x = 0, de l'hydrogrossulat est présent, pour 0 < x < 1,5 de l'hibschite et pour 1,5 < x <3 de la katoïte.

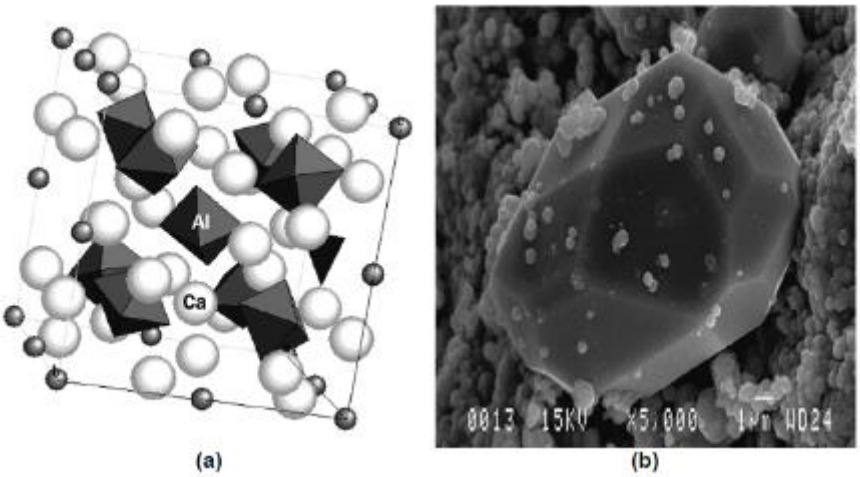


Figure 12 : a) structure cristalline de l'hydrogrenat ; (b) image en microscopie électronique à balayage de cristaux d'hydrogrenat [42]

Plusieurs hydrates alumineux sont présents dans la pâte des CEM III et sont susceptibles de relarguer de l'aluminium lors de la lixiviation par l'eau potable. Les anhydres du laitier et du clinker, encore présents dans la pâte cimentaire, peuvent également être une source d'aluminium lors de la lixiviation.

4. Lixiviation des matériaux cimentaires

L'exposition de mortiers à l'eau potable dans des conditions hydrodynamiques caractéristiques est susceptible de générer une lixiviation du matériau et donc d'entraîner une dégradation de ce dernier. Cette partie expose dans un premier temps le principe de la lixiviation et détaille ensuite les phénomènes se produisant lors de la lixiviation des matrices cimentaires de CEM I et CEM III, ainsi que les paramètres environnementaux influençant la lixiviation des matériaux cimentaires tels que la nature de la solution de lixiviation (pH et composition), la température et la carbonatation de l'échantillon.

4.1. Principe

Lorsqu'un matériau cimentaire est mis en contact avec une eau pure ou faiblement chargée, il se produit deux phénomènes :

- Un gradient de concentrations entre la solution interstitielle du matériau, en équilibre avec les hydrates de la pâte cimentaire, et la solution agressive se créée et aboutit au transfert d'ions par diffusion.
- La solution interstitielle n'est plus à l'équilibre avec les hydrates du ciment (phénomène de sur/sous saturation) ce qui engendre des phénomènes de dissolution ou précipitation de phases pour rétablir l'équilibre.

La cinétique de dégradation des matériaux cimentaires est la résultante des cinétiques de ces deux phénomènes dont le plus lent impose sa vitesse. Ainsi, si la diffusion est plus lente que les réactions chimiques de dissolution/précipitation, le flux de lixiviation est imposé par la diffusion et s'exprime comme une fonction affine de la racine carrée du temps tant que le matériau possède une zone inaltérée et que la solution de lixiviation est de composition constante. Dans ce cas, un équilibre chimique local est supposé entre la solution interstitielle et la pâte cimentaire, c'est-à-dire qu'à chaque instant des fronts de dissolution/précipitation nets seront observés car, dès qu'une phase solide est sur- ou sous-saturée par rapport à la solution de lixiviation, elle précipite ou se dissout instantanément. Si la diffusion est plus rapide que les réactions chimiques, le flux de lixiviation est imposé par les cinétiques de ces réactions, ce qui se traduira, dans la pâte cimentaire, par une diminution ou une augmentation progressive des phases solides pouvant précipiter ou se dissoudre [62], [63].

4.2. Lixiviation des matrices cimentaires à base de ciment CEM I

La lixiviation des pâtes de ciment CEM I a été beaucoup étudiée et les mécanismes mis en jeu sont relativement bien connus [43], [62], [64]–[71]. Lorsqu'un matériau cimentaire est lixivié par une eau pure à pH 7, l'attaque qu'il subit consiste principalement en une dissolution progressive des différents hydrates suivant leur solubilité [62]. La lixiviation successive de ces hydrates se traduit spatialement par la formation de fronts de dissolution (Figure 13).

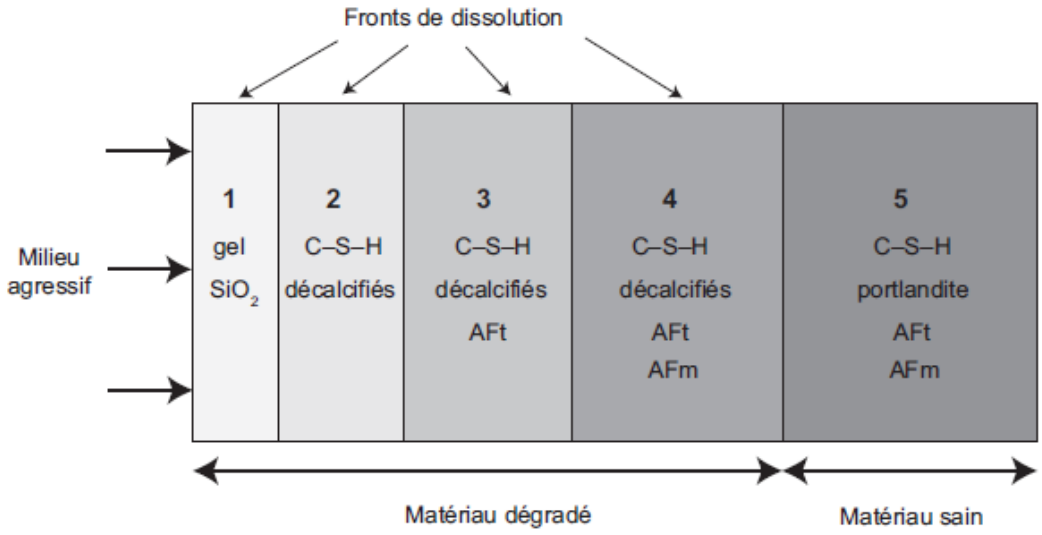


Figure 13 : Schéma représentant les fronts de dissolution obtenu après la lixiviation d'un ciment CEM I [18]

La portlandite est le plus soluble des hydrates cimentaires et est la première à être dissoute (Tableau 5). S'ensuit alors la décalcification progressive des C-S-H, dont la solubilité varie notamment suivant le rapport C/S. En parallèle de la lixiviation des C-S-H (décalcification) , les phases AFm sont dissoutes, puis l'ettringite et enfin la calcite, formée pendant le stockage du ciment ou pendant l'hydratation du matériau [64]. D'autres facteurs influent également sur la solubilité des C-S-H, tels que la teneur en alcalins de la solution porale ou l'incorporation d'aluminium dans leur structure.

Tableau 5 : Produits de solubilités des différents hydrates cimentaires à 25 °C [18], [72]

Hydrates	pK = -log(Keq)	pH de dissolution
Portlandite	5,2	12,5
C-S-H	pK = 5,84(C/S) + 2,02 pK = 14,75(C/S) + 0,083 C/S : rapport molaire du C-S-H	~ 10,5 – 8,8
Monosulfoaluminate	29,25	/
Ettringite	43,9	10,6

Lors de la lixiviation à un pH maintenu à 7 d'une pâte de ciment Portland, les hydrogrenats sont peu voire pas dissous lors de l'essai et sont considérés comme chimiquement inertes. De la même manière, les hydrotalcites sont peu dissoutes au cours du test de lixiviation et ont une solubilité très faible à des pH faiblement basiques [64].

4.3. Lixiviation des matrices cimentaires à base de ciment CEM III

Certaines études ont été réalisées sur la lixiviation des matériaux cimentaires contenant du laitier [21], [73]–[79]. Lors de la lixiviation des pâtes de ciment CEM III, les phénomènes de dissolution et précipitation des hydrates cimentaires sont proches de ceux observés lors de la lixiviation des pâtes de CEM I avec en premier lieu une lixiviation de la portlandite, des C-S-H, des AFm et de l'ettringite. Cependant, dans les matériaux cimentaires CEM III, une grande partie des C-S-H contient de l'aluminium et la lixiviation des C-A-S-H n'est pas détaillée dans la littérature. Suivant les hydrates présents dans la pâte cimentaire et leur quantité, la lixiviation des matrices CEM III peut donc différer des matrices CEM I.

Pour un même rapport E/C, la profondeur dégradée au cours du temps est plus faible pour une pâte de CEM III que pour une pâte de CEM I traduisant les propriétés de durabilité des ciments au laitier lors d'un contact avec l'eau. Cette différence peut avoir différentes origines :

- les additions minérales diminuent la diffusivité ionique du fait d'une modification de la structure de la porosité [19], [74], [80]–[82].
- la quantité de portlandite est moins importante dans un CEM III : il y a moins de clinker dans la composition initiale. De plus, une partie de la portlandite est consommée pour activer le laitier. Or, la lixiviation de la portlandite augmente la diffusivité ionique dans le matériau lixivié, ce qui participe à l'augmentation de la cinétique de lixiviation [74].
- l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H diminue leur solubilité [47], [83].

La Figure 14 présente une série de photographies représentant l'épaisseur dégradée pour différentes pâtes cimentaires de CEM I, CEM II/A et CEM III/A préalablement lixiviées à l'eau ultra pure pendant 114 jours à 26 °C. L'épaisseur dégradée est d'environ 1 mm pour la pâte de CEM I et de 0,5 mm pour la pâte de CEM III [74]. Dans ce cas, la profondeur altérée détectable visuellement pour la pâte de CEM III est deux fois moins importantes que celle de la pâte de CEM I.

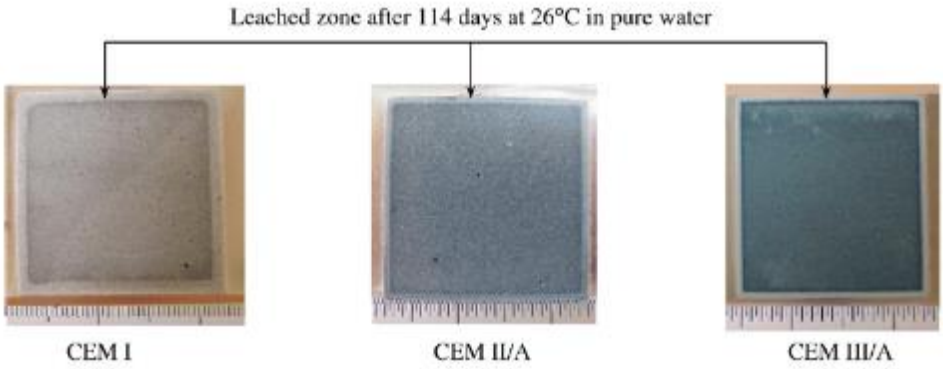


Figure 14 : Epaisseur dégradée pour une pâte cimentaire CEM I, CEM II/A et CEM III/A lixiviée à l'eau ultra pure pendant 114 jours à 26 °C [74]

La lixiviation de l'aluminium a été peu étudiée dans la littérature aussi bien dans les précédentes études sur les pâtes de ciment CEM III que sur les pâtes de ciment CEM I [73], [84], [85]. Cependant des études menées par Bertron et al. (2005) (Figure 15) ont montré que la quantité d'aluminium lixiviée est beaucoup plus importante pour une matrice de CEM III/B (à 68 % de laitier) que pour une matrice de CEM I comparativement à la quantité d'aluminium présente initialement dans le liant lorsque le matériau est lixivié à pH 4 par une solution d'acide acétique [73], [84].

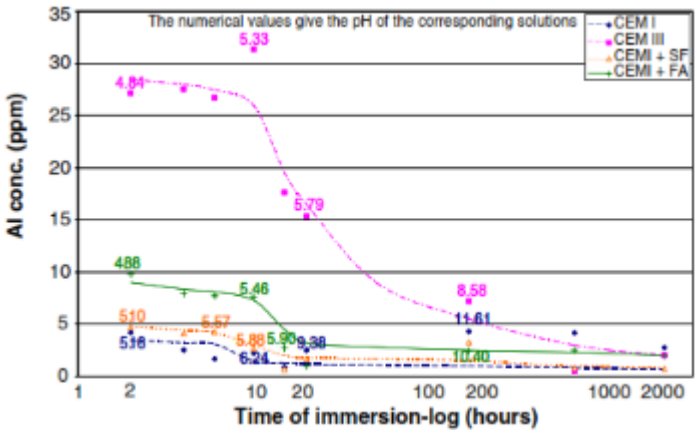


Figure 15 : Quantité d'aluminium lixiviée par l'acide acétique en fonction du temps d'immersion pour différente type de ciment (CEM I, CEM I + 10 % de fumée de silice, CEM I + 50 % de cendres volantes et CEM III/B) [84]

En effet, un ciment CEM III possède plus d'aluminium dans sa composition initiale qu'un CEM I. Cependant, comme le montre le Tableau 6, la quantité d'aluminium lixiviée n'est pas corrélée à la quantité initiale d'aluminium dans l'échantillon. Alors que la pâte de ciment CEM III/B contient environ 2 fois plus d'aluminium que la pâte de ciment CEM I, il y a environ 11 fois plus d'aluminium lixivié pour une pâte de CEM III. Néanmoins il convient de noter pour cet essai, réalisé avec une solution d'acide acétique, que des phénomènes de complexation entre l'acétate et l'aluminium peuvent se produire et influer sur la lixiviation de ce dernier [86].

Tableau 6 : Masse de l'aluminium dans l'échantillon, en solution après 6h et taux de dissolution de l'élément [84]

Elément		Liant	
		CEM I	**CEM III**
Al	Masse dans l'échantillon (mg)	41	93
	Masse en solution après 6 h (mg)	0,127	1,378
	Taux de dissolution	**0,19**	**0,94**

Müllauer et al. (2015) ont également étudié la lixiviation de l'aluminium. Ils ont montré un comportement similaire lorsqu'une matrice de CEM III/B (à 70 % de laitier) est lixiviée à l'eau ultra pure pendant 56 jours au cours desquel les renouvellements ont été effectués à 1, 2, 4, 9, 16 et 24 jours (Figure 16) [73]. En début de test, les quantités d'aluminium lixiviées sont plus importantes pour le liant à base de CEM III que pour le liant à base de CEM I. Cette tendance s'inverse à partir du 30ème jour de l'essai. Ils proposent également un mécanisme de lixiviation pour l'aluminium pour un pH supérieur à 11 : il serait principalement contrôlé par un mécanisme de dissolution de surface lié à la dissolution de l'ettringite et des AFm, la diffusion n'affecte pas fortement la lixiviation de l'aluminium.

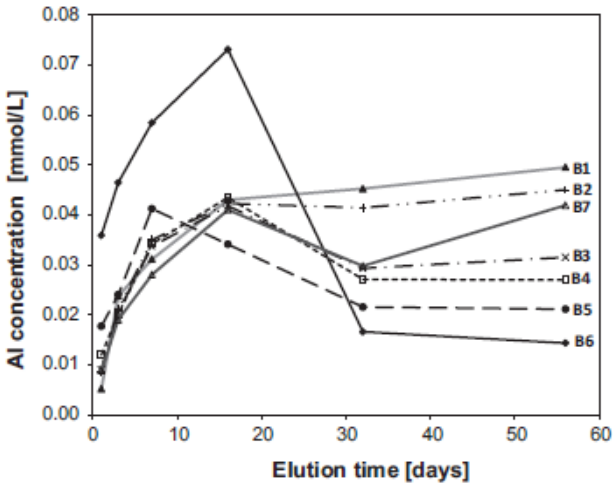


Figure 16 : Quantité d'aluminium lixiviée par l'eau déminéralisée lors d'un Tank test pour différents types de béton (liant B1 : ciment Portland, liant B6 : ciment au laitier de haut fourneau à hauteur de 70% de laitier) [73]

La nature du ciment (CEM I ou CEM III) est déterminante pour la lixiviation du matériau. Cependant, d'autres facteurs, liés à l'environnement, sont à prendre en compte lors de la lixiviation du matériau.

4.4. Influence de l'environnement

La lixiviation de la matrice cimentaire est fortement influencée par son environnement. Différents facteurs jouent un rôle : caractéristiques chimiques de la solution de lixiviation (pH, composition), la température ou encore la carbonatation initiale de l'échantillon.

4.4.1. Influence du pH

Revertegat et al. (1992) ont montré l'influence du pH de la solution de lixiviation sur deux pâtes de ciment (CEM I et CEM V) [87]. Pour ces deux types de pâtes cimentaires, une diminution du pH entraîne une augmentation de la cinétique de lixiviation :

- A pH 11,5, 34% du Ca du CEM I a été lixivié au bout de 3 ans.
- A pH 4,6, 75% du Ca du CEM I a été lixivié au bout de 3 ans.

Kamali (2003) a également simulé la profondeur lixiviée d'une pâte de ciment Portland à différent pH (Figure 17). Plus le pH est acide plus la profondeur lixiviée est grande [88].

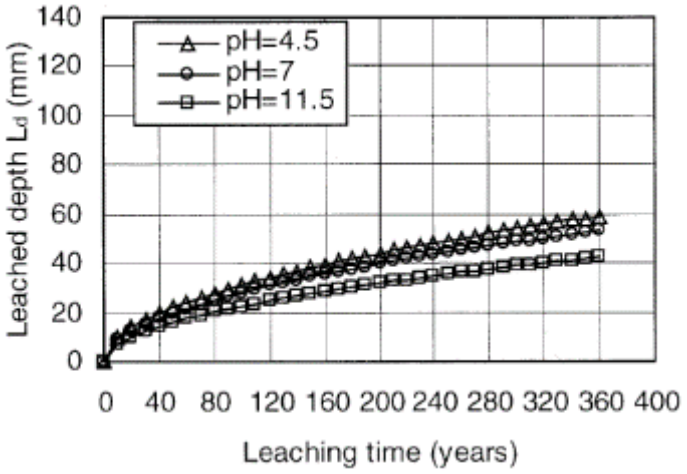


Figure 17 : Simulation de la profondeur lixiviée en fonction du temps à différents pH pour une pâte de ciment Portland pour un E/C de 0,4 à 20 °C [88]

Berton (2005) a également étudié l'influence du pH sur la dégradation des matrices cimentaires CEM I et CEM III/B (à 68 % de laitier) lixiviées par l'acide acétique. Comme pour l'étude précédente, plus le pH de lixiviation est acide plus la profondeur lixiviée est importante aussi bien pour un matériau cimentaire CEM I que CEM III/B. Ainsi une diminution de pH de 6 à 4 accélère fortement les cinétiques de dégradation : les profondeurs dégradées sont 3,5 fois plus grande pour la pâte de CEM I et 4,1 fois plus grande pour la pâte de CEM III/B à pH 4 qu'à pH 6 après 18 semaines d'essai. De plus, la profondeur dégradée à pH 6 obtenue à l'état final est atteinte au bout de 2 semaines à pH 4. A pH 6, la composition des grains de laitier est préservée. A pH 4, une légère décalcification des grains de laitier anhydre est observée pour la pâte CEM III/B dans la zone la plus dégradée et une dissolution du C_4AF est observée dans les zones dégradées de la pâte CEM I [89].

4.4.2. Influence de la température

L'influence de la température sur la lixiviation de différents types de ciment a également été étudiée. Ce paramètre est utilisé dans le cadre de test de lixiviation accéléré puisqu'il va permettre d'accélérer les vitesses de lixiviation. La hausse de température va avoir un impact sur les hydrates cimentaires. Damidot et Glasser (1992, 1993) ont étudié le système CaO-Al_20_3-$CaSO_4$-H20 à 25 °C, 50 °C et 85 °C et ont calculé les produits de solubilité de certains hydrates cimentaires à ces différentes températures (Tableau 7) [90], [91]. Une hausse de la température accélère la vitesse de dissolution de la plupart des hydrates, sauf de la portlandite où la solubilité diminue avec une hausse de température [74], [92]. Le tableau se concentre sur l'évolution des produits de solubilité en fonction de la température. Les

produits de solubilité et les équations associées utilisées au cours de la thèse sont détaillés au chapitre IV.

Tableau 7 : Valeurs des produits de solubilité à 25 °C, 50 °C et 85 °C [90], [91]

	Ksp 25 °C	**Ksp 50 °C**	**Ksp 85 °C**
Ettringite	$2{,}80.10^{-45}$	$2{,}24.10^{-43}$	$6{,}61.10^{-41}$
Monosulfoaluminate	$3{,}71.10^{-30}$	$1{,}48.10^{-29}$	$8{,}13.10^{-29}$
Hydrogrenat	$2{,}91.10^{-23}$	$1{,}26.10^{-22}$	$6{,}31.10^{-22}$
Gibbsite ($AlOH_3$)	0,039	0,083	0,225
Portlandite	$8{,}90.10^{-6}$	$4{,}57.10^{-6}$	$1{,}49.10^{-6}$

En augmentant la température, la microstructure du matériau est modifiée et de la porosité supplémentaire peut être créée. La stabilité de deux principaux hydrates est modifiée : l'ettringite est instable pour des températures supérieures à 50 °C, à haute température la structure cristalline des C-S-H contient plus de tétraèdres de silice polymérisés. La libération d'eau due à cette polymérisation crée de la porosité supplémentaire (R. 11) [74].

$$2\ \text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + H_2O \qquad \text{(R. 11)}$$

A plus haute température, une polymérisation de C-A-S-H a également été observée. Cependant, la solubilité de ces phases est très peu impactée par la hausse de température à 80 °C, ce qui suggèrerait que l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H stabilise ces hydrates vis-à-vis de la température [93].

Une hausse de la température va également permettre d'augmenter la diffusivité ionique et donc d'accélérer la vitesse de lixiviation de la matrice cimentaire [71], [74], [94]. Le point essentiel de la hausse de température est de ne pas modifier les réactions de dissolution et de précipitation des phases cimentaires et de ne pas modifier les mécanismes de lixiviation. Ainsi, Moudilou (2000) a choisi de ne pas monter au-dessus de 40 °C lors de ces essais de lixiviation [71]. A 30 °C, température maximale des essais de lixiviation de notre étude, les mécanismes de lixiviation seront préservés, le coefficient de solubilité des hydrates sera peu impacté et la vitesse de lixiviation devrait être plus importante.

Kamali (2008) a étudié l'influence de la température sur différents types de ciment. Une augmentation de la température entraîne une augmentation de la profondeur lixiviée et l'influence de cette dernière est plus ou moins marquée suivant le type de ciment considéré (Figure 18). Pour les pâtes de ciment CEM I et CEM II/A, la profondeur lixiviée est fortement influencée par la température (l'épaisseur dégradée est 2 à 3 fois plus grande à 90 °C qu'à 25 °C). Pour les pâtes de ciment CEM III/A et CEM V/A,

l'influence de la température est beaucoup moins prononcée : à 25 °C la profondeur dégradée est d'environ 0,8 mm pour les deux pâtes cimentaires, à 90 °C elle est d'environ 1,3 mm pour le CEM III/A et pour le CEM V/A [74].

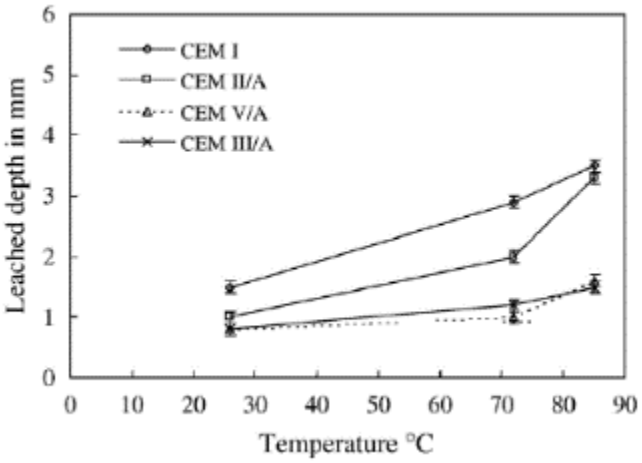


Figure 18 : Profondeur lixiviée en fonction du temps pour différentes pâtes cimentaires [74]

4.4.3. Influence de la composition de la solution de lixiviation

La nature de la solution de lixiviation modifie la cinétique de lixiviation. Une eau minéralisée est moins agressive qu'une eau pure, elle-même moins agressive qu'une solution de nitrate d'ammonium (Tableau 8).

L'eau potable est une eau faiblement minéralisée. Les tests réalisés en laboratoire avec de l'eau ultra pure vont être plus agressifs et conduisent à surestimer les vitesses et intensités d'altération. Il est donc important de pouvoir quantifier ces écarts en comparant un matériau dégradé par l'eau ultra pure et par une eau minéralisée.

Tableau 8 : Comparaison de la dégradation à la lixiviation entre une eau très faiblement minéralisée et une solution de nitrate d'ammonium [95]

Cinétique	Dégradation à l'eau très faiblement minéralisée	Dégradation au nitrate d'ammonium (6M)
Epaisseur dégradée	0,14 mm/$j^{1/2}$	2 mm/$j^{1/2}$
Quantité de calcium lixiviée	0,6 mol/m²/$j^{1/2}$	10 mol/m²/$j^{1/2}$

Guillon (2004) a modélisé l'évolution des principales phases solides et de la porosité (proportions volumiques) pour une pâte de CEM I (E/C = 0,4) lixiviée par de l'eau pure et par de l'eau minéralisée

(Figure 19). Il a utilisé, pour cela, un code de transport diffusif multi-espèces 3D couplé à un code géochimique, qui prend en compte toutes les espèces solides présentes dans les microstructures ainsi que les ions impliqués dans les relations d'action de masse [96].

Plusieurs différences sont notables suivant la solution de lixiviation utilisée. Pour la lixiviation à l'eau pure, la portlandite est l'hydrate qui est dissous en premier. Une fois toute la portlandite lixiviée, une décalcification progressive des C-S-H se produit avec en parallèle une dissolution des phases AFm et une précipitation d'ettringite. Cette précipitation ne se produit que dans une zone de transition et n'est possible que suite à la dissolution de phases riches en soufre en zone dégradée tels que les AFm. L'ettringite commence à se dissoudre une fois que toutes les phases AFm ont été lixiviées. Pour la lixiviation à l'eau minéralisée, plusieurs différences sont observées. La lixiviation des phases AFm et la précipitation d'ettringite se produisent en parallèle de la dissolution de la portlandite. De plus, de la calcite et de la brucite précipitent après environ 350 h de lixiviation ; ce qui correspond au moment de la dissolution totale des phases AFm [96].

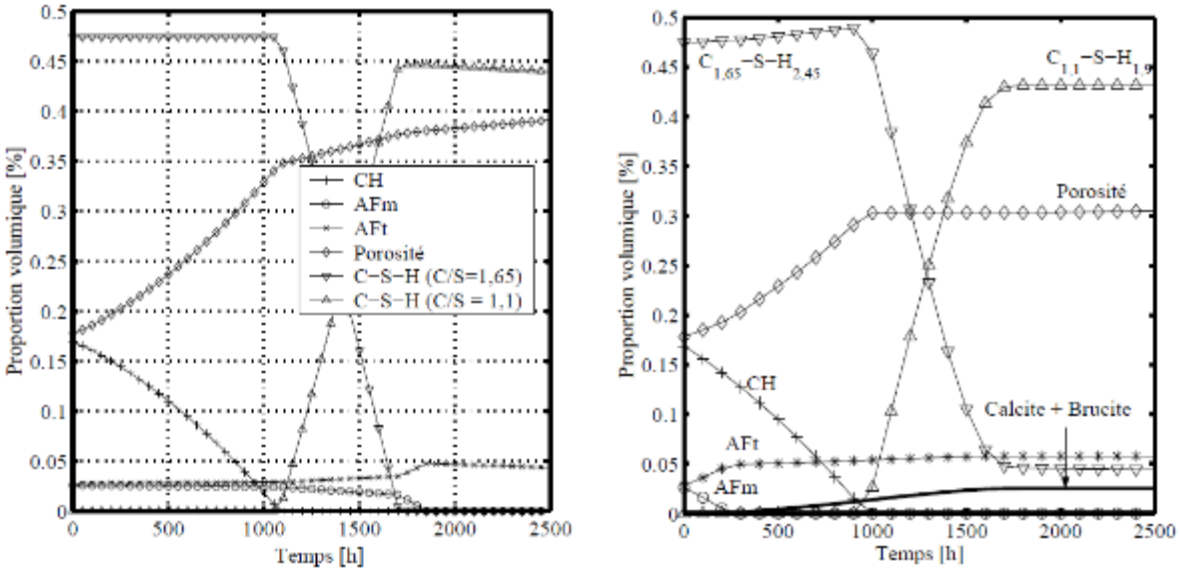


Figure 19 : Simulation de l'évolution des proportions volumiques des principales phases solides et de la porosité pour une pâte de CEM I (e/c = 0,4) lixiviée par de l'eau pure et par de l'eau minéralisée [96]

Hartwich (2017) a également étudié la lixiviation de matériaux cimentaires CEM I par de l'eau pure et par plusieurs eaux minéralisées de différentes compositions et duretés [85]. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- La composition globale de l'eau minéralisée, plus particulièrement la concentration en calcium et la dureté de l'eau, qui correspond à la quantité de calcium et de magnésium dans l'eau, joue un rôle dans la lixiviation. En effet, elle influence la concentration à l'équilibre entre la solution

porale et le lixiviat. Elle affecte également les mécanismes de lixiviation puisqu'Hartwich a observé un changement de mécanisme de lixiviation entre l'eau pure et les eaux minéralisées étudiées.

- La précipitation de carbonates de calcium, influencée par la concentration en carbonates dans l'eau minéralisée, affecte la porosité du matériau et rend difficile l'évaluation du potentiel de lixiviation du matériau. Ce comportement se retrouve également pour les eaux fortement concentrées en calcium. Plus cet élément est présent plus il pourra précipiter sous forme de carbonates de calcium, modifier la porosité et influer sur le coefficient de diffusion du matériau [85].

4.4.4. Influence de la carbonatation

La carbonatation de la matrice cimentaire est un phénomène naturel, qui se produit lorsque le dioxyde de carbone présent dans le milieu extérieur réagit avec le calcium présent dans la solution interstitielle pour former de la calcite (carbonate de calcium) selon la réaction 16.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 + H_2O \qquad \text{(R. 16)}$$

Lors de la lixiviation, les ions carbonates réagissent avec le calcium apporté par la dissolution des phases calciques (portlandite et C-S-H). Des carbonates de calcium précipitent alors en surface du matériau cimentaire mais également dans les pores, ce qui entraîne une diminution de la diffusivité du matériau (Figure 20). Cette couche protectrice modifie la cinétique de lixiviation [74], [97].

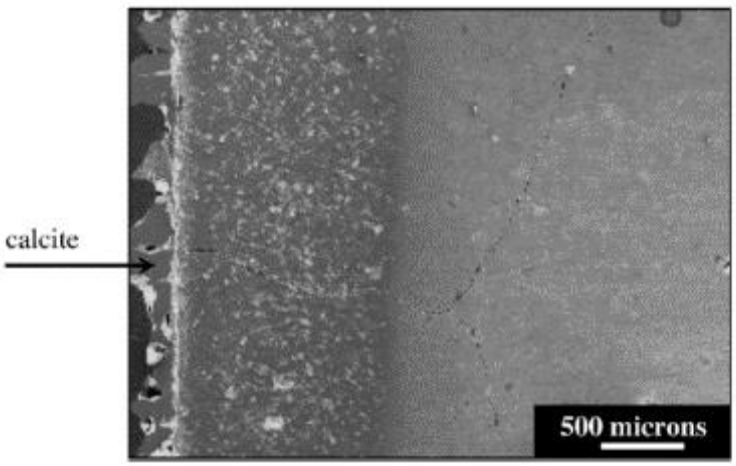


Figure 20 : Image MEB d'une couche de carbonates de calcium présente en surface du matériau cimentaire Portland lixivié à l'eau minéralisée à 85 °C pendant 114 jours [74]

La carbonatation va avoir un impact sur la microstructure du matériau. En effet, la portlandite possède un volume molaire inférieur à celui de la calcite (36,9 cm^3/mol pour la calcite contre 33,1 cm^3/mol pour la portlandite). Ainsi la carbonatation du matériau entraîne une diminution de sa porosité [98]–[100]. Cette dernière a également un effet sur le pH de la solution porale. Ainsi le pH de la pâte cimentaire, initialement à 12-13, peut diminuer jusqu'à des pH inférieurs ou égaux à 8,3 (zone de virage de la phénolphtaléine utilisée pour observer l'épaisseur carbonatée d'un matériau) suivant le degré de carbonatation [98], [101].

Van Gerven (2004) a également étudié l'influence de la carbonatation sur la lixiviation de matériau cimentaire CEM I. Cette étude a montré une réduction de la lixiviation du calcium, du potassium et du sodium. Pour le magnésium, l'influence de la carbonatation est plus complexe et dépend du taux de carbonatation [98].

Conclusion

L'ingestion d'aluminium peut présenter un risque pour l'Homme et sa santé. En effet, lorsqu'il est consommé en quantité importante (par exemple dans le cadre d'un traitement médical) il peut entraîner de nombreux effets indésirables. Néanmoins, le rôle et les mécanismes d'action de l'aluminium sont encore mal connus notamment concernant la maladie d'Alzheimer. C'est pourquoi des mesures de précaution concernant sa concentration limite dans l'eau potable sont établies.

La présence de faibles quantités d'aluminium dans l'eau potable est naturelle. Cependant, l'eau potable est susceptible de s'enrichir en aluminium au contact des matériaux utilisés dans les systèmes d'adduction d'eau et en particulier les tuyaux revêtus intérieurement de matériaux cimentaires. Dans le contexte des réseaux d'eau potable, l'utilisation de matrices à base de ciment au laitier (ciments CEM III) permet une meilleure durabilité des revêtements composant les tuyaux. Cependant, les laitiers sont des additions riches en aluminium. Ainsi, de par la présence d'hydrates alumineux et du laitier lui-même, la lixiviation de ces derniers peut entraîner le relargage d'aluminium dans l'eau potable et ainsi augmenter les concentrations de cet élément dans l'eau. La lixiviation de l'aluminium a été très peu étudiée dans la littérature et son mécanisme de lixiviation est aujourd'hui, encore méconnu. De plus, la structure et la composition de certains hydrates, tels que les C-A-S-H, ne sont pas encore bien définies.

Cette étude bibliographique a permis de faire ressortir d'une part les avantages de l'utilisation d'une pâte de CEM III puisqu'elle possède une meilleure durabilité que la pâte de CEM I vis-à-vis de la lixiviation. D'autre part, elle a également permis de mieux connaître les différents composants

contenant de l'aluminium dans la pâte de CEM III susceptibles de relarguer de l'aluminium lors des essais de lixiviation, mais aussi de mettre en évidence la nécessité de mieux comprendre le rôle des hydrates spécifiques des CEM III (C-A-S-H) et du laitier anhydre sur le phénomène de lixiviation de l'aluminium.

D'un point de vue expérimental, plusieurs paramètres vont jouer un rôle lors la lixiviation et seront à prendre en compte lors des essais réalisés en laboratoire. Ces paramètres sont nombreux et sont principalement liés à l'environnement (température, solution de lixiviation ou encore pH). Ils vont permettre d'accélérer les essais de lixiviation. Dans le cadre de notre étude la nature de la solution de lixiviation n'est pas seulement un paramètre expérimental puisqu'il correspond à la réalité de l'utilisation des tuyaux. A noter qu'au contact de l'eau minéralisée, de nouvelles phases peuvent être formées lors d'essais de lixiviation. Les eaux potables étant faiblement minéralisées il faudra tenir compte de ce paramètre afin de ne pas surestimer la lixiviation des pâtes cimentaires. L'étude bibliographique liée la modélisation des essais de lixiviation sera abordée dans le chapitre IV.

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES

Introduction

L'analyse bibliographique a montré que l'aluminium, élément principal de notre étude, a été peu étudié lors des précédents essais de lixiviation décrits dans la littérature aussi bien lors de l'étude de matrices cimentaires CEM III ou CEM I, plus classiques. L'étude de la lixiviation de l'aluminium répond à une problématique de santé publique puisque l'Union Européenne et l'Organisation Mondiale de la Santé limitent sa concentration à 200 µg/L dans l'eau potable.

L'objectif de ce travail est d'étudier la lixiviation de l'aluminium de pâtes de ciment CEM III, afin de quantifier les cinétiques et de comprendre les mécanismes de relargage de cet élément. Le second objectif de cette étude est de modéliser les phénomènes de lixiviation se produisant dans les matrices de CEM III, afin de prévoir, à long terme, la lixiviation de l'aluminium et l'altération de ces matrices cimentaires.

Pour mener à bien cette étude, plusieurs essais de lixiviation semi-dynamiques ont été réalisés au cours de cette thèse, d'une part sur des échantillons broyés, afin de diminuer les phénomènes de diffusion et de maximiser la surface de lixiviation, et, d'autre part, sur des échantillons monolithiques fabriqués en laboratoire, de manière à prendre en compte les phénomènes liés aux cinétiques de réaction et à la diffusion. Des essais ont également été menés sur des revêtements cimentaires de tuyaux, dans le but d'observer l'influence de la microstructure sur la lixiviation et d'étudier la lixiviation de l'aluminium par un matériau réel. Ces échantillons ont été lixiviés à l'eau pure et à l'eau minéralisée dans différentes conditions de température et à un pH de 7. Des essais complémentaires ont également été réalisés sur les échantillons monolithiques en les lixiviant par une solution d'$AlCl_3$ ou par une solution de $MgCl_2$ afin d'observer l'influence des ions Mg^{2+}, Al^{3+} et Cl^- sur la lixiviation. Ces essais ont été réalisés au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'UPS-INSA Toulouse et du Centre d'Enseignement de Recherche et d'Innovation (CERI) Matériaux et Procédés de l'IMT Lille Douai. L'organigramme présenté ci-dessous (Figure 21) synthétise les différents essais de lixiviation réalisés au cours de cette thèse.

Une étude des pâtes de ciment à base de laitier a été réalisée, afin d'apporter des éléments de compréhension aussi bien au niveau de la composition et de la microstructure des hydrates formés. Ces tests expérimentaux sont complétés par une modélisation des essais de lixiviation.

Ce chapitre détaille, dans un premier temps, les matériaux cimentaires de l'étude, c'est-à-dire, d'une part les matrices cimentaires mises en œuvre pour étudier la composition des hydrates, et, d'autre part, les matériaux utilisés pour les essais de lixiviation semi-dynamiques ainsi que les revêtements cimentaires de tuyaux neufs et usagés. Dans un second temps, les essais de lixiviation semi-dynamiques sont présentés ainsi que les analyses chimiques et minéralogiques effectuées sur les

différents échantillons (liquides et solides) collectés. Dans un troisième temps, l'étude minéralogique et chimique des matériaux témoins (pâte de CEM III, laitier et pâte de CEM I utilisés au cours des essais de lixiviation) et de pâtes cimentaires contenant différents taux de laitier est présentée. Pour finir, une présentation synthétique des logiciels utilisés pour simuler les tests de lixiviation est réalisée.

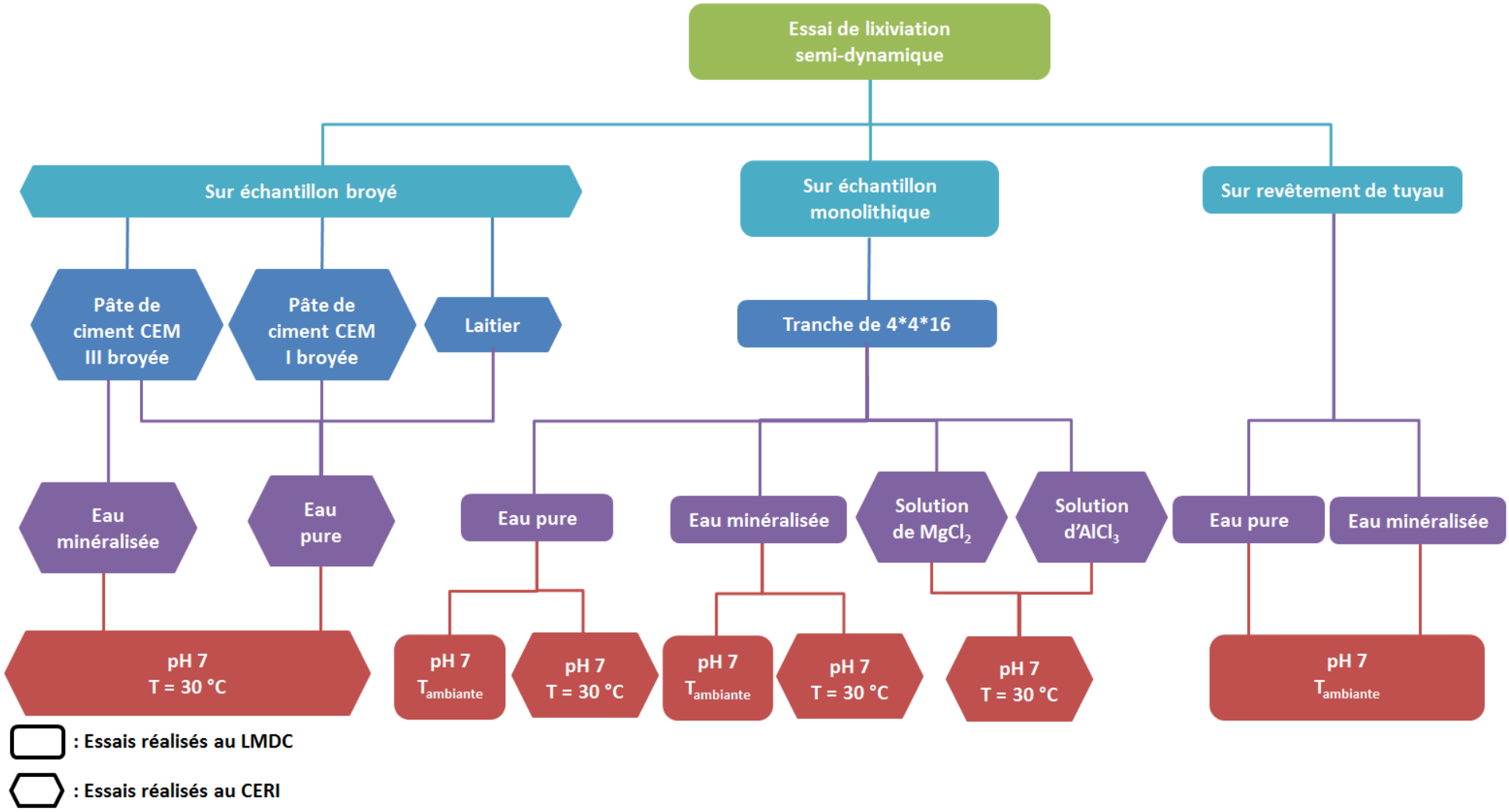


Figure 21 : Essais de lixiviation semi-dynamiques réalisés au cours de la thèse

1. Matériaux cimentaires

1.1. Préparation des pâtes cimentaires contenant différents taux de laitier

Afin d'étudier la composition chimique des hydrates dans la matrice cimentaire en fonction de la quantité de laitier initiale, des pâtes de ciment ont été fabriquées en laboratoire en faisant varier la teneur de laitier dans la pâte. Les compositions choisies sont décrites dans le Tableau 9. Le taux de laitier utilisé est compris entre 10 et 70 %. La valeur maximale de 70 % correspond à la teneur en laitier du ciment CEM III/B utilisé dans la fabrication des mortiers de revêtement des tuyaux Saint-Gobain PAM (contenant, parmi les constituants principaux, 71 % de laitier). Ces pâtes cimentaires ont été réalisées avec un rapport E/C variant de 0,31 (rapport utilisé pour les revêtements cimentaires PAM) à 0,39, afin d'avoir assez d'eau pour effectuer le mélange pour les compositions riches en CEM I.

Le ciment utilisé est un CEM I 52,5 R CE CP2NF de l'usine Couvrot (Ciments Calcia). Sa fiche technique est disponible en Annexe 1.

Le laitier utilisé, provenant de l'usine Calcia de Rombas, a été broyé à 80 µm (refus nul) à l'aide d'un broyeur à disque Retsch RS 100 (disque en carbure de tungstène).

La composition chimique des ciments CEM I et du laitier utilisés au cours de l'étude est présentée dans le Tableau 10.

Tableau 9 : Composition des pâtes cimentaires d'étude

	10L-90C	**20L-80C**	**30L-70C**	**40L-60C**	**50L-50C**	**60L-40C**	**70L-30C**
CEM I (%)	90	80	70	60	50	40	30
Laitier (%)	10	20	30	40	50	60	70
E/C	0,39	0,39	0,35	0,31	0,31	0,31	0,31

La notation utilisée dans le Tableau 9, 10L-90C, signifie que la pâte cimentaire est composée à 10 % de laitier (10L) et à 90 % de CEM I (90C).

Ces pâtes cimentaires ont été réalisées de la manière suivante, à l'aide d'un agitateur à hélices :

- L'eau est ajoutée au mélange ciment – laitier et une pré-homogénéisation manuelle est réalisée avec une spatule.
- La pâte obtenue est ensuite mélangée au malaxeur pendant 1 minute à environ 800 tr/min.
- Un mélange manuel est effectué à l'arrêt du malaxeur, en raclant les bords du bol, afin de s'assurer que tout le ciment est incorporé au mélange.
- Un dernier malaxage mécanique d'une minute est effectué. Puis, la pâte cimentaire est répartie dans des moules.

- Après 24 heures, les échantillons sont démoulés, puis placés en cure sèche (scellés dans un sac en plastique) pendant 28 jours.

La composition chimique des mélanges réalisés est présentée dans le Tableau 11. Elles sont déduites par calcul à partir des Tableau 9 et Tableau 10.

Tableau 10 : Compositions chimiques du CEM I et du laitier utilisées en pourcentage massique

	CEM I	**Laitier**
CaO	64,31	42,38
SiO_2	20,12	37,74
Al_2O_3	5,56	11,09
Fe_2O_3	2,32	0,39
MgO	0,93	6,39
MnO	0,04	0,39
SO_3	3,82	0,10
P_2O_5	0,15	0,02
TiO_2	0,26	0,73
Na_2O	0,14	0,29
K_2O	0,95	0,44
Cl	0,04	0,01
Cr_2O_3	0,01	0,01
Perte au feu	1,38	0,00

Tableau 11 : Composition chimique des différents mélanges réalisés en pourcentage massique (calculée à partir des données du Tableau 10 et des proportions du Tableau 9)

	10L-90C	**20L-80C**	**30L-70C**	**40L-60C**	**50L-50C**	**60L-40C**	**70L-30C**
CaO	62,12	59,92	57,73	55,54	53,35	51,15	48,96
SiO_2	21,88	23,65	25,41	27,17	28,93	30,69	32,46
Al_2O_3	6,11	6,67	7,22	7,77	8,33	8,88	9,43
Fe_2O_3	2,13	1,94	1,74	1,55	1,36	1,16	0,97
MgO	1,47	2,02	2,57	3,11	3,66	4,21	4,75
MnO	0,08	0,11	0,15	0,18	0,22	0,26	0,29
SO_3	3,45	3,07	2,70	2,33	1,96	1,59	1,21
P_2O_5	0,14	0,12	0,11	0,10	0,09	0,07	0,06
TiO_2	0,31	0,36	0,41	0,45	0,50	0,55	0,59
Na_2O	0,16	0,17	0,19	0,20	0,22	0,23	0,25
K_2O	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65	0,59
Cl	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
Cr_2O_3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

1.2. Matériaux cimentaires utilisés lors des essais de lixiviation semi-dynamiques

Le ciment utilisé pour les tests de lixiviation est un ciment CEM III/B 32,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF« SPM » provenant de l'usine de Rombas (Ciments Calcia) composé à 71 % en laitier. La fiche technique du CEM III/B utilisé est disponible en Annexe 1 et sa composition chimique est détaillée dans le Tableau 12.

Des éprouvettes de pâte de ciment CEM III/B composé à 71 % de laitier, ont été réalisées avec un E/C de 0,31 et ont été coulées dans des moules 4x4x16 cm selon la norme EN 196-3 [102]. Après 24h, elles ont été démoulées et conservées dans un sac en plastique scellé pendant 28 jours. Des tranches d'environ 1,1 cm ont été prélevées dans les éprouvettes de manière à obtenir des échantillons de 1,1x4x4 cm^3 (soit une surface externe d'environ 49 cm^2). Les tranches obtenues ont ensuite été polies à sec en surface avec un disque de polissage, ESCIL 120 en SiC, afin de standardiser la composition minéralogique de la peau de l'échantillon et ainsi enlever toute trace de calcite formée.

Tableau 12 : Composition chimique du CEM III utilisé en pourcentage massique

	CEM III
CaO	49,13
SiO_2	29,60
Al_2O_3	9,41
Fe_2O_3	1,21
MgO	4,69
MnO	0,27
SO_3	3,22
P_2O_5	0,06
TiO_2	0,52
Na_2O	0,24
K_2O	0,59
Cl	0,02
Cr_2O_3	0,01
Perte au feu	1,02

1.3. Matériaux cimentaires utilisés lors de l'essai de lixiviation semi-dynamique sur échantillons broyés

Les matériaux utilisés pour les tests de lixiviation semi-dynamique sur échantillons broyés sont de la pâte cimentaire CEM III/B, de la pâte de cimentaire CEM I et du laitier provenant de l'usine de Rombas (Ciments Calcia). Le ciment CEM III/B utilisé pour réaliser la pâte cimentaire est un CEM III/B 32,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF« SPM » provenant de l'usine de Rombas composé à 71 % en laitier. La pâte cimentaire CEM III/B utilisée provient des éprouvettes fabriquées et décrites au paragraphe ci-dessus. La pâte de CEM I a été fabriquée selon la norme EN 196-3 avec un ciment CEM I 52,5 R CE CP2NF de l'usine Couvrot et un E/C de 0,5 [102]. Le laitier provient de l'usine Rombas.

Les compositions chimiques du ciment CEM III, du ciment CEM I et du laitier sont rappelées dans le Tableau 10 et le Tableau 12. Les fiches techniques du CEM I et du CEM III/B utilisées sont disponibles en Annexe 1.

Les pâtes cimentaires et le laitier utilisés pour ces tests de lixiviation ont été broyés manuellement à l'aide d'un mortier en agate puis tamisés à 500 µm jusqu'à refus nul. Le Tableau 13 présente la granulométrie D_{50} (50 % des grains sont inférieurs à la taille donnée) des différents échantillons broyés mesurée à l'aide d'un granulomètre laser par voie sèche (Belckman Coulter LS 13 320).

Tableau 13 : Granulométrie (D_{50}) des échantillons broyés

	Pâte de CEM III broyée	**Laitier broyé**	**Pâte de CEM I broyée**
D_{50} (en µm)	105,2 ± 14,3	348,9 ± 0,9	194,5 ± 4,5

1.4. Revêtements cimentaires étudiés

Les revêtements cimentaires de viroles découpées dans des tuyaux d'adduction d'eaux potables neufs et usagés ont été analysés, afin d'en étudier la microstructure avant et après la lixiviation de l'échantillon. Ces tuyaux sont en fonte ductile avec à l'intérieur un revêtement de mortier à base de ciment CEM III déposé par centrifugation. Pour la fabrication du mortier, le rapport eau sur ciment (E/C) est de 0,31 et le rapport sable sur ciment (S/C) est variable, compris entre 1,6 et des valeurs supérieures à 2 suivant les lignes de production. L'épaisseur nominale du revêtement est comprise entre 4 mm et 9 mm pour des diamètres allant respectivement de 60 mm à 2000 mm.

Le tuyau neuf provient de l'usine de Foug. Les tuyaux usés ont différentes origines : ils proviennent de Préaux (hameau de Retournac) et de Nantes. Le Tableau 14 donne la provenance (usine de fabrication

ou lieux de la mise en service du tuyau), le diamètre et la durée de service des différents tuyaux analysés.

Tableau 14 : Caractéristiques des revêtements cimentaires analysés

Lieux	Usine de Foug (54570)	Retournac (43130)	Nantes (44000)
Référence	DN100	DN100 (Préaux)	DN200
Diamètre (en mm)	100 mm	100 mm	200 mm
Durée de service (en années)	0	2	35
Etat du revêtement	Neuf	Usagé	Usagé
Notation	TF	TP	TN

La Figure 22 présente un tronçon du tuyau neuf.

Figure 22 : Photographie d'un tronçon du tuyau neuf

2. Essais de lixiviation semi-dynamiques

2.1. Présentation de l'essai de lixiviation semi-dynamique

Des essais de lixiviation semi-dynamiques ont été réalisés sur les échantillons de pâte de ciment. Le principe du test mis en œuvre, adapté d'Adenot [62], est celui d'un essai accéléré de lixiviation caractérisé par :

- le maintien du pH de la solution lixiviante par ajout d'acide nitrique concentré.
- le renouvellement régulier de la solution lixiviante (réalisé dès qu'une quantité donnée d'acide a été ajoutée à la solution ou à un temps donné).

Le dispositif expérimental, présenté en Figure 23 est composé d'un réacteur de 1 L contenant la solution de lixiviation et les échantillons à lixivier. Le réacteur est équipé d'une électrode de pH et d'une burette reliées à un titreur, afin de contrôler et de mesurer le pH de la solution en continu. La solution du réacteur est maintenue sous agitation magnétique. Pour les campagnes menées, le pH de la solution de lixiviation est maintenu à 7 par ajout d'acide nitrique (C_{HNO3} = 0,250 mol/L). Pour les essais de lixiviation menés au LMDC à Toulouse, les essais se sont déroulés à température ambiante (23 °C), pour ceux réalisée au CERI à Douai les essais se sont déroulés à 30 °C.

Les essais de lixiviation semi-dynamiques ont été réalisés sur des échantillons broyés, sur des échantillons monolithiques et sur des échantillons d'un revêtement cimentaire.

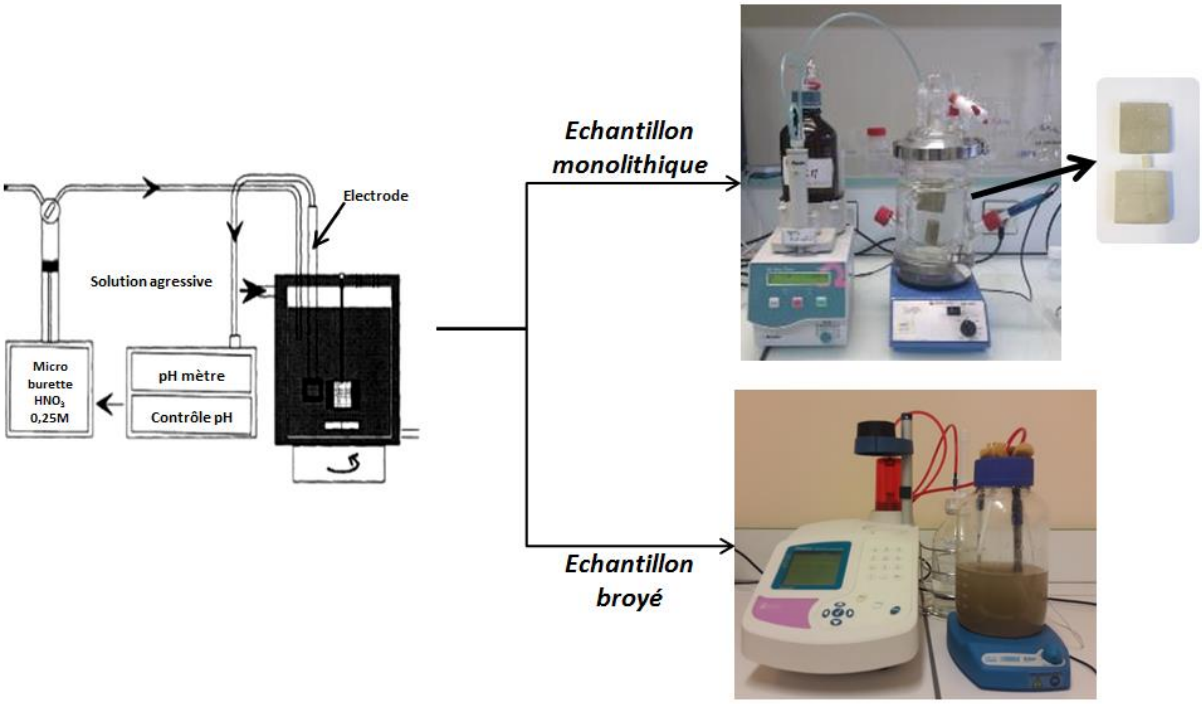


Figure 23 : Schéma et photographie du test de lixiviation semi-dynamique dans le cas d'une lixiviation réalisée sur échantillons monolithiques et sur échantillons broyés

Plusieurs types de solutions de lixiviation (lixiviant) ont été utilisés lors des différents tests de lixiviation semi-dynamiques menés au cours de ces travaux :

- de l'eau ultra pure (EUP)
- de l'eau minéralisée (eau commerciale Volvic, pH 7). La composition de l'eau minéralisée a été analysée par ICP-OES (pour l'analyse des cations) et par chromatographie ionique (pour l'analyse des anions). Sa composition est présentée dans le Tableau 15. L'eau utilisée est faiblement minéralisée et ne contient pas d'aluminium.
- une solution de $MgCl_2$ à 8,2 mg/L.
- une solution d'$AlCl_3$ à 250 µg/L.

Tableau 15 : Composition de l'eau minérale (en mg/L)

	Ca	**Na**	**K**	**Mg**	**Si**	**Cl**	**SO_3**	**HCO_3**	**NO_3**	**Al**
Concentration (mg/L)	12,92	12,86	6,99	8,53	15,77	14,92	8,37	78,00	6,98	**Non détecté**
Ecart type	0,46	0,43	0,22	0,30	0,54	0,09	0,02	0,60	0,20	/

2.2. Essais de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur pâte cimentaire broyée

Les tests de lixiviation semi-dynamiques menés sur des échantillons broyés ont été réalisés sur des pâtes cimentaires CEM III/B, de la pâte cimentaire CEM I et du laitier. Le Tableau 16 récapitule les paramètres expérimentaux des tests de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur échantillons broyés. Des échantillons broyés ont été lixiviés, afin de diminuer les phénomènes de diffusion se produisant lors de la lixiviation, d'augmenter la surface lixiviée et ainsi d'atteindre un stade de lixiviation plus avancée aussi bien pour la pâte de ciment CEM III que pour le laitier et la pâte de CEM I.

Tableau 16 : Paramètres expérimentaux des tests de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur échantillons broyés

	Pâte de CEM III EUP	**Pâte de CEM III EM**	**Laitier EUP**	**Pâte de CEM I EUP**
pH de lixiviation	7	7	7	7
Nature de l'échantillon	Pâtes de CEM III/B	Pâtes de CEM III/B	Laitier anhydre	Pâtes de CEM I
Solution de lixiviation	Eau Ultra Pure	Eau minéralisée	Eau Ultra Pure	Eau Ultra Pure
Durée de l'essai	1 mois	1 mois	1 mois	1 mois
Température	30 °C	30 °C	30 °C	30 °C
Lieu de réalisation	CERI	CERI	CERI	CERI

Dans un réacteur, la solution lixiviante est mise en contact avec l'échantillon broyé. Le réacteur est équipé d'une électrode de pH et d'une burette contenant une solution de HNO_3 (0,25 mol/L) reliées à un titreur, afin de mesurer et de maintenir le pH de la solution en continu. Le pH de consigne est de 7. La solution du réacteur est maintenue sous agitation magnétique.

Pour l'échantillonnage de la pâte cimentaire broyée, un quartage est effectué, afin de prélever 5 grammes de poudre possédant une granulométrie représentative de l'ensemble du matériau broyé.

Un essai de lixiviation semi-dynamique est alors réalisé sur l'échantillon prélevé. La poudre est introduite dans un réacteur contenant 1 L de solution de lixiviation, ici de l'eau ultra pure ou de l'eau minéralisée (Figure 23).

Les relargages ioniques sont très importants au lancement de l'essai. A partir du temps initial, pour la poudre de pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure, 30 mL d'acide nitrique (C = 0.25 mol/L) sont ajoutés en environ 7 minutes, 60 mL en 28 minutes et le pH se stabilise à 7 au bout de 47 minutes.

Pour ces tests, le premier renouvellement a été effectué au bout de 2 heures, le second renouvellement a été effectué 16 heures après le premier renouvellement. Les renouvellements suivants sont effectués tous les 3,5 jours soit deux fois par semaine, à date fixe, quel que soit le volume d'acide ajouté.

Une procédure de renouvellement a été mise en place, afin de limiter la perte d'échantillons pendant cette étape : le réacteur, contenant le lixiviat et la poudre, est laissé à décanter pendant quelques minutes après l'arrêt de l'agitation, 200 mL de lixiviat sont ensuite prélevés en surface du réacteur et

répartis dans 4 tubes de 50 mL. Ces tubes sont alors centrifugés à 7500 RCF (6455 RPM) pendant 8 minutes (Centrifugeuse MF20/R Awel) le surnageant est retiré puis centrifugé une seconde fois. La moitié du surnageant est prélevée et acidifiée à 0,2 % d'HNO_3 concentré à 67 % puis filtré à 0,45 µm. La seconde moitié est filtrée à 0,45 µm puis acidifiée à 0,2 % d'HNO_3 concentré à 67 %. Dans le premier protocole, la filtration est réalisée après l'acidification pour ne pas perdre lors de l'étape de filtration d'éventuels composés qui auraient pu précipiter lors de l'essai de lixiviation. Néanmoins, ce protocole peut aussi dissoudre des particules de pâte de ciment restées dans le lixiviat. Pour cela, le second protocole a été mis en place (filtration puis acidification du lixiviat). Il va permettre de vérifier que la centrifugation réalisée à l'étape précédente n'a pas laissé de particules de solides dans le lixiviat.

Parallèlement à la centrifugation, le reste du mélange présent dans le réacteur (mélange du lixiviat et de la pâte de ciment broyée) est filtré sous vide à 0,45 µm, afin de récupérer la partie solide et de reprendre la lixiviation de ces particules.

La poudre est récupérée pour être de nouveau lixiviée. Le filtre ayant servi pour la filtration du reste du mélange est alors récupéré puis mis à sécher à 30 °C jusqu'à stabilisation de la masse, afin d'évaluer la perte de masse due à l'étape de renouvellement de la solution. Le Tableau 17 ci-dessous détaille les pertes de masse entraînées par le renouvellement de la solution. Pour les quatre essais, la masse initiale de poudre est de 5 g. Les pertes de masse dues aux renouvellements varient suivant les essais de lixiviation réalisés.

Tableau 17 : Pertes de masse totales entraînées par les renouvellements lors des tests de lixiviation réalisés sur échantillons broyés

	Pâte de CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure	**Pâte de CEM III broyée lixiviée à l'eau minéralisée**	**Laitier broyé lixivié à l'eau ultra pure**	**Pâte de CEM I broyée lixiviée à l'eau ultra pure**
Perte de masse totale (en grammes)	0,71	0,26	0,92	0,27

2.3. Essais de lixiviation semi-dynamiques sur échantillons monolithiques

Les essais de lixiviation semi-dynamiques ont été réalisés sur des échantillons de pâtes de CEM III/B lixiviés avec un pH des solutions lixiviantes maintenu à 7 par ajout d'acide nitrique, les autres paramètres expérimentaux dépendent des tests effectués et sont présentés dans le Tableau 18.

Deux tranches de pâte de ciment (de même nature) et mesurant environ 4 cm x 4 cm x 1,1 cm, sont introduites dans le réacteur avant le début de l'essai comme illustré sur la Figure 23. La surface de lixiviation est ainsi proche de 98 cm² et le rapport volume de Liquide / aire de Surface (L/S) est

d'environ 10 cm. Pour les tests sur échantillons monolithiques, les renouvellements sont effectués selon la quantité d'acide nitrique ajoutée au réacteur.

Tableau 18 : Paramètres expérimentaux des tests de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur échantillons monolithiques

	EUP	**EM**	**EUP_6Mois**	**EUP_moulé**	**EM_30°C**	**$MgCl_2$**	**$AlCl_3$**
pH de lixiviation	7	7	7	7	7	7	7
Nature de l'échantillon	Pâtes de CEM III/B	Pâtes de CEM III/B	Pâtes de CEM III/B	Pâtes de CEM III/B	Pâtes de CEM III/B	Pâtes de CEM III/B	Pâtes de CEM III/B
Solution de lixiviation	Eau Ultra Pure	Eau minéralisée	Eau Ultra Pure	Eau Ultra Pure	Eau minéralisée	Solution de $MgCl_2$ à 8,2 mg/L	Solution d'$AlCl_3$ à 250 µg/L
Durée de l'essai	3 mois	3 mois	6 mois	2 mois	3 mois	1,5 mois	1,5 mois
Température	Ambiante	Ambiante	Ambiante	Ambiante	30 °C	30 °C	30 °C
Surface de l'échantillon	Polie	Polie	Polie	Moulée	Polie	Polie	Polie
Lieu de réalisation	LMDC	LMDC	LMDC	LMDC	CERI	CERI	CERI

Pour les tests de lixiviation réalisés à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, notés EUP et EM dans le Tableau 18, des échantillons de pâte de ciment CEM III possédant une surface polie ont été lixiviés à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée. La solution de lixiviation a été renouvelée lorsqu'un volume de 30 mL d'acide nitrique a été ajouté au réacteur pendant le premier mois de chacun de ces essais. Pendant la suite de l'essai et jusqu'à sa fin, le renouvellement a été effectué tous les 20 mL d'acide nitrique ajoutés (pour augmenter l'agressivité de l'exposition).

Deux essais de lixiviation semi-dynamiques ont été réalisés de juin à décembre 2016. Dans le premier test appelé test de lixiviation EUP_6Mois, les échantillons de pâte cimentaire polis ont été lixiviés à l'eau ultra pure pendant 6 mois et en conservant un renouvellement tous les 30 mL d'acide nitrique ajouté de manière à garder la fréquence des renouvellements comme un paramètre fixe tout au long de l'essai. Le test de lixiviation EUP_6Mois a été réalisé d'une part, pour vérifier la reproductibilité du test de lixiviation semi-dynamique à l'eau pure (test de lixiviation semi-dynamique réalisé à l'eau ultra pure ayant duré 3 mois) et d'autre part, afin d'observer la lixiviation de l'aluminium à plus long terme.

Dans le second test, appelé EUP_moulé, des échantillons non polis ont été lixiviés à l'eau ultra pure en effectuant un renouvellement d'acide nitrique tous les 30 mL ajoutés. Contrairement aux échantillons précédemment utilisés, les échantillons de ce test n'ont été ni sciés ni polis, afin de préserver la peau des échantillons de minéralogie et de microstructure particulières. Afin de réaliser ces échantillons, des moules de dimension 2,9 cm x 2,9 cm x 1,5 cm ont été utilisés. Le test a duré 2 mois. Ce test a pour but d'observer l'influence du polissage de l'échantillon sur la lixiviation. En effet, l'étape de polissage, qui visait à homogénéiser les caractéristiques des différentes surfaces de l'échantillon prismatique, (i) élimine la peau de l'échantillon (aux caractéristiques chimiques et minéralogiques particulières : effet de paroi lié au coffrage, carbonatation, etc.) et (ii) met en contact les anhydres résiduels fraîchement sectionnés par le polissage avec l'eau de lixiviation. Il y a ainsi une source double de phénomènes divergents par rapport aux échantillons polis. Ces phénomènes se concentrent principalement en début du test de lixiviation (période initiale de lixiviation de la peau de l'échantillon).

Trois derniers essais de lixiviation semi-dynamiques menés sur échantillons monolithiques (notés EM_30°C, $MgCl_2$, $AlCl_3$ dans le Tableau 18) ont été réalisés. Dans cette campagne, les essais ont été menés à 30 °C. Un changement de température même faible est susceptible d'influencer la lixiviation de l'échantillon (accélération des cinétiques et modification des constantes de réaction et constantes d'équilibre des phases). Des tranches de pâtes cimentaires CEM III polies ont été lixiviées à l'eau minéralisée (test EM_30°C), par une solution de $MgCl_2$ à 8,2 mg/L (test $MgCl_2$) et par une solution d'$AlCl_3$ à 250 µg/L (test $AlCl_3$). Ces essais ont duré respectivement 3 mois, 1,5 mois et 1,5 mois.

Le test EM_30°C, réalisé à l'eau minéralisée, a ainsi deux objectifs : d'une part évaluer l'influence de la température sur la lixiviation, ce test ayant déjà été réalisé à température ambiante, une comparaison pourra être effectuée. D'autre part, ce test permettra de vérifier la reproductibilité des phénomènes de lixiviation se produisant lors de la lixiviation à l'eau minéralisée.

Le test $MgCl_2$ a pour but d'observer l'influence du magnésium sur la lixiviation de l'aluminium. En effet, lors des tests réalisés à l'eau minéralisée des interactions ont été observées entre le magnésium et le silicium présents dans l'eau minéralisée et la matrice cimentaire. De plus, le mécanisme de lixiviation obtenue pour l'aluminium est également différent de celui obtenu pour l'eau ultra pure. Ce test a donc pour but d'étudier si la présence de magnésium dans l'eau minéralisée entraîne un changement de mécanisme pour la lixiviation de l'aluminium par la formation de phases riches en magnésium et en aluminium.

Le test $AlCl_3$ a pour but d'observer si l'ajout d'aluminium pendant la lixiviation favorise la précipitation de phases de type hydrotalcite et AFm, afin de diminuer la lixiviation de cet élément. En effet, en ajoutant de l'aluminium, les concentrations nécessaires à la précipitation d'hydrotalcite et des AFm

peuvent être atteintes et l'aluminium peut être piégé lors de la précipitation de ces phases alumineuses peu solubles. Ce test est complémentaire du test précédent et permettra ainsi d'étudier plus en détails les interactions magnésium/aluminium.

A chaque renouvellement, une partie du lixiviat obtenu est conservé pour être analysé. Comme pour les échantillons broyés, deux modes de préparation et de conservation ont été utilisés avant l'analyse chimique. Cependant, comme les échantillons sont monolithiques, le prélèvement est moins complexe que pour les échantillons broyés. Une fois le lixiviat récupéré, 50 mL en sont prélevés, filtrés à 0,45 µm puis acidifiés à 0,2 % avec de l'HNO_3 concentré à 67 %. Un autre échantillon de 50 mL est prélevé, acidifié à 0,2 % puis filtré.

2.4. Essais de lixiviation semi-dynamiques sur revêtements cimentaires

Des tests de lixiviation semi-dynamiques ont également été menés sur le revêtement cimentaire provenant de la canalisation neuve. L'essai de lixiviation semi-dynamique est réalisé selon le même protocole que pour les échantillons monolithiques. Le pH est régulé à 7 par ajout d'HNO_3 et les renouvellements sont effectués tous les 15 mL d'acide ajouté afin d'augmenter leur fréquence. Le Tableau 19 détaille les différents essais de lixiviation réalisés sur les revêtements cimentaires.

Tableau 19 : Paramètres expérimentaux des tests de lixiviation semi-dynamiques réalisés sur le revêtement cimentaire neuf

	TF EUP	**TF EM**
pH de lixiviation	7	7
Nature de l'échantillon	Revêtement tuyau neuf	Revêtement tuyau neuf
Etat du revêtement	Neuf	Neuf
Solution de lixiviation	Eau Ultra Pure	Eau minéralisée
Durée de l'essai	3 mois	3 mois
Température	Ambiante	Ambiante
Lieu de réalisation	LMDC	LMDC

Le revêtement du tuyau neuf a été lixivié en laboratoire, afin d'étudier la lixiviation d'un matériau réel et pour observer l'influence de la microstructure du matériau due à la centrifugation mis en place lors du processus de fabrication. Il a également été lixivié afin d'observer la lixiviation de l'échantillon dès sa mise en service. Deux solutions de lixiviation ont été utilisées : de l'eau ultra pure (condition agressive pour le revêtement) et de l'eau minéralisée (condition réaliste).

Les échantillons de revêtement ont été préparés comme décrit ci-après et illustré sur la Figure 24 : des tranches d'environ 7 cm de large ont été prélevées de la virole du tuyau puis coupées en quatre de manière à obtenir 4 arcs de cercle de revêtement cimentaire. La fonte a été ensuite décollée du revêtement cimentaire. L'échantillon obtenu a été enduit de résine sur les tranches et sur le côté. Une photographie du revêtement cimentaire neuf enduit de résine est présentée en Figure 25.

Deux morceaux d'échantillons sont insérés dans chaque réacteur de manière à avoir une surface lixiviée d'environ 100 cm² comme pour les échantillons monolithiques. Ils sont mis en contact avec 1 L de solution de lixiviation de manière à avoir un rapport L/S de 10.

Les lixiviats obtenus ont été prélevés et conservés de la même manière que pour les échantillons monolithiques.

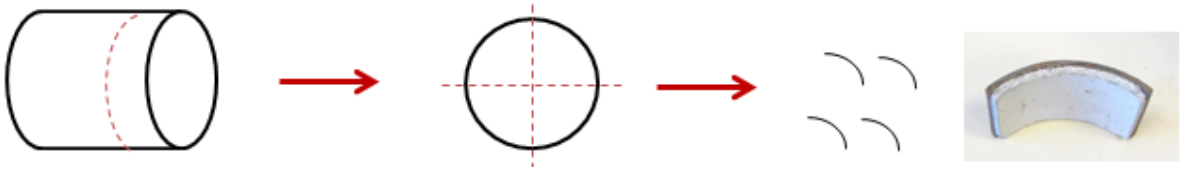


Figure 24 : Procédure de découpe des tuyaux

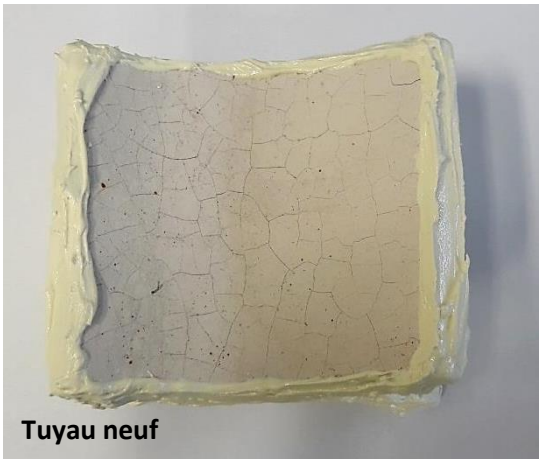


Figure 25 : Photographie du revêtement cimentaire neuf après la préparation des échantillons pour la lixiviation

3. Analyse des lixiviats

La composition chimique des lixiviats a été analysée par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer Optima 7000 DV au LMDC et Varian 720-ES au CERI). La concentration des éléments suivants a été analysée : Ca, Si, Al, Mg, Na et K.

Au LMDC, les éléments ont été analysés en utilisant un débit du nébuliseur de 0,6 L/min et une puissance du générateur de 1300 W.

En outre, afin d'accroître la précision analytique pour l'aluminium en solution, une optimisation de la méthode d'analyse a été effectuée. Les paramètres optimums d'analyse de l'aluminium sont les suivants : un débit du nébuliseur de 0,9 L/min et une puissance du générateur de 1400 W. L'optimisation réalisée a permis d'analyser, au minimum, des concentrations (limites de quantification) en aluminium de :

- 5 µg/L lorsque l'élément analysé était seul dans la solution,
- 20 µg/L lorsque la solution analysée contenait plusieurs éléments. Pour cela, une gamme étalon de l'aluminium a été réalisée avec une matrice chargée avec les éléments suivants : calcium (130 mg/L), silicium (6 mg/L), potassium (40 mg/L) et sodium (5 mg/L) en concentration constante. La gamme étalon ainsi réalisée se rapprochait au mieux des lixiviats cimentaires collectés au cours de ce travail.

Au Centre d'Enseignement de Recherche et d'Innovation (CERI) Matériaux et Procédés de l'IMT Lille Douai, l'analyse des lixiviats a été réalisée de la même manière avec comme paramètres d'analyses optimums un débit du nébuliseur de 0,75 L/min et une puissance du générateur de 1200 W.

4. Analyses réalisées sur les matériaux cimentaires

4.1. Analyses réalisées sur les pâtes de ciment contenant différents taux de laitier

Des observations microstructurales au microscope électronique à balayage (MEB, Jeol JSM-6380 LV au LMDC, Hitachi S 4300 SE/N au CERI) couplées à des analyses chimiques par EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, Bruker XFlash® 6/30 au LMDC, Thermo Electron Ultradry Silicon drift au CERI) ont été réalisées sur les pâtes cimentaires formulées avec des quantités variables de laitier. Pour cela, des cubes d'environ 1 cm^3 ont été prélevés par sciage sur les échantillons réalisés. Chaque cube a ensuite été mis en résine (résine et durcisseur Presi Mecaprex Ma2+ ou Araldite 2020), puis a été poli à sec ou sous éthanol (disques de carbure de silicium de modèles P600, P800, P1200, P4000 puis pâte diamantée de 9 µm, 6 µm et 1 µm) et métallisé au carbone.

Des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX, un Bruker D8 advance avec une cathode en cuivre, une tension de 40 kV et un courant de 40 mA au LMDC et un Bruker D8 advance avec une cathode en cobalt, une tension de 35 kV et un courant de 40 mA au CERI) ont été réalisées sur chacune de ces pâtes, dont un échantillon a été préalablement broyé manuellement à 80 µm.

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont également été réalisées (Netzsch STA 449-F3 Jupiter®). Pour cela, une montée en température de 30 °C à 1000 °C sous argon avec une vitesse de 10 °C/min a été appliquée.

4.2. Analyses réalisées sur les échantillons monolithiques de pâtes de ciment témoins et lixiviées monolithiques

A la fin du test de lixiviation, des observations au MEB couplées à des analyses chimiques par EDS ont été réalisées sur les échantillons lixiviés. Des cubes d'environ 1 cm^3 ont été prélevés par sciage sur la zone périphérique des échantillons exposés. Chaque échantillon a été mis en résine puis a été poli et métallisé.

Des analyses minéralogiques par DRX ont été réalisées sur un autre prélèvement de l'échantillon lixivié d'environ 1 cm x 1 cm x 1 cm. Les analyses DRX ont été conduites, sur des échantillons monolithiques, de la manière suivante : dans un premier temps, la surface externe lixiviée a été analysée. Cette surface a été ensuite abrasée délicatement sur quelques dizaines de micromètres avec un disque de polissage en carbure de silicium, avant de procéder à une nouvelle analyse. Cette étape a été répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la partie non altérée du matériau soit atteinte. Entre chaque analyse DRX, une mesure de l'épaisseur de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un pied à coulisse, afin d'avoir une indication de l'épaisseur abrasée. Pour chaque analyse DRX, les angles balayés vont de 5° à 70° et le pas est de 0,2°, la durée d'acquisition est d'environ une heure. L'échantillon est mis en rotation pour limiter l'orientation préférentielle.

Une analyse Rietveld des diffractogrammes de rayons X de la pâte cimentaire CEM III analysée sous forme de poudre a été réalisée. Elle permet de donner une quantification des différentes phases minérales présentes dans la pâte cimentaire. Pour cela, un diffractogramme est simulé suite à l'identification cristallographique des phases cimentaires. Les paramètres sont ensuite ajustés et affinés, afin que le diffractogramme simulé soit au plus proche du diffractogramme réel.

4.3. Analyses réalisées sur les échantillons broyés lixiviés

A la fin du test de lixiviation réalisé sur échantillon broyé, des observations MEB couplées à des analyses chimiques par EDS ont été réalisées. Pour cela, la poudre lixiviée a été mise en résine puis a été polie et métallisée suivant le protocole de polissage décrit en paragraphe 4.1.

Des analyses minéralogiques par DRX et thermogravimétriques ont également été réalisées sur les poudres lixiviées.

4.4. Analyses réalisées sur les revêtements de tuyaux

Afin de procéder à l'analyse des différents tuyaux, des tronçons d'environ 5 cm ont été prélevés, puis coupés en quatre de manière à obtenir quatre arcs de cercle d'échantillon de tuyaux (Figure 24).

Le revêtement cimentaire a été ensuite détaché de la fonte, puis scié afin d'obtenir des morceaux de la taille désirée (aire d'environ 1 cm²).

Des observations au MEB couplées à des analyses chimiques par EDS ont été réalisées sur les morceaux de revêtements cimentaires. Pour cela, un cube de revêtement cimentaire a été résiné, poli puis métallisé, afin de pouvoir réaliser les analyses souhaitées.

Des analyses minéralogiques par DRX ont été réalisées sur un autre prélèvement de l'échantillon possédant une surface d'environ 1 cm² (la courbure de l'échantillon étant suffisamment faible pour permettre cette analyse sur une surface assimilable à une surface plane à l'échelle considérée). Les analyses par DRX ont été conduites, sur les échantillons monolithiques, de la manière suivante : dans un premier temps, la surface externe lixiviée a été analysée. Cette surface a ensuite été abrasée délicatement sur quelques dizaines de micromètres avant de procéder à une nouvelle analyse. Cette étape a été répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la partie non altérée du matériau soit atteinte.

5. Analyse des matériaux témoins

5.1. Analyse de la pâte de ciment CEM III

Dans cette partie, les analyses réalisées sur la pâte de ciment CEM III/B non lixiviée sont présentées. Elles permettent d'étudier le matériau témoin d'un point de vue chimique, minéralogique et microstructural. Pour rappel, la pâte cimentaire étudiée est une pâte CEM III/B composé à 71 % de laitier.

Des analyses DRX ont été réalisées sur deux échantillons de pâte de ciment témoin : sur un échantillon broyé et sur un échantillon monolithique. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure 26. L'analyse réalisée sur l'échantillon broyé est quasi identique à celle réalisée sur l'échantillon monolithique. Pour les deux diffractogrammes, les phases en présence sont : de la portlandite, de l'ettringite, de la calcite, de la brownmillerite, de l'hydrotalcite, de l'alite et de la bélite. Un pic de quartz, initialement présent dans le laitier, est observé pour l'échantillon broyé.

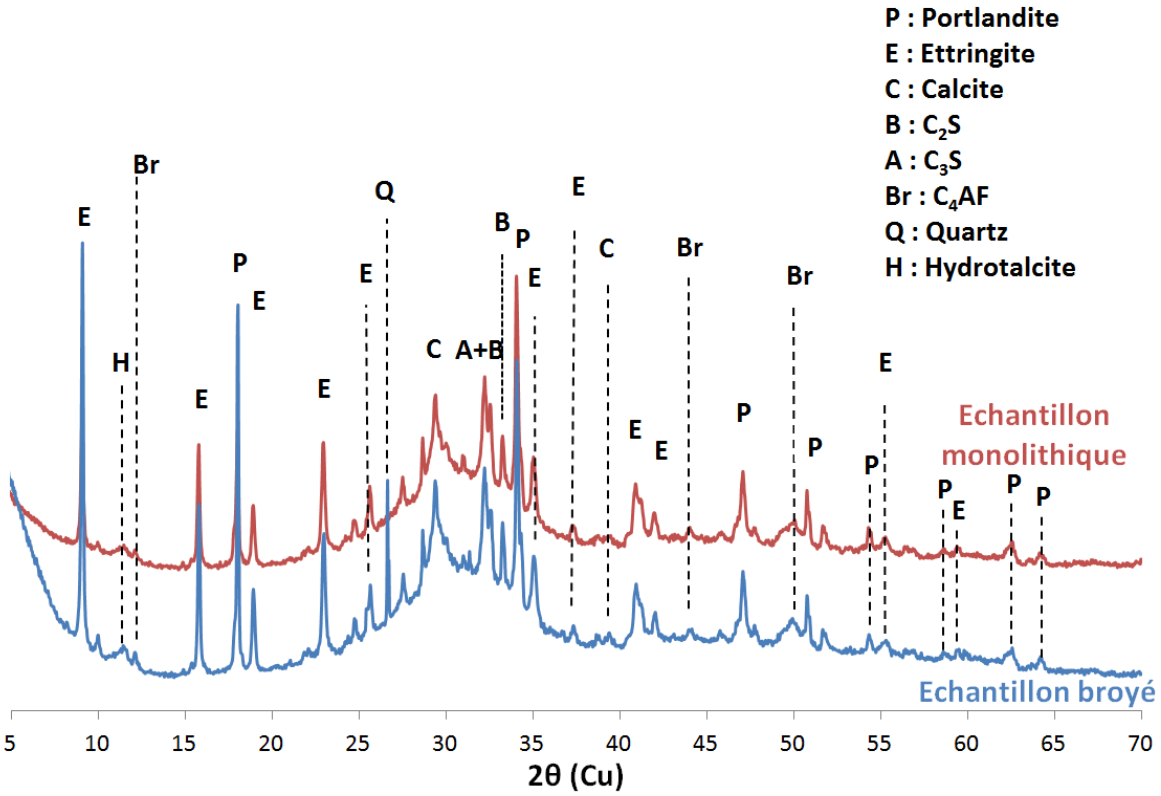


Figure 26 : Analyse minéralogique DRX de la pâte de CEM III/B témoin, E/C = 0,31

Un halo est également observé entre 25° et 35°. Il est dû à la présence de différentes phases amorphes dans la pâte de CEM III dont les signaux se superposent: les C-S-H et le laitier.

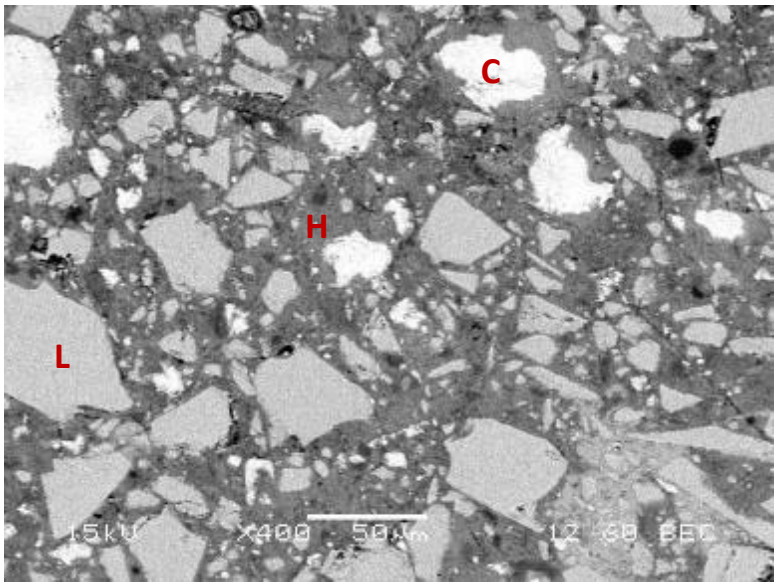
Des analyses MEB couplées à de l'EDS ont permis d'observer la pâte cimentaire et de réaliser une analyse chimique des grains de laitier, du ciment CEM I anhydre et de la pâte hydratée de CEM III. Le Tableau 20 rassemble ces compositions chimiques.

Une observation MEB de la pâte de ciment est présentée en Figure 27. Comme attendu au vu de la composition du ciment (71 % de laitier), les grains de laitier sont plus nombreux et de densité inférieure (apparaissant gris) aux grains de CEM I (apparaissant blancs). De plus, les contours des grains de laitier

sont bien définis avec des bords anguleux. Les contours des grains de CEM I sont eux plus arrondis et moins bien définis.

Tableau 20 : Composition chimique de la pâte cimentaire CEM III/B saine en pourcentage massique (moyenne réalisée sur 8 pointés EDS)

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**MgO**	**SO_3**	**K_2O**	**Na_2O**	**Fe_2O_3**
Grain de laitier (%masse)	43,63 ± 0,76	35,00 ± 0,79	11,58 ± 0,77	6,43 ± 0,55	2,21 ± 0,68	0,45 ± 0,08	0,33 ± 0,09	0,15 ± 0,03
Grain de ciment CEM I (%masse)	73,83 ± 2,35	23,52 ± 2,17	1,11 ± 0,43	0,56 ± 0,14	0,23 ± 0,11	0,09 ± 0,08	0,07 ± 0,04	0,57 ± 0,21
Pâte hydratée (%masse)	55,44 ± 2,82	28,91 ± 4,05	4,83 ± 1,53	1,29 ± 0,76	6,37 ± 2,50	1,00 ± 0,39	0,20 ± 0,09	1,26 ± 0,75



L : grain de laitier anhydre
C : grain de ciment anhydre
H : pâte hydratée

Figure 27 : Observation MEB de la pâte cimentaire CEM III/B saine

Les analyses chimiques réalisées par EDS permettent de déterminer la composition du laitier anhydre (Tableau 20). Elle est complétée par l'analyse minéralogique du laitier en Figure 28. Le laitier est principalement amorphe. Les phases cristallines observées sont le quartz et la calcite parfois présents dans le laitier [25].

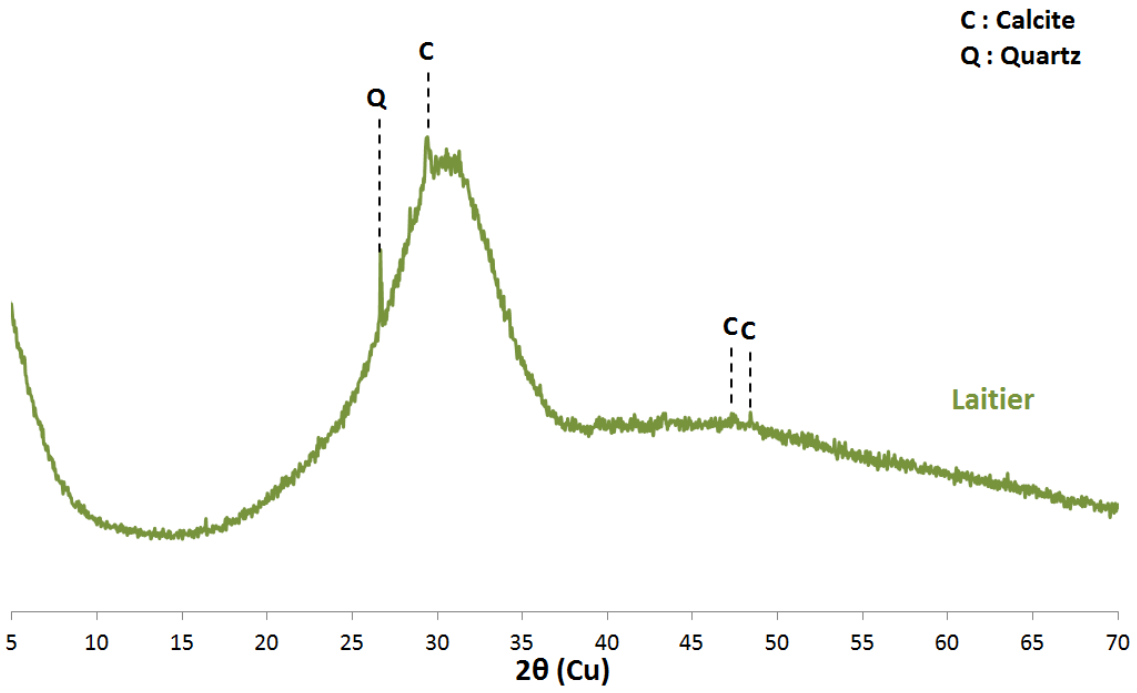


Figure 28 : Analyse minéralogique par DRX du laitier anhydre

5.2. Analyse de la pâte de ciment CEM I

La pâte de ciment CEM I, qui sera lixiviée lors des essais de lixiviation menés sur échantillon broyé, a été analysée de la même manière que la pâte de CEM III. La composition chimique de la pâte de CEM I est détaillée dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Composition chimique de la pâte cimentaire CEM I saine en pourcentage massique (moyenne réalisée sur 20 pointés EDS)

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**MgO**	**SO_3**	**K_2O**	**Na_2O**	**Fe_2O_3**
Pâte hydratée (%masse)	62,71 ± 5,61	22,64 ± 3,98	4,23 ± 1,79	0,51 ± 0,19	6,95 ± 1,69	1,02 ± 0,44	0,50 ± 0,39	1,42 ± 0,68

L'analyse minéralogique réalisée par DRX est détaillée en Figure 29. La pâte cimentaire CEM I est composée de portlandite et d'ettringite. Des anhydres sont toujours présents dans la pâte, tels que les C_2S, C_3S, C_3A et le C_4AF.

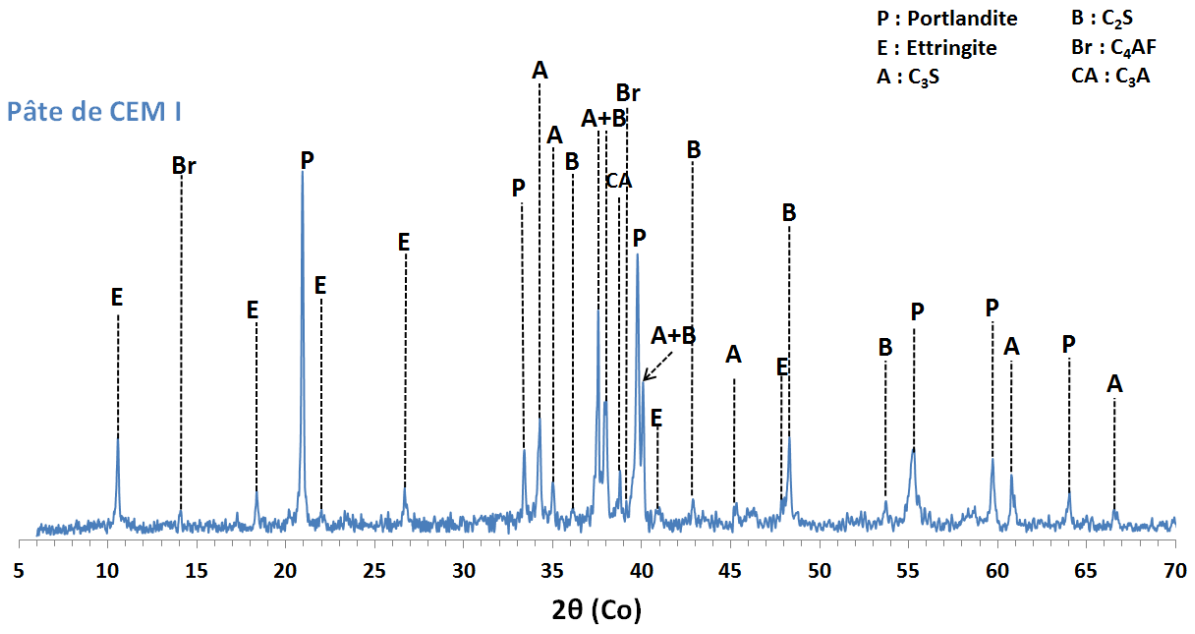


Figure 29 : Analyse minéralogique DRX de la pâte de CEM I témoin, E/C = 0,5

6. Caractérisation des échantillons de pâtes de ciment avec différentes proportions de laitier

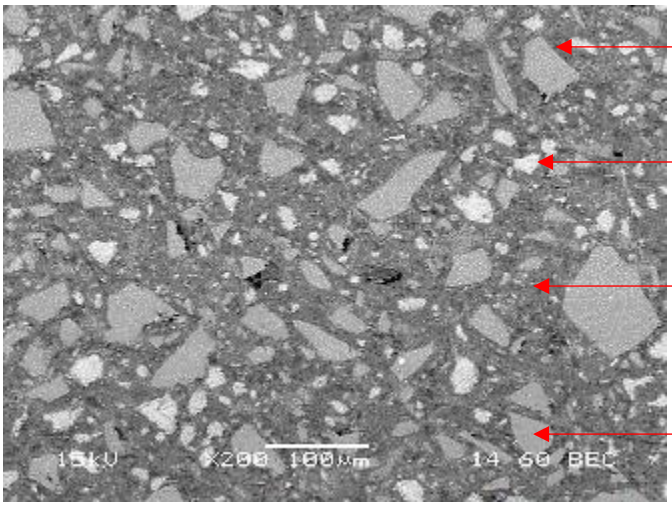
Dans cette partie, des analyses chimiques, minéralogiques et microstructurales des pâtes cimentaires réalisées avec du CEM I et du laitier sont effectuées. Ces analyses ont pour but d'étudier la composition de la pâte cimentaire hydratée et d'accéder ainsi à la composition des C-A-S-H et de leur évolution suivant la formulation des pâtes cimentaires. Les différentes compositions réalisées sont regroupées dans le Tableau 1.

Les analyses des pâtes 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C sont détaillées ci-après, alors que celles des pâtes 20L-80C, 30L-70C, 50L-50C et 60L-40C sont présentées en Annexe 2.

6.1. Analyses chimiques par MEB et EDS des pâtes cimentaires

Des pointés EDS ont été réalisés en de nombreux points dans chaque échantillon (environ 110 points par échantillons) dans quatre zones différentes (Figure 30) :

- Dans la partie hydratée (à une distance significative d'un anhydre) (environ 30 pointés parmi les 110 pointés effectués)
- Proche du laitier anhydre (environ 30 pointés)
- Proche des grains de CEM I anhydres (environ 30 pointés)
- Dans les grains de laitier et de CEM I anhydres (environ 20 pointés)



Exemple de pointé réalisé proche des grains de laitier anhydres

Exemple de pointé réalisé proche des grains de CEM I

Exemple de pointé réalisé dans la pâte hydratée

Exemple de pointé réalisé dans les grains de laitier

Figure 30 : Illustration des zones pointées lors des analyses chimiques par EDS (observation MEB en mode électron rétrodiffusé)

A partir des données des compositions chimiques exprimées en oxydes, des diagrammes ternaires CaO-Al_2O_3-SiO_2 et des graphiques exprimant le rapport CaO/SiO_2 (ou C/S) en fonction du rapport Al_2O_3/SiO_2 (ou A/S) ont été tracés. Les diagrammes ternaires obtenus sont superposés au diagramme ternaire réalisé par Lothenbach [36] (Figure 31). Sur ce diagramme sont représentées les positions des principaux hydrates cimentaires : portlandite, ettringite, C-S-H (avec deux rapport C/S) ou encore les C-A-S-H.

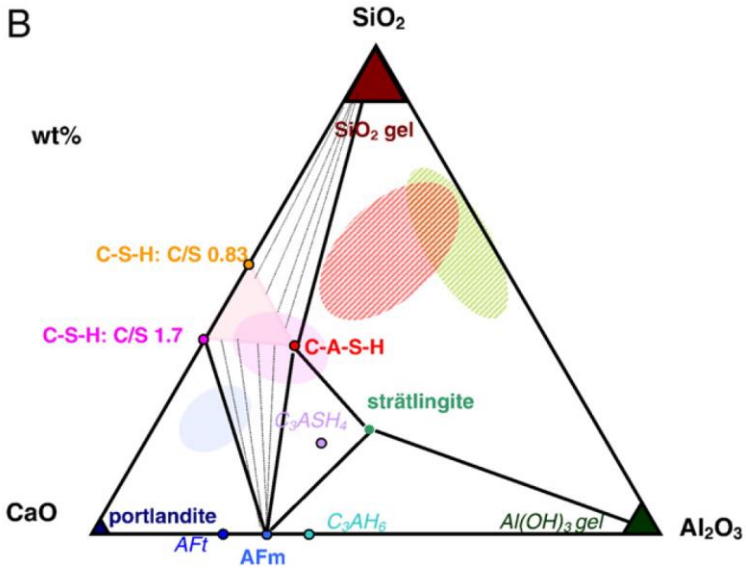


Figure 31 : Diagramme ternaire modélisé des phases hydratées dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2 [36]

Les diagrammes ternaires des trois compositions (10L-90C, 40L-60C et 70L-30C) sont présentés en Figure 33 et les graphiques représentant le rapport C/S en fonction du rapport A/S sont présentés en Figure 34. Ces figures ont été réalisées à l'aide des pointés effectués dans la pâte hydratée et proches des anhydres (environ 100 pointés par échantillon).

La Figure 34 permet d'établir des rapports C/S et A/S en réalisant une moyenne des points possédant un C/S < 5, afin de sélectionner une série d'hydrates dont la composition est proche des C-(A)-S-H. Ces rapports sont présentés au Tableau 22 et en Figure 32. Plus la quantité de laitier est importante plus le rapport A/S augmente alors que le rapport C/S diminue : pour le mélange contenant 10 % de laitier le rapport C/S est de 2,77 et le rapport A/S est de 0,19, pour le mélange contenant 70 % de laitier ces rapports passent respectivement à 1,73 (C/S) et à 0,21 (A/S). Les rapports expérimentaux obtenus sont plus élevés que ceux recensés dans la littérature. Cette différence peut être due aux pointés EDS réalisés et à la taille de la poire de diffusion qui analyse une zone et non un point. Généralement, la taille de la poire de diffusion est de 1 μm^3 et la résolution d'un MEB filament tungstène à 15 kV est de 3 nm. Ainsi d'autres hydrates sont analysés, en plus des C-A-S-H dans la pâte, et vont avoir une influence sur les rapports C/S et A/S en surestimant, notamment, les rapports C/S de la composition des C-A-S-H.

Tableau 22 : Rapports C/S et A/S moyens pour les compositions de pâtes cimentaires avec différentes proportion de laitier après 28 jours d'hydratation (moyenne réalisée sur 70 points)

	Rapport C/S		**Rapport A/S**	
	Moyenne	**Ecart type**	**Moyenne**	**Ecart type**
10L-90C	2,77	0,77	0,19	0,14
20L-80C	2,64	0,68	0,17	0,08
30L-70C	2,54	0,63	0,18	0,08
40L-60C	2,46	0,83	0,20	0,12
50L-50C	2,20	0,69	0,20	0,18
60L-30C	2,12	0,64	0,20	0,14
70L-30C	1,73	0,53	0,21	0,13

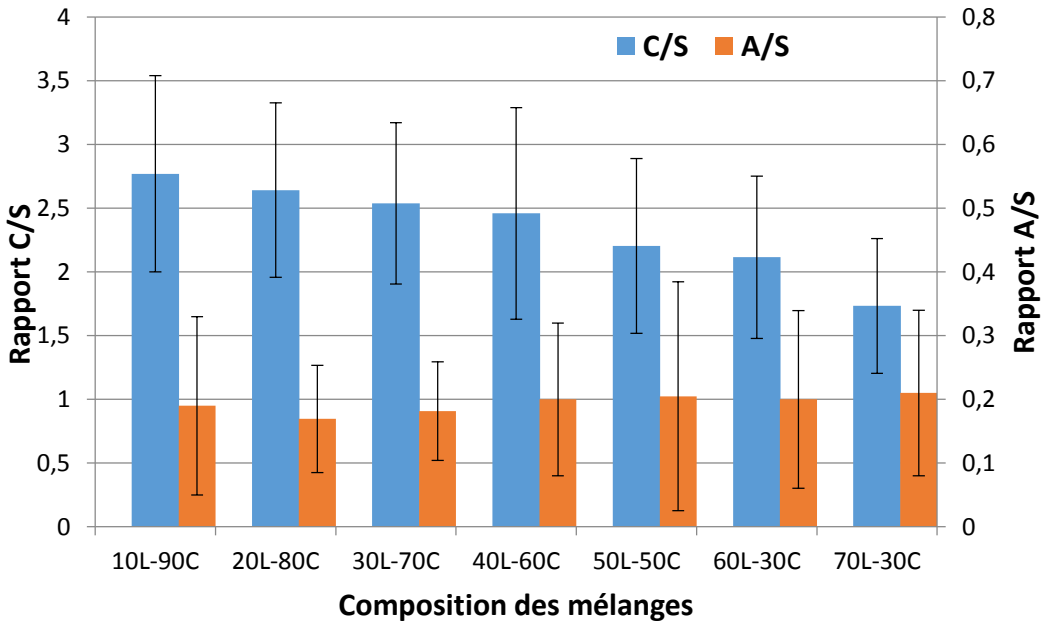


Figure 32 : Evolution des rapports C/S et A/S des hydrates en fonction de la composition des mélanges ciment CEM I (C)– laitier (L)

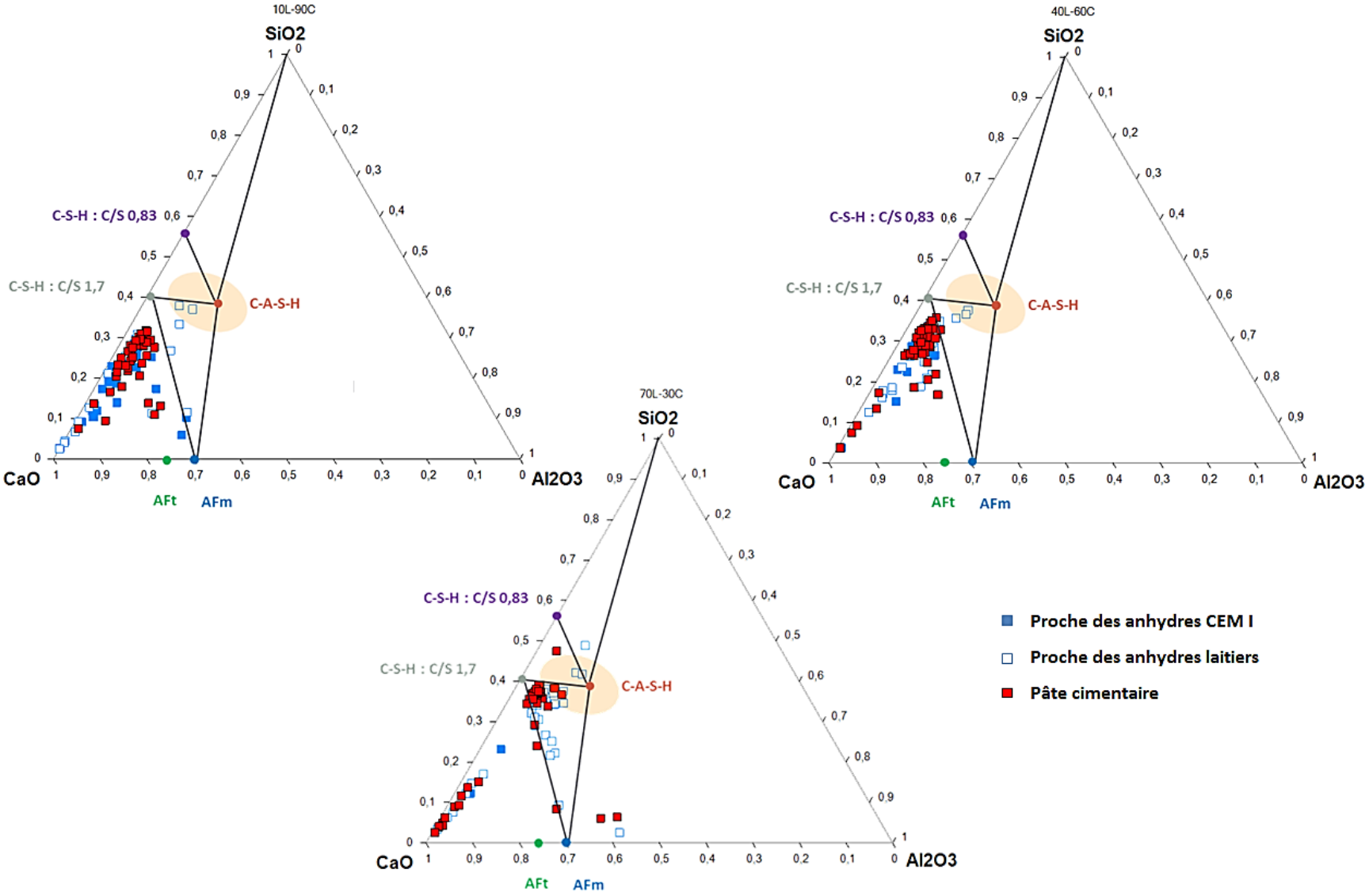


Figure 33 : Diagrammes ternaires CaO-SiO_2-Al_2O_3 obtenus pour les compositions 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C

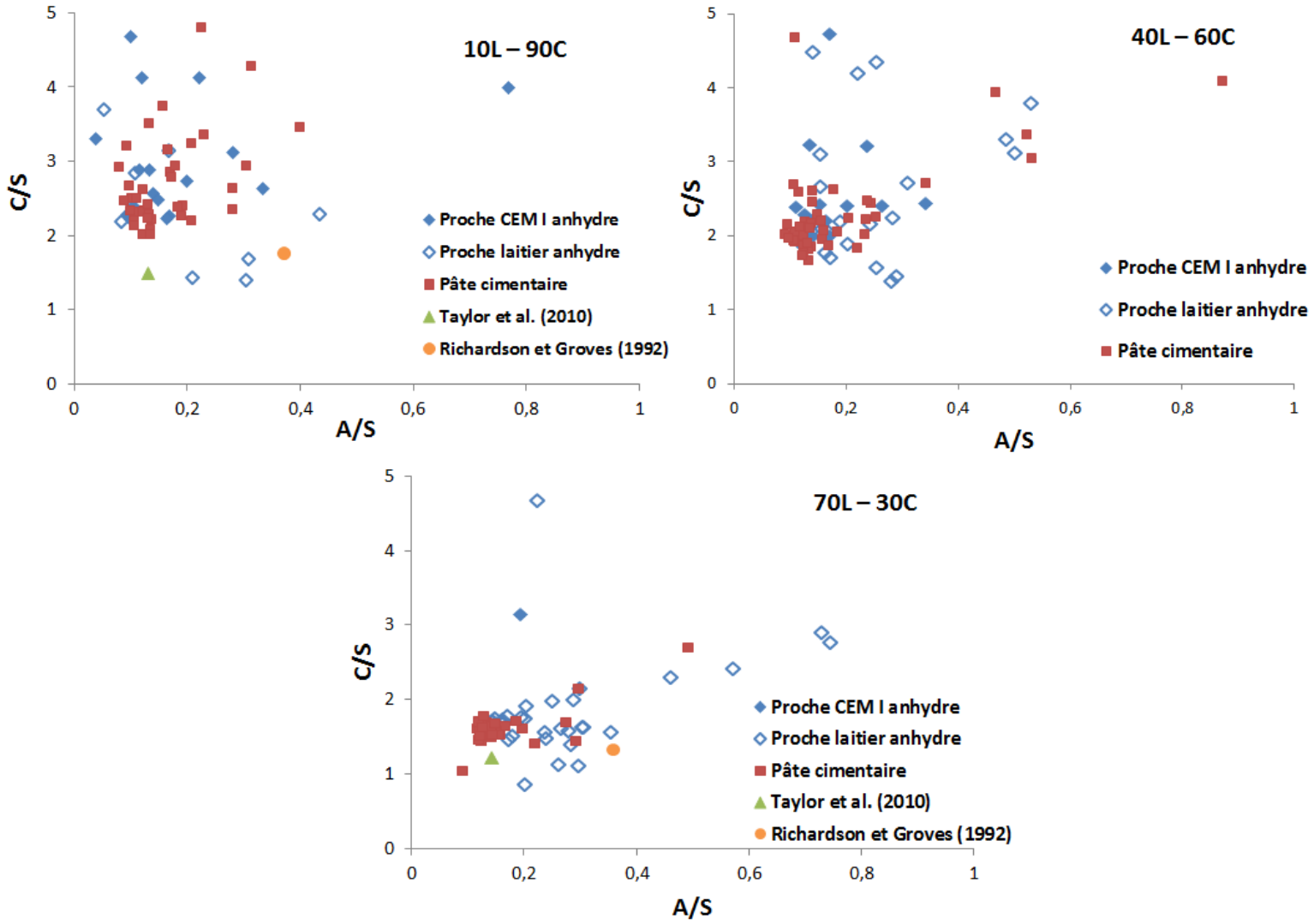


Figure 34 : Rapport C/S en fonction du rapport A/S pour les compositions 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C. Les données obtenues pour les compositions 10L-90C et 70L-30C sont comparées aux données obtenues aux mêmes compositions par Taylor et al.(2010) pour une pâte cimentaire de 20 ans et par Richardson et Groves (1992) pour une pâte cimentaire de 14 mois, la composition 40L-60C n'est pas détaillée dans la littérature [50], [103]

6.2. Analyses minéralogiques par DRX des pâtes de ciment au laitier

L'analyse des diffractogrammes permet d'identifier les différentes phases présentes suivant le pourcentage de laitier introduit dans la composition. La Figure 35 montre les diffractogrammes obtenus pour les pâtes de ciment en fonction de la proportion de laitier.

Sur les trois diffractogrammes, les mêmes phases cristallisées sont présentes : de la portlandite, de l'ettringite, des AFm et de l'hydrotalcite sont observées. Les phases anhydres C_2S et C_3S, de la brownmillerite sont identifiées. Les pics de calcite et de dolomite sont également présents.

Cependant, leur intensité varie suivant la composition initiale de la pâte cimentaire. En effet, en augmentant la proportion de laitier, l'intensité des pics d'ettringite et de portlandite diminue alors que l'intensité des phases AFm et de l'hydrotalcite augmente.

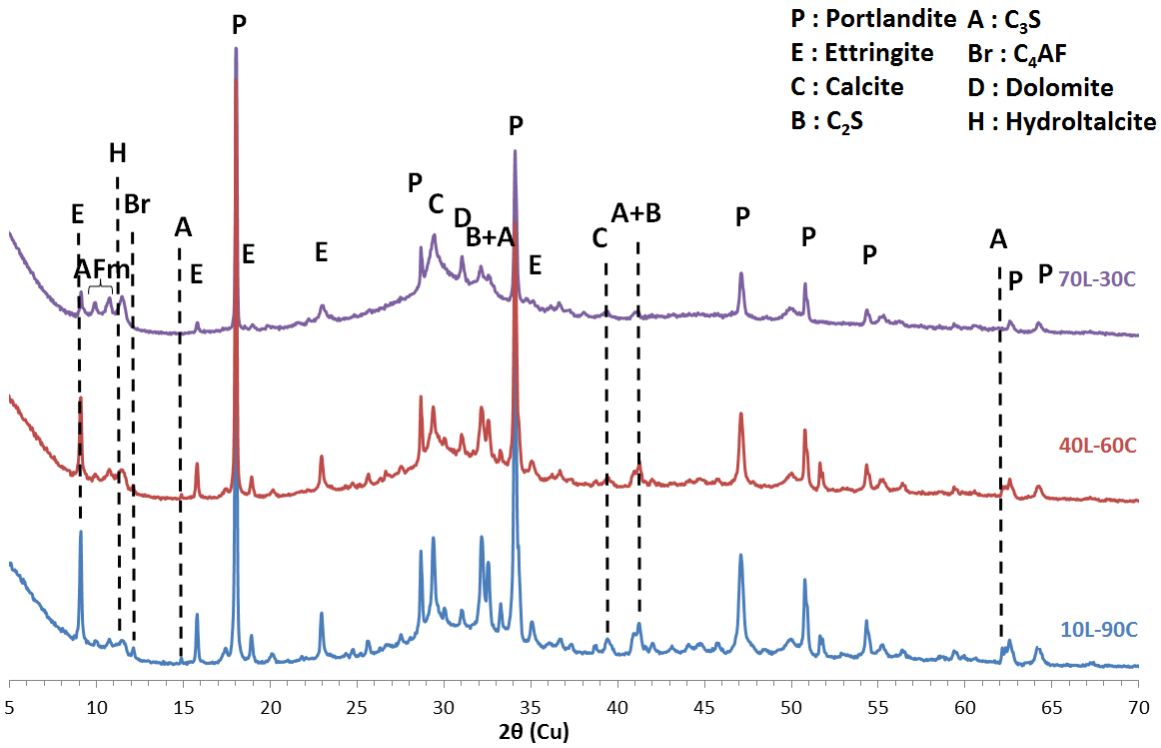


Figure 35 : Analyses minéralogiques par DRX réalisées pour les compositions 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C

6.3. Analyses thermogravimétriques des pâtes de ciment au laitier

Les analyses thermogravimétriques (ATG) présentées en Figure 36 permettent également d'identifier des phases et complètent ainsi l'analyse par DRX. Différents hydrates peuvent être identifiés lors de l'analyse réalisée [59], [83] :

- Entre 80 °C et 300 °C, la perte de masse observée correspond à la déshydroxylation des C-(A)-S-H (départ de l'eau liée de ces hydrates). La décomposition de l'ettringite se produit sur une plage de température entre 50 °C et 130 °C. La perte de masse entre 80 °C et 300 °C comprend ainsi l'ettringite et les C-(A)-S-H.
- Entre 350 °C et 400 °C, la perte de masse peut être associée à un mélange de phases alumineuses tel que l'AFm et l'hydrotalcite.
- Entre 400 °C et 500 °C, la perte de masse observée est associée à la portlandite (déshydroxylation).
- Entre 600 °C et 750 °C, la décomposition de la calcite est observée (départ du CO_2 lors de la décarbonatation de la calcite)

En outre, les pics de portlandite et de C-(A)-S-H / Ettringite diminuent lorsque le taux de laitier augmente alors que le pic d'hydrotalcite est plus intense. La diminution de ces pics est liée à la quantité d'hydrates présents dans la pâte cimentaire. La perte de masse est plus importante pour la composition avec 10 % de laitier que pour la composition avec 70 % de laitier.

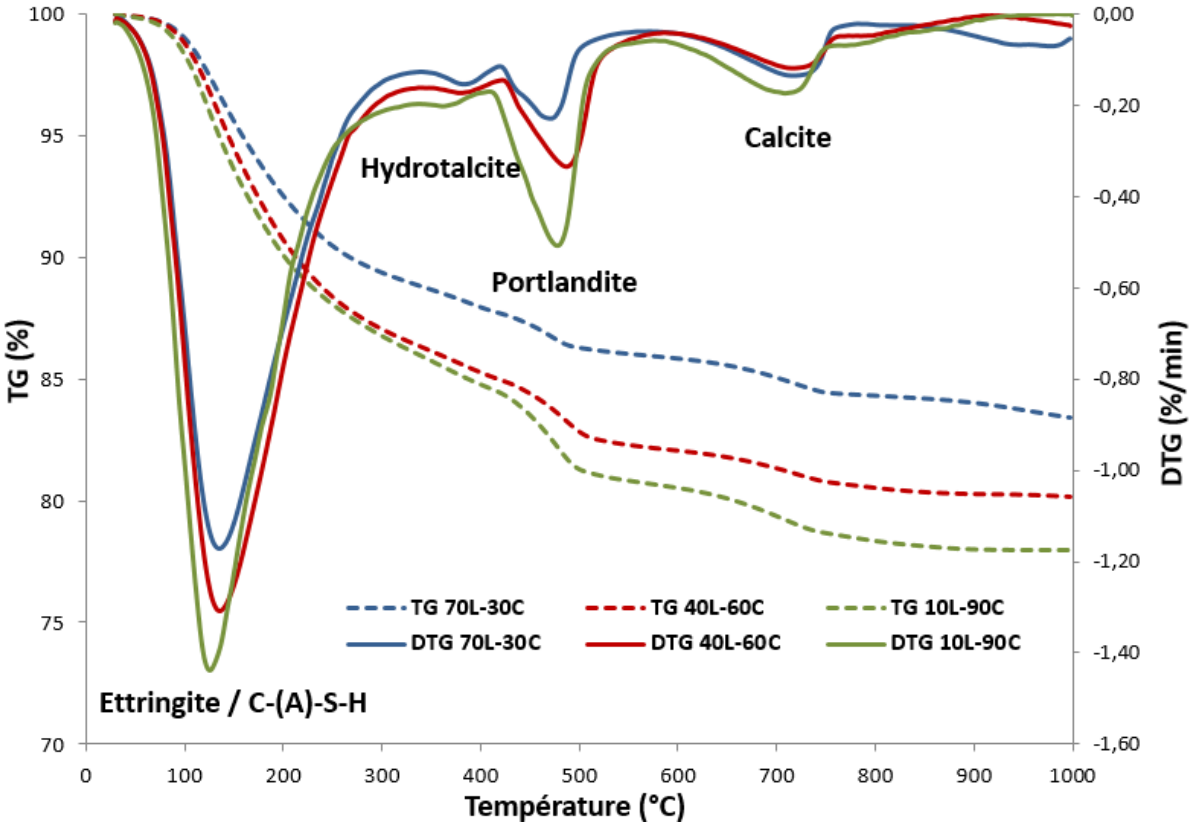


Figure 36 : Analyses thermogravimétriques réalisées les pâtes cimentaires de compositions 10L-90C, 40L-60C et 70L-30C

6.4. Conclusion de l'analyse des pâtes de ciment avec différentes proportions de laitier

L'étude de l'influence du taux de laitier dans les pâtes cimentaires a été étudiée à de nombreuses reprises, et en particulier par Taylor et al (2010) et Richardson et Groves (1992). Les résultats obtenus au cours de cette étude conforte ceux de la littérature [50], [103]. En effet, les tendances obtenues sont similaires : diminution du rapport C/S et augmentation du rapport A/S quand le taux de laitier augmente. Cependant, les rapports C/S observés dans la littérature sont inférieurs aux rapports expérimentaux obtenus : pour un taux de laitier à 75 %, Richardson et Groves (1992) obtiennent un C/S de 1,31 et Taylor et al. (2010) un C/S de 1,22. A 70 % de laitier, le rapport C/S obtenu dans notre cas est de 1,73. Le rapport A/S obtenu dans cette étude est de 0,21. Richardson et Groves ainsi que Taylor et al. obtiennent respectivement un rapport A/S de 0,36 et 0,14. Cette différence peut provenir de la méthode analytique utilisée ou encore de l'origine des ciments et du rapport E/C utilisé et de l'âge des échantillons.

7. Outils de modélisation

Au cours de la thèse, deux logiciels, PhreeqC et Sumo, ont été utilisés afin de modéliser l'assemblage des phases cimentaires au cours des essais de lixiviation et de simuler à plus long terme la lixiviation des pâtes cimentaires. Pour cela, la simulation des essais de lixiviation semi-dynamique sur échantillons broyés (pâte de CEM III et laitier) lixiviés à l'eau ultra pure a été réalisée.

PhreeqC est un logiciel de calcul géochimique permettant, entre autres, de modéliser les réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse, la précipitation ou dissolution de minéraux en solution, la modélisation des interactions entre plusieurs phases et notamment les réactions de sorption ou complexation sur les surfaces solides [104]. Ce logiciel utilise une base de données contenant les phases cimentaires du système étudié ainsi que les données thermodynamiques associées (constante de solubilité avec les réactions chimiques correspondantes).

Il est utilisé dans le cadre de cette thèse pour (i) modéliser la composition d'une pâte de CEM III, (ii) modéliser la lixiviation de cette pâte se basant sur les données thermodynamiques des phases minérales introduites dans la base de données thermodynamiques. Il permet ainsi d'étudier l'assemblage des phases minéralogiques au cours des renouvellements des solutions de lixiviation.

Le logiciel Sumo, développé par Dynamita, est un logiciel de simulation dynamique [105]. Il est initialement utilisé pour la simulation des stations de traitements des eaux ou d'épuration et a pu être adapté au système cimentaire étudié en utilisant la base de données thermodynamiques mise au point

pour PhreeqC. Ce logiciel permet de prendre en compte la cinétique des réactions chimiques et de simuler les phénomènes de diffusion pouvant se produire dans le matériau. Il possède de nombreux avantages, notamment la visualisation des essais simulés, l'adaptabilité du logiciel et la simulation de biofilm.

Au cours de ces travaux, Sumo est employé de manière complémentaire à PhreeqC. Il est utilisé pour simuler les essais de lixiviation semi-dynamique en utilisant les données thermodynamiques et en prenant en compte les constantes cinétiques de précipitation et de dissolution des hydrates. Ce logiciel sera également utilisé pour simuler à plus long terme les essais de lixiviation menés sur échantillon de pâte de CEM III broyée.

La base de données thermodynamiques et les démarches de modélisation utilisées seront détaillées dans le chapitre IV, portant sur la modélisation thermodynamique et cinétique de la lixiviation des pâtes cimentaires.

CHAPITRE III : ETUDE DE LA LIXIVIATION DE PATES CIMENTAIRES CEM III BROYEES

Introduction

L'étude bibliographique présentée au chapitre I a mis en évidence un manque de données concernant la lixiviation des pâtes cimentaires CEM III et plus particulièrement concernant la lixiviation de l'aluminium. De par les hydrates alumineux qui composent la pâte cimentaire CEM III, cet élément est très peu lixivié. Afin de pouvoir observer son comportement face à la lixiviation à long terme, des essais de lixiviation semi-dynamique sur matériaux broyés ont été réalisés. L'intérêt de ce type d'essai, réalisé sur des grains fins à la place d'un monolithe, est double puisqu'il permet d'une part, de réduire l'effet limitant de la diffusion sur la cinétique de relargage lors de la lixiviation, et d'autre part, d'augmenter la surface des grains en contact avec la solution augmentant ainsi la quantité de matière réagissant et donc les concentrations en solution. Ainsi, il est possible d'atteindre des taux de lixiviation élevés, pour lesquels le relargage des éléments chimiques peut devenir contrôlé par la cinétique des réactions chimiques à la place de la diffusion lorsque des monolithes sont considérés.

Cette campagne expérimentale a été réalisée sur des pâtes de CEM III broyées lixiviées à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée. Deux solutions de lixiviation ont été utilisées de manière à se placer, d'une part, dans des conditions agressives avec l'eau ultra pure, et d'autre part, dans des conditions réalistes avec de l'eau minéralisée qui se rapproche de la composition de l'eau potable circulant dans les canalisations françaises. Ces résultats seront présentés en première partie de ce chapitre.

Dans un second temps, des essais complémentaires de lixiviation à l'eau ultra pure du laitier anhydre d'une part, et de la pâte cimentaire de ciment Portland ordinaire d'autre part, ont été réalisés pour estimer, de façon simplifiée, les contributions de chacun des deux constituants du CEM III.

1. Etude du comportement à la lixiviation des pâtes de CEM III broyées

Dans cette partie, des essais de lixiviation semi-dynamique sur matériaux broyés ont été réalisés : 5 g de pâte cimentaire broyée de granulométrie D_{50} de 105,2 µm ont été lixiviés dans 1 L de solution de lixiviation, eau ultra pure ou eau minéralisée, maintenue à pH 7 par ajout de HNO_3 pendant un mois à 30 °C. Les renouvellements ont été effectués, après 2 h de lixiviation, 18 h de lixiviation puis deux fois par semaine jusqu'à la fin de l'essai. Les analyses des lixiviats ainsi que des matériaux lixiviés ont été effectuées et seront présentées dans cette partie. La répartition granulométrique de la pâte de CEM III broyée avant lixiviation est présentée en Annexe 3 (Figure 3.1).

1.1. Lixiviation à l'eau ultra pure

1.1.1. Etude des solutions de lixiviation

La Figure 37 présente les résultats obtenus lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure pendant un mois. Les résultats obtenus sur échantillons broyés sont exprimés en fonction de la racine carrée du temps, afin de conserver une homogénéité dans l'expression des résultats (chapitre V) bien que ce type de représentation ne cherche pas à démontrer, dans ce cas, que la cinétique de relargage soit contrôlée par la diffusion. Les trois premiers points représentés par des tirets correspondent aux prélèvements effectués avant le premier renouvellement. En effet, le système possédant une évolution très rapide, ces prélèvements permettent un meilleur suivi de la lixiviation. Cet essai a été mené à 30 °C et a duré un mois.

Une courbe supplémentaire est présentée pour l'aluminium en Figure 37. Elle représente la concentration en aluminium mesurée dans les lixiviats qui ont été filtrés avant d'être lixiviés de manière à enlever les éventuels précipités formés (pour rappel, les autres résultats sont issus de l'analyse des lixiviats acidifiés puis filtrés). Ces données sont également disponibles pour les autres éléments. Néanmoins, les courbes ne variant pas, elles n'ont pas été présentées sur le graphique, afin de ne pas alourdir la figure. Les courbes de concentration cumulée en fonction du temps sont présentées en Annexe 4 (Figure 4.1) et la quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est disponible en Annexe 5 (Figure 5.1).

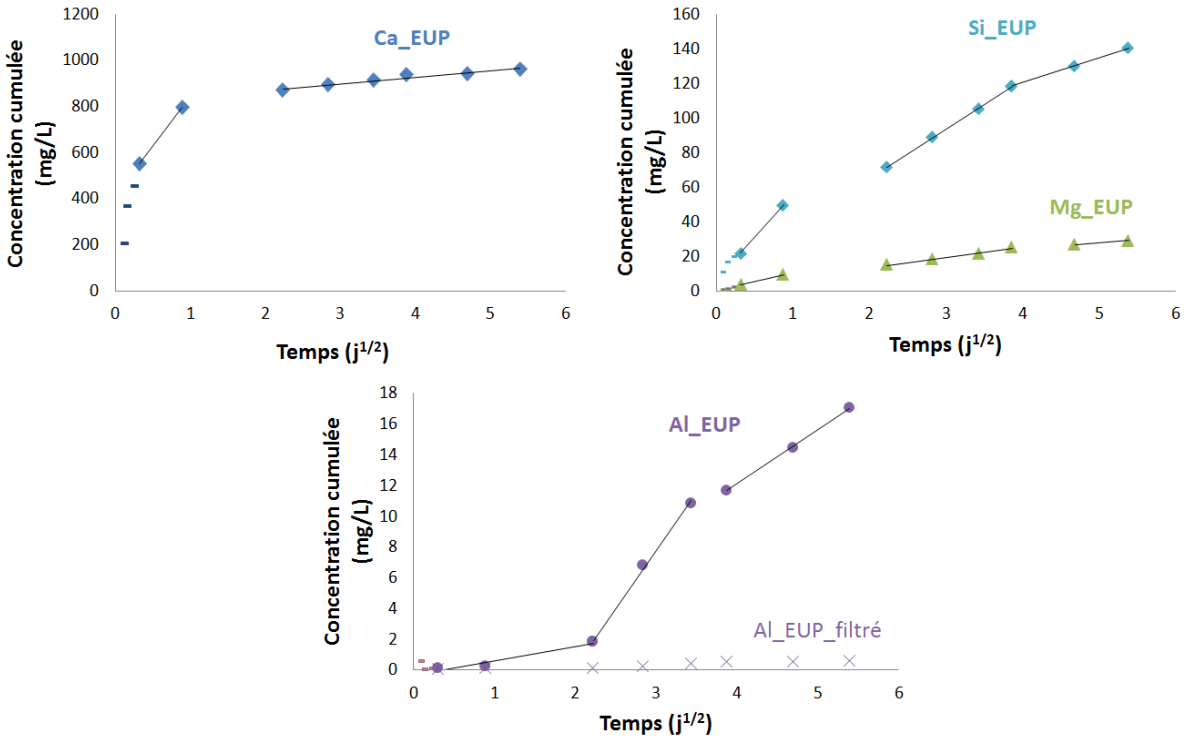


Figure 37 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps, les courbes nommées Elément-EUP proviennent de l'analyse des lixiviats acidifiés puis filtrés, la courbe nommée Al_EUP_filtré provient de l'analyse des lixiviats filtrés puis acidifiés

Les résultats obtenus montrent différentes cinétiques de lixiviation suivant l'avancée de l'essai. Ces cinétiques sont modélisées par différentes droites qui sont représentées sur les figures. L'ensemble des valeurs des pentes est présenté dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Valeurs des pentes obtenues pour la lixiviation à l'eau ultra pure de la pâte cimentaire broyée CEM III

	1ère pente mg/(L.√j)	**2ème pente mg/(L.√j)**	**3ème pente mg/(L.√j)**
Ca	433,44	28,48	/
Si	49,48	28,53	14,33
Mg	10,49	6,15	3,62
Al	0,91	7,54	3,52

Pour le calcium lixivié, un changement de régime est observé avec deux pentes bien visibles. La lixiviation du calcium est très importante dès le premier renouvellement (550 mg/L) avec une première

pente égale à 433,44 mg/(L.√j). Après le second renouvellement, la vitesse de lixiviation du calcium est sensiblement plus faible (pente de 28,48 mg/(L.√j)).

Pour le silicium et le magnésium, trois pentes peuvent également être observées avec une lixiviation de plus en plus faible au fur et à mesure des renouvellements : une première pente assez forte lors des deux premiers renouvellements (49,48 mg/(L.√j) pour le silicium, 10,49 mg/(L.√j) pour le magnésium), une seconde pente beaucoup plus faible jusqu'au sixième renouvellement (28,53 mg/(L.√j) pour le silicium, 6,15 mg/(L.√j) pour le magnésium). Une troisième pente très faible, quasiment nulle, jusqu'à la fin du test semble être observée (14,33 mg/(L.√j) pour le silicium, 3,62 mg/(L.√j) pour le magnésium).

Pour l'aluminium, trois phases sont également observées mais cet élément n'a pas la même évolution que les autres. Au début de l'essai, l'aluminium est peu lixivié, la première pente observée est faible (0,91 mg/(L.√j)). Puis, à partir du troisième renouvellement, la quantité d'aluminium lixiviée est beaucoup plus importante (4 mg/L d'aluminium lixiviés à chaque renouvellement), la pente résultante est plus forte (7,54 mg/(L.√j)). Sur la fin du test, la quantité d'aluminium lixiviée diminue permettant ainsi d'obtenir une troisième pente plus douce (3,52 mg/(L.√j)).

Ce test a été réalisé une seconde fois, ce qui a permis de confirmer ce comportement : les concentrations varient mais le nombre de pentes et leurs évolutions sont comparables.

Les pentes observées pour Ca, Si et Mg diminuent au cours du temps. Cette évolution semble logique car des phases de moins en moins solubles sont lixiviées. L'aluminium a un comportement différent des autres éléments. A la lumière de la littérature, on peut supposer une lixiviation dans un premier temps des phases les plus solubles, telles que la portlandite, les C-(A)-S-H, les AFm et l'ettringite [18], [64], [106]–[109]. La modélisation des essais de lixiviation, présentée dans le chapitre IV, donnera des informations sur les phases cimentaires lixiviées pendant l'essai. Les indices de saturation de phases minéralogiques de la solution sont calculés à l'aide de PhreeqC à chaque renouvellement, la gibbsite ($Al(OH)_3$) est sursaturée vis-à-vis de la solution de lixiviation à chaque renouvellement. La précipitation de gibbsite permet d'expliquer la différence de concentration obtenue entre les deux modes de prélèvement du lixiviat (acidification avant ou après la filtration). Il y aurait donc précipitation sous forme de très petits cristaux (le lixiviat étant filtré à 0,45 µm) d'un hydrate riche en aluminium, tel que l'$Al(OH)_3$ au sein de la solution lixiviée.

1.1.2. Etude du matériau lixivié

La Figure 38 montre une observation MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte de CEM III broyée après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C. Deux grains de tailles différentes sont présentés : l'image A de la Figure 38 correspond à un grain de taille importante et l'image B de la Figure 38 représentative d'un grain plus petit. La pâte cimentaire semble fortement lixiviée, des grains de laitier sont observés dans la pâte dégradée.

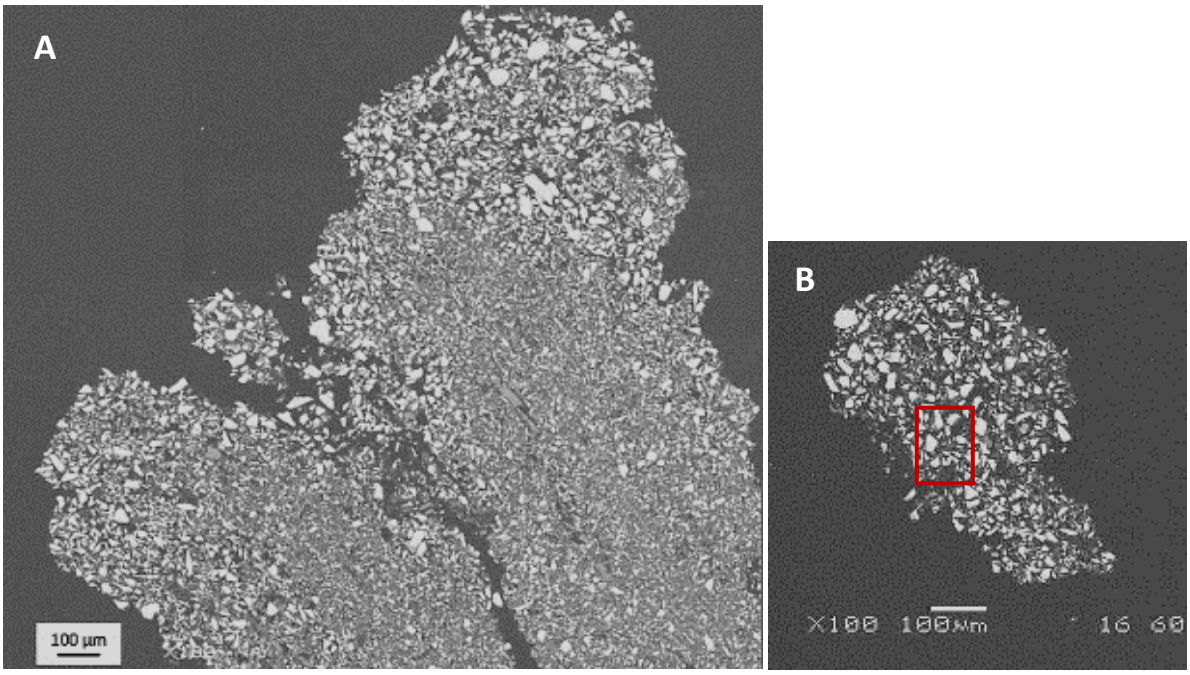


Figure 38 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte cimentaire broyée après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C

Des pointés EDS ont été réalisés dans la pâte cimentaire (environ 40 pointés) et dans les grains de laitier résiduels (environs 10 pointés), afin d'étudier plus précisément l'évolution chimique de la pâte. Les résultats sont présentés dans le Tableau 24. L'analyse chimique réalisée montre la présence d'une seule composition de pâte cimentaire fortement dégradée : quelle que soit la taille initiale des grains ces derniers sont lixiviés en profondeur. La pâte cimentaire lixiviée est fortement décalcifiée et désulfatée par rapport à la pâte saine. De plus, la composition chimique du laitier dégradé est très proche de celle du laitier de référence. Toutefois, une légère décalcification du laitier est observée ainsi qu'une perte en soufre. Ces différences peuvent provenir soit de la variabilité au niveau des pointés expérimentaux réalisés, soit de la lixiviation du laitier contenu dans la pâte cimentaire. Les essais de lixiviation sur laitier broyé pourront apporter des réponses aux résultats obtenus.

Tableau 24 : Compositions chimiques de la pâte cimentaire CEM III broyée et des grains de laitier lixiviés à l'eau ultra pure pendant un mois. Les compositions sont obtenues par pointés EDS.

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	MgO
Composition de la pâte hydratée broyée lixiviée (%masse)	8,69 ± 3,70	53,37 ± 3,59	27,89 ± 2,47	0,50 ± 0,19	7,38 ±3,14
Composition de la pâte saine (%masse)	55,44 ± 2,82	28,91 ± 4,05	4,83 ± 1,53	6,37 ± 2,50	1,29 ± 0,76
Composition du laitier dégradé (%masse)	39,93 ± 1,09	38,31 ± 0,79	12,06 ± 0,56	1,63 ± 0,74	7,32 ± 0,50
Composition du laitier de référence (%masse)	43,63 ± 0,76	35,00 ± 0,79	11,58 ± 0,77	2,21 ± 0,68	6,43 ± 0,55

Les cartographies EDS (Figure 39) réalisées dans le grain B (cadre rouge) de la Figure 38 semblent confirmer ces premières observations. En effet, la pâte cimentaire analysée paraît fortement décalcifiée. Les anhydres résiduels observés sont des grains de laitier qui semblent peu ou pas dégradés. Les grains de clinker ne semblent pas observés sur les images MEB mais peuvent être toujours présents dans la pâte dégradée.

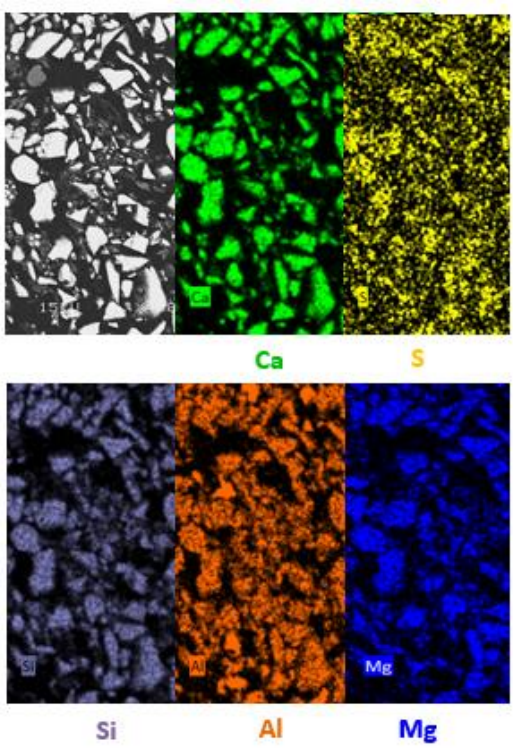


Figure 39 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg, réalisées sur la zone rouge indiquée sur le grain B (Figure 2), obtenues pour la lixiviation de la pâte cimentaire broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C

Une analyse minéralogique par DRX et une analyse thermogravimétrique (ATG) du matériau lixivié ont été réalisées. Ces résultats sont présentés respectivement en Figure 40 et en Figure 41. L'analyse réalisée par DRX montre une forte lixiviation de la pâte cimentaire. De la brownmillerite (C_4AF), un anhydre de la pâte de CEM III, et du quartz, initialement présent dans le laitier, semblent être détectés. La phase hydratée cristallisée présente est l'hydrotalcite. Un pic de faible intensité est observé à 21° mais n'est pas identifié parmi les phases minérales de la pâte cimentaire CEM III. L'analyse thermogravimétrique montre également la présence d'hydrotalcite (entre 300 et 400 °C) et de C-(A)-S-H et/ou d'ettringite (entre 100 et 200 °C). L'ettringite n'étant pas observée en DRX et au vu de la dégradation avancée de la pâte cimentaire il serait plus probable que cette perte de masse corresponde à des C-(A)-S-H en cours de décalcification. Une perte de masse non attribuée est également observée à 525 °C. Lors de cette analyse, la perte de masse de l'échantillon est de 11 %, dont 8 % sont dus à la dégradation des hydrates cimentaires restants (C-(A)-S-H et hydrotalcite) et 3 % sont dus à la perte de masse non attribuée. Cette perte étant assez faible, il reste donc peu d'hydrates dans la pâte cimentaire lixiviée. La perte de masse pour la pâte de CEM III non lixiviée est de 16 %. L'échantillon dégradé est principalement constitué de laitier.

Le pic non identifié en DRX (à 21°) et la perte de masse non attribuée en ATG (à environ 520 °C) pourraient provenir d'une pollution au téflon (PTFE – Polytétrafluoroéthylène). Lors de l'essai, le barreau aimanté en téflon servant à l'agitation a été fortement dégradé suite à l'action mécanique et à la poudre de pâte cimentaire abrasive pour le barreau. Il y a donc eu potentiellement une pollution de la pâte cimentaire par le téflon comme le montre la cartographie du fluor présente en Figure 42. Des pointés EDS, réalisés sur ces zones riches en fluor, ont montré que ces grains sont composés à 98 % de fluor. Le pic obtenu en DRX a pu être attribué à celui du téflon. Ce polymère possède une structure semi-cristalline qui permet son identification par DRX [110], [111]. Pour l'ATG, la perte de masse associée au téflon dépend du mode de fabrication du polymère, mais également de la vitesse de montée en température du programme. Néanmoins, les pertes de masses associées au téflon et observées dans la littérature se produisent entre 500 °C et 650 °C, ce qui pourrait correspondre à la perte de masse observée à 525 °C [112], [113].

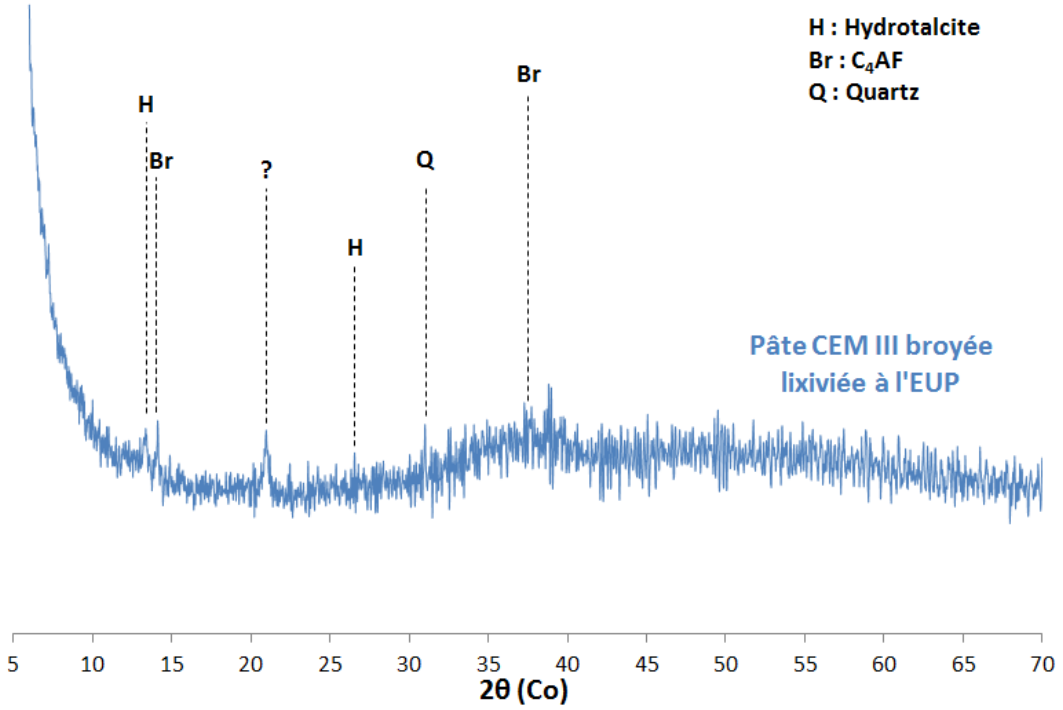


Figure 40 : Analyse minéralogique de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C

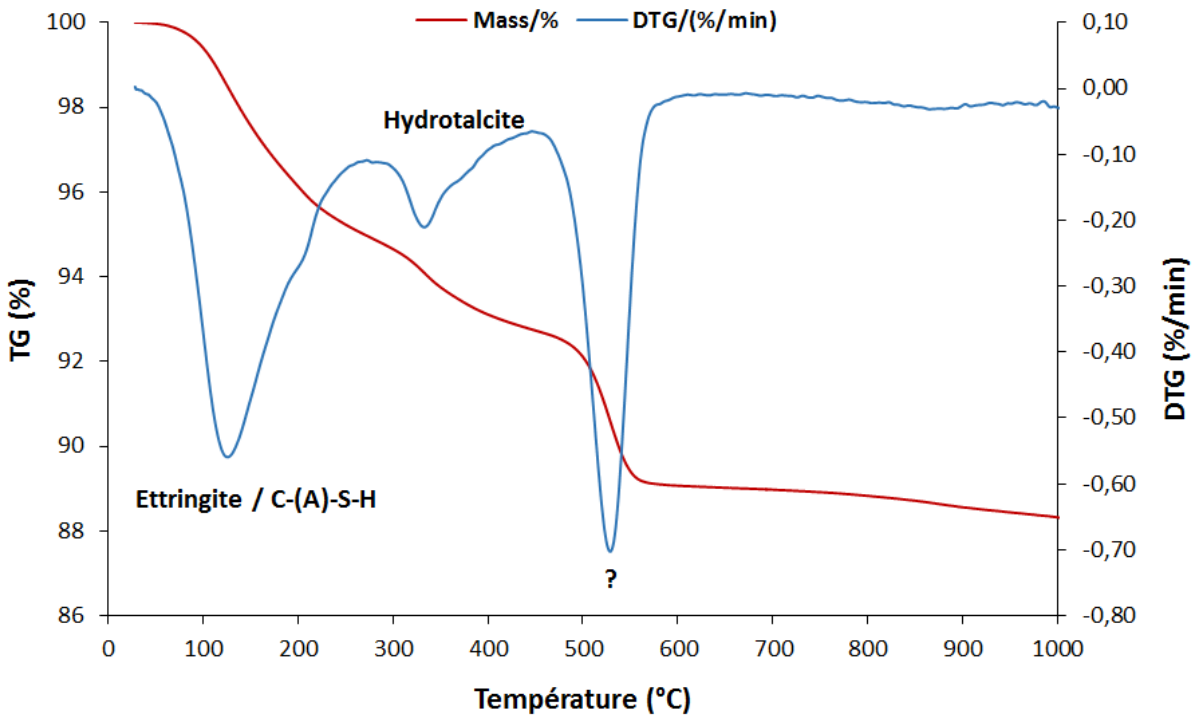


Figure 41 : Analyse thermogravimétrique de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C

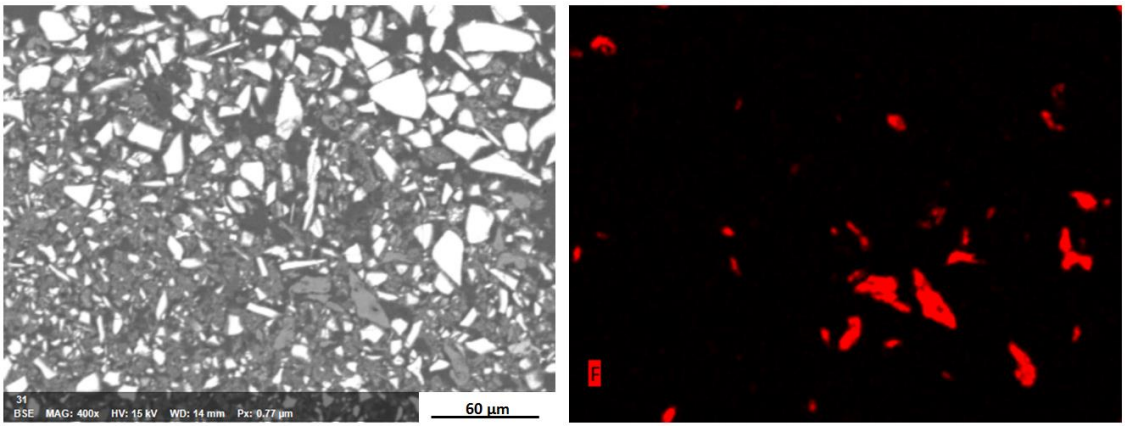


Figure 42 : Observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés (gauche) et cartographie EDS du fluor de la pâte cimentaire broyée lixiviée à l'eau ultra pure (droite). Les particules observées peuvent être associées à une pollution par du PTFE provenant du barreau aimanté ayant servi à l'agitation de la solution.

1.2. Lixiviation à l'eau minéralisée

1.2.1. Etude des solutions de lixiviation

La Figure 43 présente les résultats obtenus lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau minéralisée pendant un mois. Les courbes brutes et corrigées sont présentées pour le calcium, le magnésium et le silicium. Les courbes corrigées représentent les concentrations des éléments lixiviés issus de la matrice cimentaire, dans la mesure où les concentrations des éléments contenus dans l'eau minéralisée ont été déduites des concentrations brutes analysées. L'aluminium n'étant pas présent dans l'eau minéralisée, il n'y a pas de courbe corrigée pour cet élément.

La seconde courbe présente sur le graphique de l'aluminium provient de l'analyse des lixiviats lorsque ces derniers sont filtrés puis acidifiés et permet ainsi de déceler la présence de précipités dans le lixiviat. Ces courbes ont également été obtenues pour les autres éléments et sont identiques aux courbes brutes. Elles ne seront donc pas présentées, afin de ne pas alourdir la Figure 43. Les courbes des concentrations cumulées (exprimées en fonction du temps) sont disponibles en Annexe 4 (Figure 4.2) et la quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est disponible en Annexe 5 (Figure 5.2).

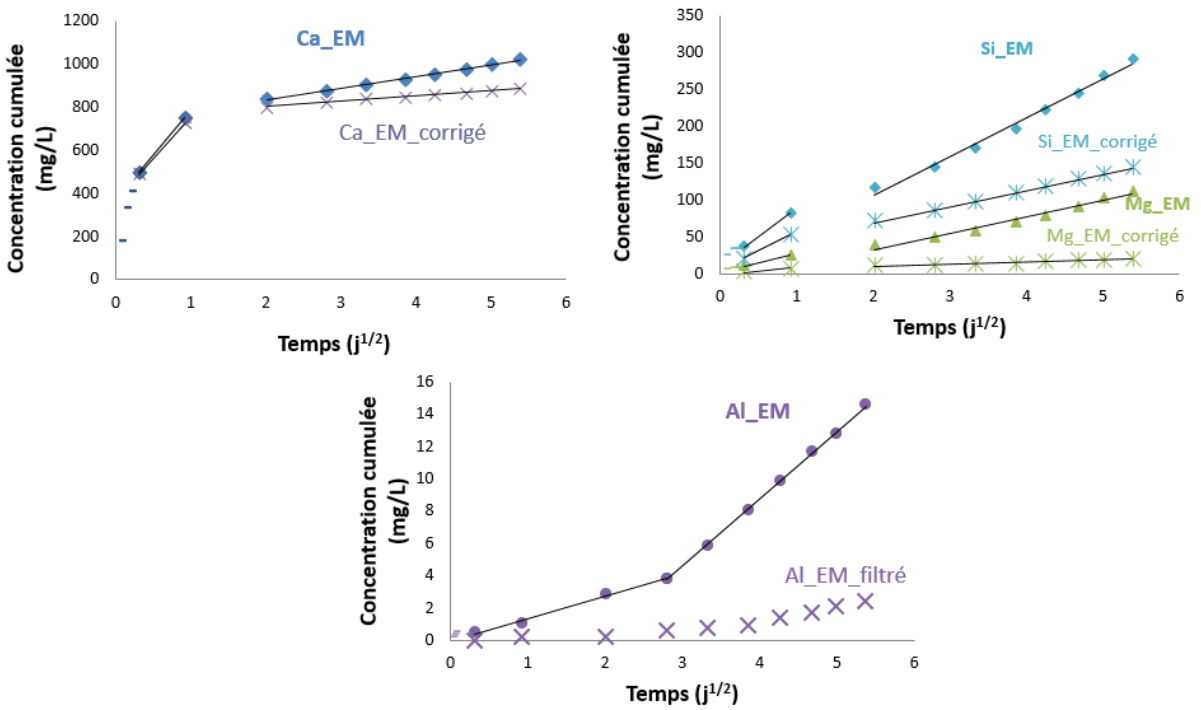


Figure 43 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau minéralisée pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps

Tableau 25 : Valeurs des pentes obtenues pour la lixiviation à l'eau minéralisée de la pâte cimentaire broyée CEM III

	1ère pente mg/(L.√j)	**1ère pente corrigée mg/(L.√j)**	**2ème pente mg/(L.√j)**	**2ème pente corrigée mg/(L.√j)**
Ca	414,27	391,87	53,23	24,49
Si	74,88	50,67	52,86	21,79
Mg	25,33	10,36	22,27	3,05
Al	1,38	/	4,14	/

Les comportements obtenus sont proches de ceux observés pour la lixiviation à l'eau ultra pure. Les pentes obtenues pour chaque courbe sont détaillées dans le Tableau 25. Deux pentes distinctes sont observées pour le calcium, le silicium et le magnésium : une pente forte durant les deux premiers renouvellements (391,87 mg/(L.√j) pour le calcium, 50,67 mg/(L.√j) pour le silicium, 10,36 mg/(L.√j) pour le magnésium), puis une pente beaucoup plus douce est présente jusqu'à la fin de l'essai (53,23 mg/(L.√j) pour le calcium, 52,86 mg/(L.√j) pour le silicium, 22,27 mg/(L.√j) pour le magnésium). Ces résultats sont observés pour les courbes corrigées et non corrigées.

Deux pentes distinctes sont également observées pour l'aluminium. Contrairement aux éléments précédents, la première pente obtenue est plus faible que la seconde pente, respectivement égales à 1,38 mg/(L.√j) et 4,14 mg/(L.√j). La première pente s'étend sur les quatre premiers renouvellements. Ainsi, l'aluminium semble avoir un comportement à la lixiviation différé. Le nombre de pentes observées est plus faible que celui obtenu pour l'eau ultra pure, où 3 pentes ont été observées.

Comme pour la lixiviation à l'eau ultra pure, une différence est observée entre les concentrations obtenues pour l'aluminium en solution filtrée puis acidifiée et pour l'aluminium en solution acidifiée puis filtrée. La même hypothèse basée sur la précipitation de cristaux d'$Al(OH)_3$ dans la solution lixiviée peut être faite.

1.2.2. Etude du matériau lixivié

La Figure 44 montre une observation MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte cimentaire broyée après un mois de lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C. Comme pour la lixiviation a l'eau ultra pure, la pâte cimentaire broyée est fortement lixiviée. Les grains de clinker, présents dans la pâte de CEM III avant la lixiviation, semblent avoir été lixiviés en totalité, les grains de laitier sont toujours présents et semblent peu dégradés.

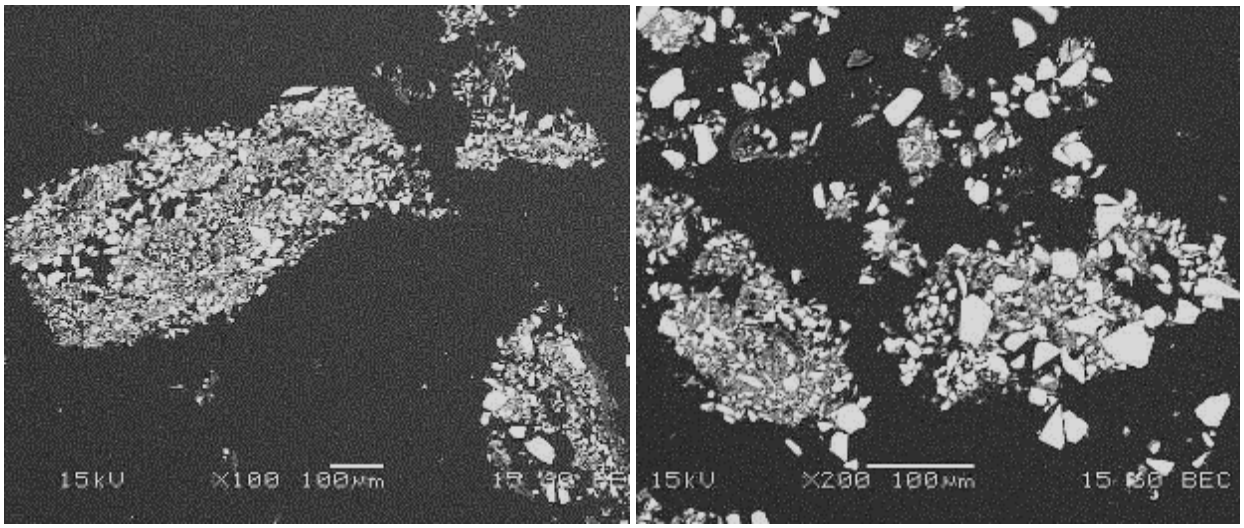


Figure 44 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte cimentaire CEM III broyée après un mois de lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C

Le Tableau 26 présente les compositions chimiques obtenues par pointés EDS (environs 30 pointés réalisés dans la pâte cimentaire et 15 pointés dans le laitier dégradé). La pâte cimentaire est fortement lixiviée en calcium et en soufre. Le laitier semble très peu lixivié, comme pour la lixiviation à l'eau ultra pure. La différence entre la composition du laitier dégradé et la composition du laitier de référence

peut être due à la variabilité liée aux pointés réalisés ou/et à la lixiviation des grains de laitier contenus dans la pâte cimentaire.

Tableau 26 : Compositions chimiques de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau minéralisée pendant un mois. Les compositions sont obtenues par pointés EDS.

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**SO_3**	**MgO**
Composition de la pâte hydratée broyée lixiviée (%masse)	8,42 ± 3,25	64,72 ± 3,61	19,25 ± 1,02	0,35 ± 0,22	4,76 ± 1,23
Composition de la pâte saine (%masse)	55,44 ± 2,82	28,91 ± 4,05	4,83 ± 1,53	6,37 ± 2,50	1,29 ± 0,76
Composition du laitier dégradé (%masse)	39,06 ± 1,05	38,21 ± 1,30	12,40 ±1,00	1,85 ± 0,27	7,23 ± 0,37
Composition du laitier de référence (%masse)	43,63 ± 0,76	35,00 ± 0,79	11,58 ± 0,77	2,21 ± 0,68	6,43 ± 0,55

L'analyse chimique réalisée à l'aide des cartographies est présentée en Figure 45 et complète l'analyse réalisée par pointés EDS. Elle montre une pâte cimentaire possédant une très faible concentration en calcium. Les autres éléments sont également lixiviés. Néanmoins, comme l'ensemble de la pâte cimentaire est dégradée, aucune comparaison ne peut être visuellement faite avec une pâte saine.

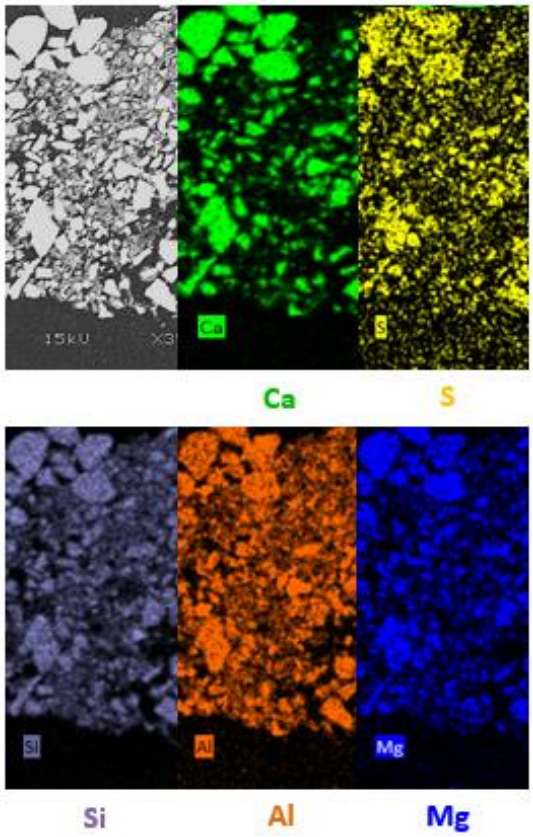


Figure 45 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg obtenues pour la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau minéralisée pendant un mois à 30 °C

Les analyses minéralogiques et thermogravimétriques réalisées sur le matériau lixivié sont présentées en Figure 46 et en Figure 47. Comme pour la pâte cimentaire lixiviée à l'eau ultra pure, l'analyse minéralogique montre la présence de C_4AF. Du C_3A peut également être identifié. Toutefois, la présence de cette phase est fortement remise en cause dans la mesure où cet anhydre est normalement très réactif avec l'eau et ne devrait pas être présent dans une pâte cimentaire lixiviée. Comme pour l'eau ultra pure, l'analyse thermogravimétrique montre la présence d'hydrates cimentaires, des C-(A)-S-H et de l'hydrotalcite, non identifiés en DRX. Une perte de masse est observée entre 800 et 900 °C qui est attribuée au carbonate de calcium.

Un pic en DRX et une perte de masse en ATG ne sont pas identifiés comme phases cimentaires. Cependant, ils ont pu être attribué, comme lors de la lixiviation à l'eau ultra pure, à la pollution de l'échantillon par le téflon du barreau aimanté obtenu lors de la dégradation de ce dernier [110]–[113]. La perte de masse de l'échantillon est d'environ 8 % dont 0,8 % pour le téflon et 0,5 % pour le carbonate de calcium. La perte de masse attribuée aux hydrates cimentaires est donc très faible, si bien qu'une grande part de l'échantillon analysé est composée de laitier.

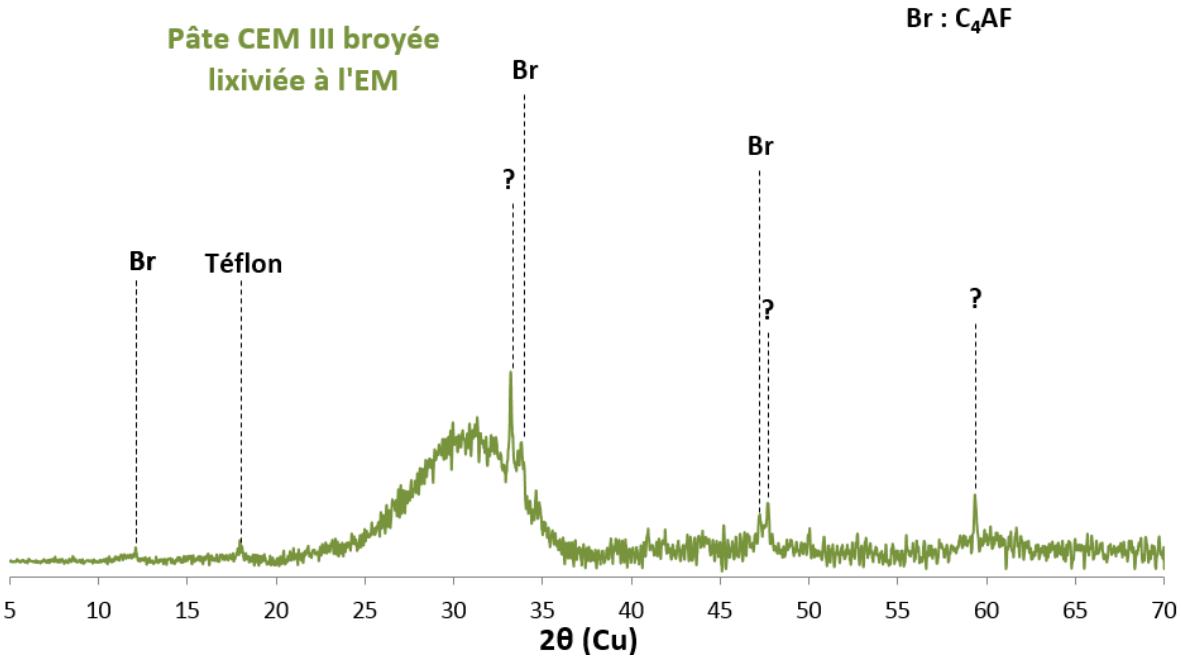


Figure 46 : Analyse minéralogique de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau minéralisée pendant 1 mois à 30 °C

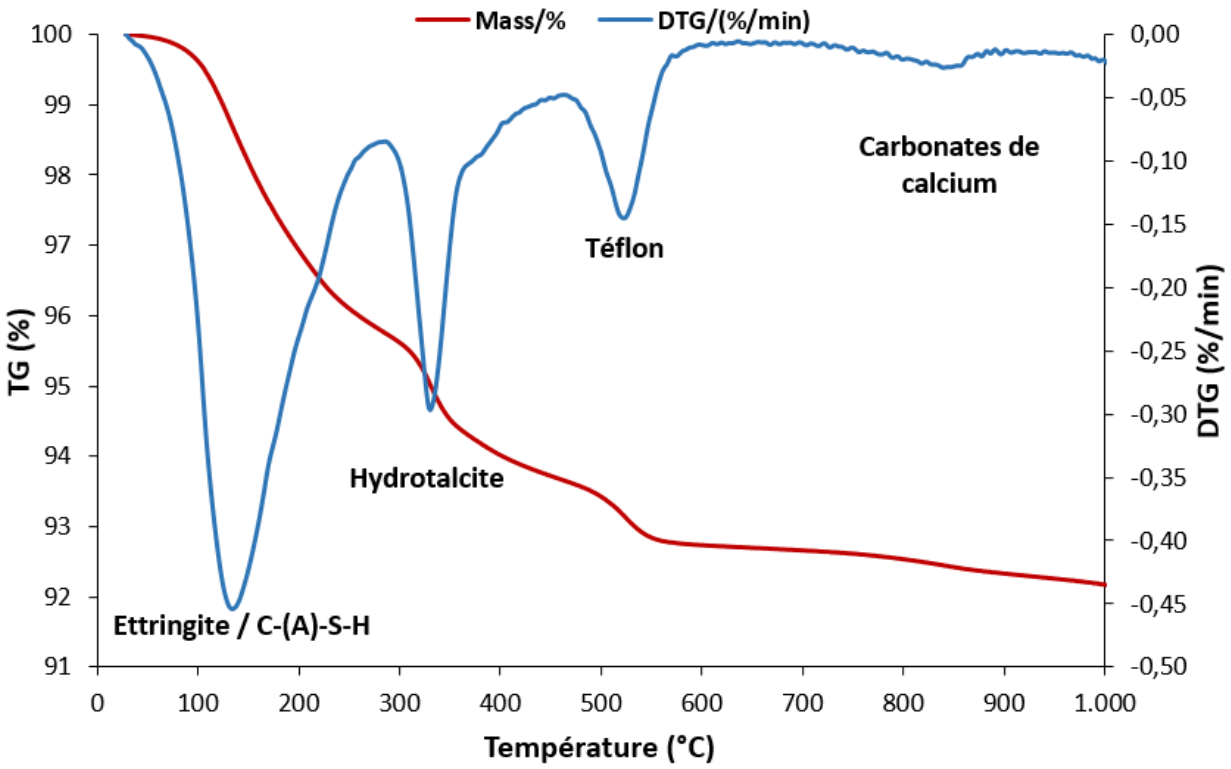


Figure 47 : Analyse thermogravimétrique de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau minéralisée pendant 1 mois à 30 °C

2. Influence du laitier dans le relargage de l'aluminium lors de la lixiviation des pâtes cimentaires CEM III

Les deux essais précédents ont montré un comportement différé de l'aluminium lors de la lixiviation de la pâte de CEM III broyée. Ce comportement soulève plusieurs questions : les hydrates alumineux de la pâte cimentaire sont-ils les seuls responsables de la lixiviation différé de l'aluminium ? La pâte cimentaire étant fortement lixiviée, comment le laitier est-il dégradé ?

Afin d'apporter des éléments de réponses à ces questions, cette partie du chapitre étudie séparément le comportement à la lixiviation des deux composants du ciment CEM III : le laitier et le ciment CEM I, afin de mieux comprendre l'importance relative de chacun sur la lixiviation de l'aluminium. Il convient néanmoins de noter plusieurs différences entre la pâte de ciment CEM III et ses composants séparés :

- le laitier lixivié seul est anhydre alors qu'il est en partie hydraté dans la pâte cimentaire CEM III et que la pâte de ciment va conduire à un environnement différent notamment au niveau du pH.
- la pâte de ciment CEM I ne possède pas les mêmes hydrates et les mêmes quantités d'hydrates que la pâte de ciment CEM III à moyen et long termes.

Dans cette partie, les essais de lixiviation semi-dynamique du laitier et de la pâte cimentaire CEM I seront présentés. Comme précédemment, le pH est maintenu à 7 par ajout d'HNO_3 et les renouvellements sont effectués en fonction du temps. Ces essais ont été réalisés à l'eau ultra pure. La granulométrie (D_{50}) des échantillons est de 348,9 ± 0,9 µm pour le laitier et de 194,5 ± 4,5 pour la pâte de CEM I. La répartition granulométrique de ces échantillons est présentée en Annexe 3 (respectivement en Figure 3.2 et en Figure 3.3). Les analyses des lixiviats et du matériau dégradé seront présentées pour les deux essais de lixiviation.

2.1. Essais de lixiviation sur le laitier broyé

2.1.1. Etude des solutions de lixiviation

La Figure 48 présente les résultats obtenus lors de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C. Les courbes des concentrations cumulées exprimées en fonction du temps sont disponibles en Annexe 4 (Figure 4.3) et la quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est présentée en Annexe 5 (Figure 5.3).

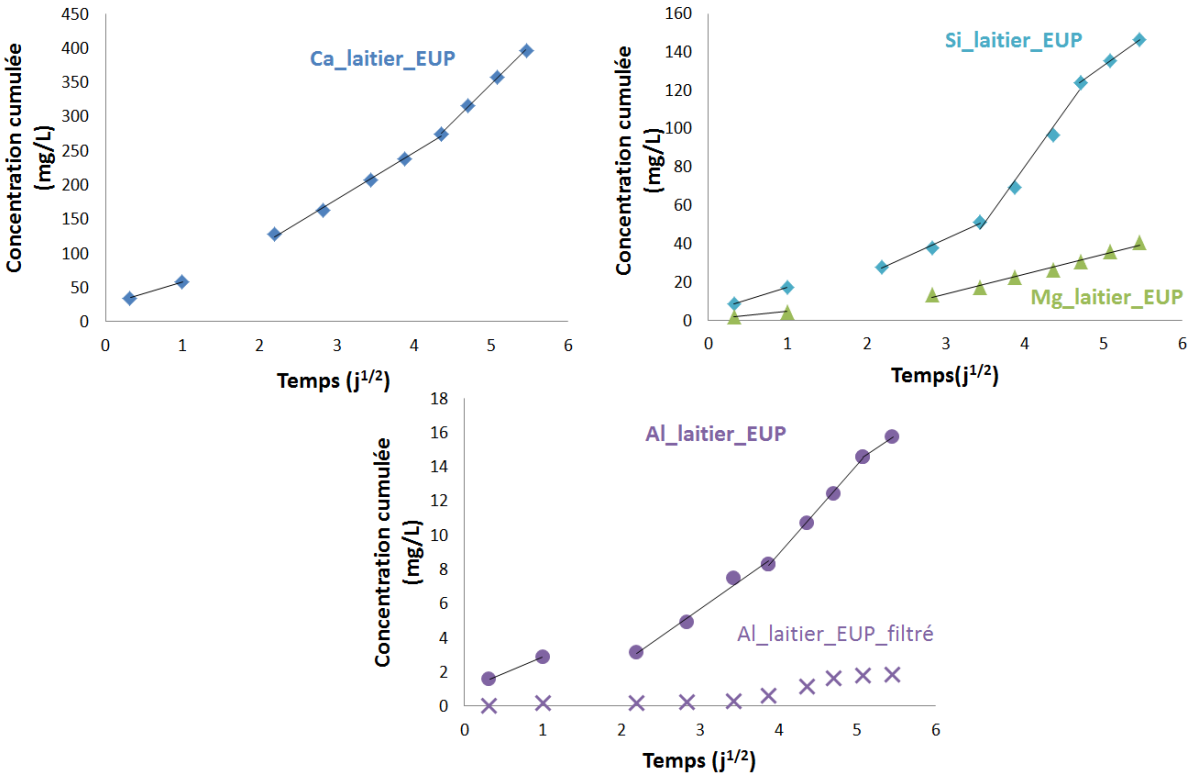


Figure 48 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps

Tableau 27 : Valeurs des pentes obtenues pour la lixiviation à l'eau ultra pure du laitier broyé

	1ère pente mg/(L.√j)	**2ème pente mg/(L.√j)**	**3ème pente mg/(L.√j)**	**4ème pente mg/(L.√j)**
Ca	34,67	67,96	111,02	/
Si	12,27	18,99	57,01	29,79
Mg	4,03	10,10	/	/
Al	1,95	3,21	5,21	3,17

Le comportement à la lixiviation du laitier est différent de celui de la pâte cimentaire CEM III. Pour le calcium, trois cinétiques de lixiviation sont observées avec un écart entre les pentes qui est beaucoup moins fort que lors de la lixiviation de la pâte de CEM III. Le Tableau 27 présente les différentes valeurs de pentes observées. Contrairement à la lixiviation des pâtes cimentaires, les pentes observées pour le calcium sont plus faibles et la lixiviation est moins importante en début de test (première pente à 34,67 mg/(L.√j)), puis augmente au cours de l'essai (2ème et 3ème pente égales respectivement à 67,96 mg/(L.√j) et 95,41 mg/(L.√j)). Pour le magnésium, deux pentes peuvent être observées avec une première pente de 4,03 mg/(L.√j), pour les deux premiers renouvellements, puis une seconde pente, plus importante, égale à 10,10 mg/(L.√j).

Le silicium et l'aluminium ont un comportement plus complexe. En effet, pour le silicium, quatre pentes peuvent être observées : les trois premières pentes sont de plus en plus fortes avec une augmentation de la lixiviation au cours du test. Puis, à la fin de l'essai, la lixiviation est moins forte avec une quatrième pente plus douce.

Pour l'aluminium, quatre pentes sont également observées. Comme pour le silicium, la lixiviation augmente au cours du temps : les premières, secondes, troisièmes et quatrièmes pentes sont égales respectivement à 1,95 mg/(L.√j), 3,21 mg/(L.√j), 5,21 mg/(L.√j) et 2,14 mg/(L.√j)).

Comme pour la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III, une précipitation d'hydrates alumineux, $Al(OH)_3$, est observée. La sursaturation de la gibbsite dans les lixiviats est présente lors de la simulation de la solution de lixiviation obtenue avec PhreeqC. Le nombre de pentes observé semble fortement lié à la durée de l'essai.

2.1.2. Etude du laitier lixivié

La Figure 49 montre une observation MEB en mode électrons rétrodiffusés du laitier broyé après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C. Le laitier, de granulométries différentes, ne semble pas être altéré par la lixiviation.

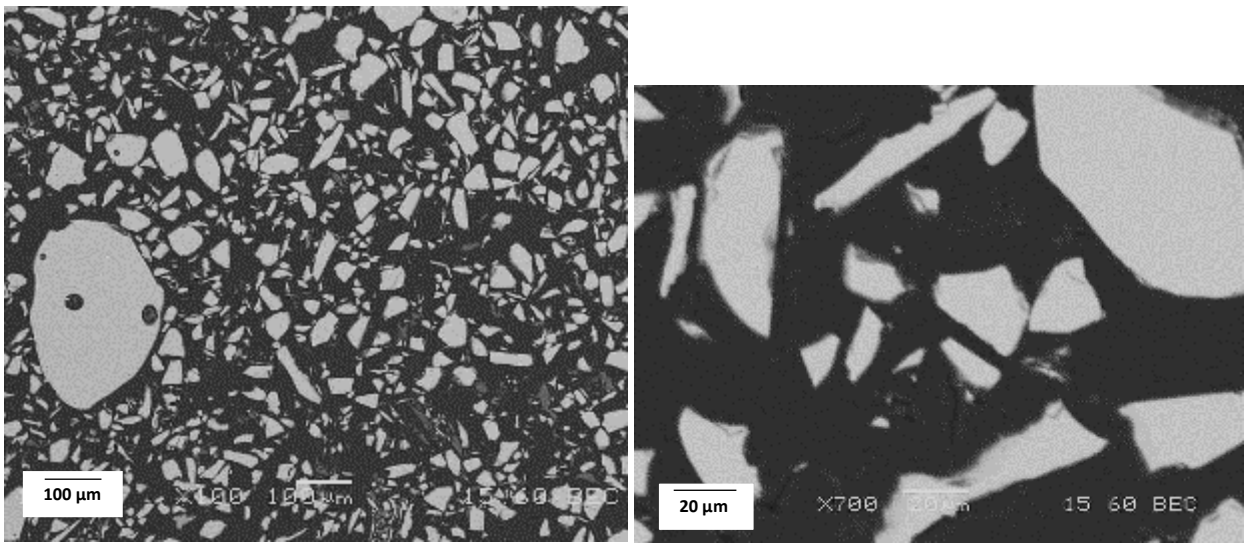


Figure 49 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du laitier broyé après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C

Le Tableau 28 rassemble les compositions chimiques du laitier lixivié et du laitier de référence non lixivié. Les pointées EDS (environ 30 pointés) ont été réalisés au cœur dans les grains de laitier dégradés. Une légère décalcification du laitier est observée. Or, l'analyse des solutions de lixiviation a montré un relargage du calcium qui, en tenant compte de la quantité initiale de laitier, correspond à une perte d'environ 4 % du CaO. Ces résultats laissent supposer que les variations de composition entre le laitier lixivié et le laitier de référence sont dues à la lixiviation de l'échantillon.

Tableau 28 : Compositions chimiques du laitier broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant un mois. Les compositions sont obtenues par pointés EDS.

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**SO_3**	**MgO**
Composition du laitier dégradé (%masse)	38,62 ± 4,15	40,26 ± 3,82	11,64 ± 1,21	1,84 ± 0,29	6,44 ± 0,94
Composition du laitier de référence (%masse)	43,63 ± 0,76	35,00 ± 0,79	11,58 ± 0,77	2,21 ± 0,68	6,43 ± 0,55

Les Figure 50 et Figure 51 présentent respectivement les analyses minéralogiques et thermogravimétriques réalisées sur le laitier anhydre broyé après lixiviation à l'eau ultra pure. L'analyse minéralogique montre essentiellement la présence d'une phase amorphe et d'une phase

cristallisée identifiée précédemment comme du téflon et déjà observée lors de la lixiviation des pâtes cimentaires de CEM III [110], [111]. L'analyse thermogravimétrique montre également une perte de masse entre 100 et 200 °C, une autre entre 300 et 350 °C et une dernière à 530 °C pouvant être associée au téflon provenant du barreau aimanté dégradé, qui a une perte de masse entre 500 et 650 °C [112], [113]. Le laitier étant initialement anhydre, la présence de ces pertes de masse montre qu'il y a eu précipitation de phases minérales au cours de l'essai de lixiviation du laitier à l'eau ultra pure (pH 7). La perte de masse au cours de l'analyse thermogravimétrique de l'échantillon de laitier ayant subi une lixiviation est de 1,5 % avec environ 1 % entre 100 et 200 °C et 0,5 % entre 300 et 350 °C.

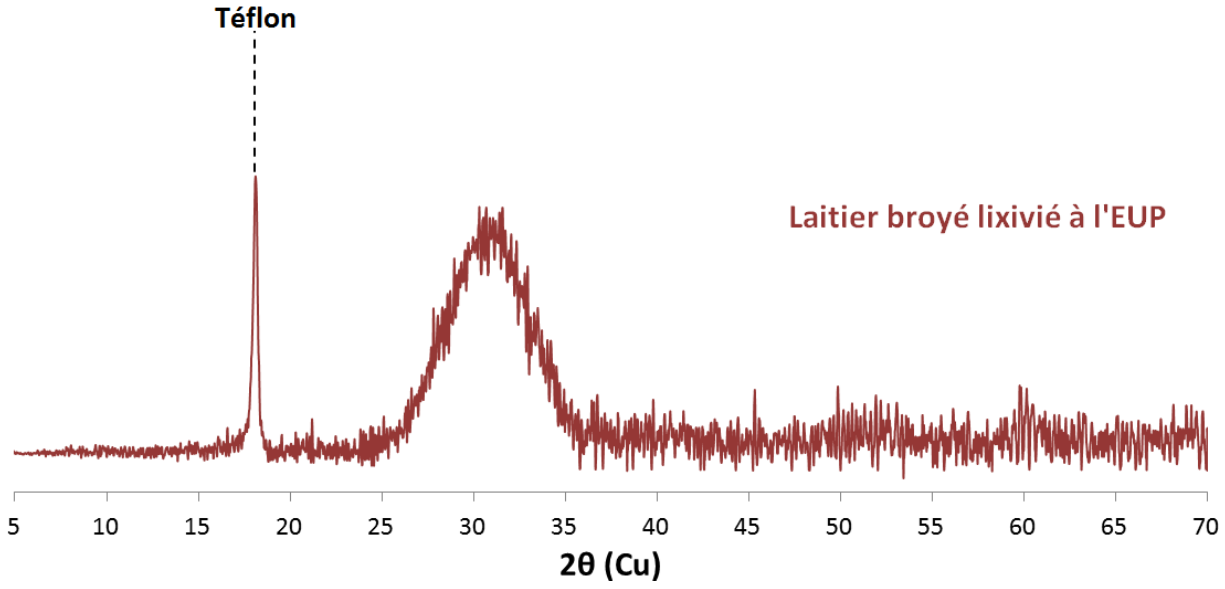


Figure 50 : Analyse minéralogique du laitier broyé lixivié à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C

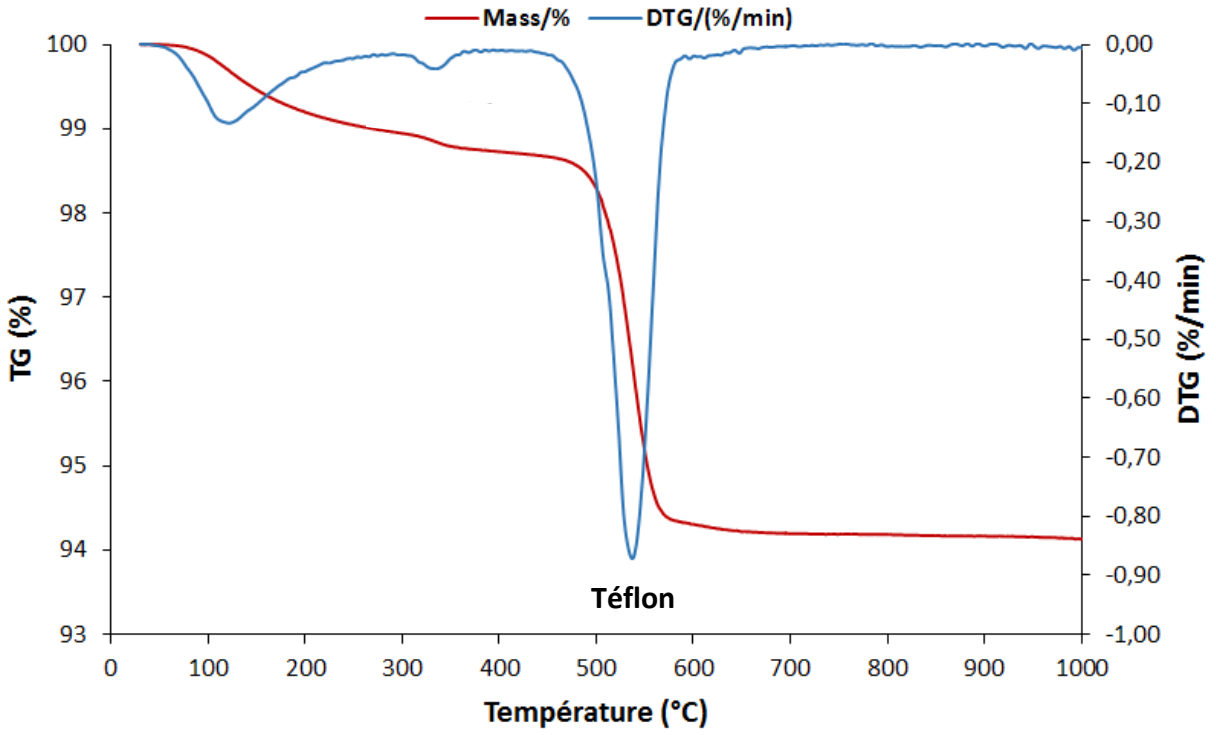


Figure 51 : Analyse thermogravimétrique du laitier broyé lixivié à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C

2.2. Essais de lixiviation sur la pâte de ciment CEM I

2.2.1. Etude des solutions de lixiviation

La Figure 52 présente les résultats obtenus lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM I à l'eau ultra pure pendant un mois. Les courbes des concentrations cumulées exprimées en fonction du temps sont disponibles en Annexe 4 (Figure 4.4). La quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est présentée en Annexe 5 (Figure 5.4).

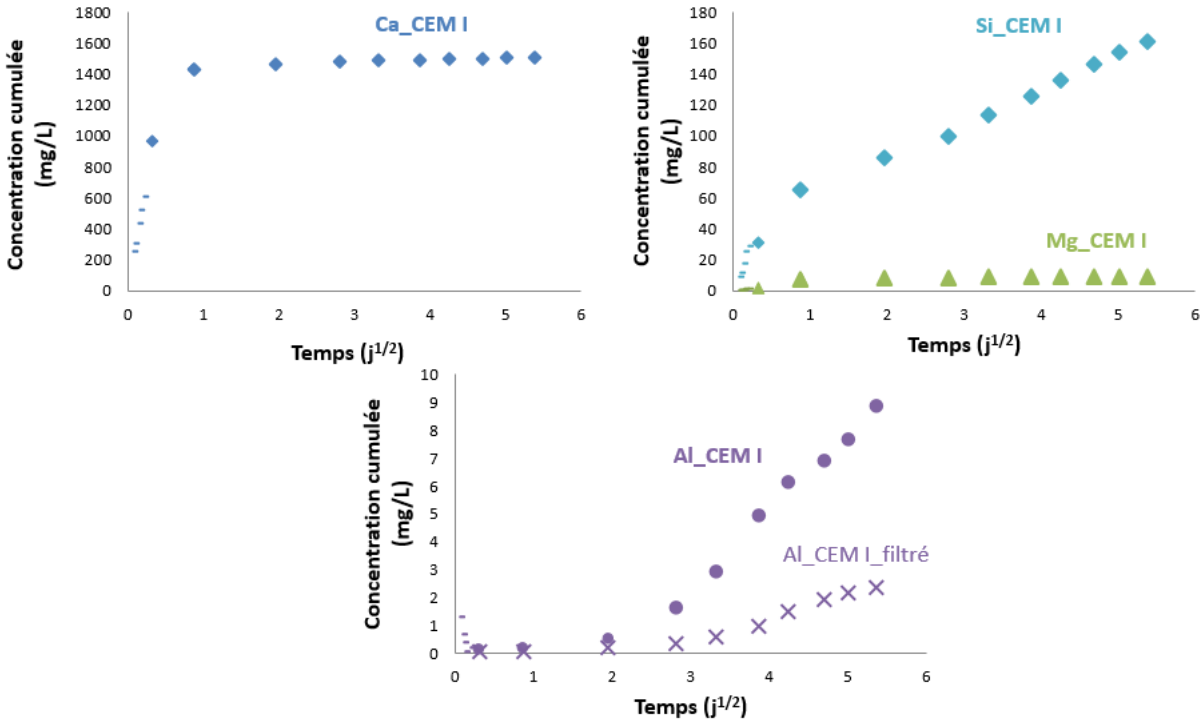


Figure 52 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte de CEM I broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps

Tableau 29 : Valeurs des pentes obtenues pour la lixiviation à l'eau ultra pure de la pâte cimentaire CEM I broyée

	1ère pente (mg/(L.√j))	2ème pente (mg/(L.√j))
Ca	815,5	16,37
Si	61,43	21,82
Mg	8,91	0,47
Al	0,27	2,80

Le comportement à la lixiviation de la pâte de ciment CEM I est proche de celui observé pour la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III. Néanmoins, l'attribution des pentes de lixiviation est moins complexe que pour la pâte de CEM III. En effet, deux pentes sont observées pour chaque élément analysé, dont les différentes valeurs de pentes sont regroupées dans le Tableau 29.

Comme pour la pâte cimentaire CEM III, la lixiviation du calcium, silicium et du magnésium est assez forte au début de l'essai (pendant les deux premiers renouvellements) avec des pentes fortes (Ca :

815,5 mg/(L.√j), Si : 61,43 mg/(L.√j) et Mg : 8,91 mg/(L.√j)). Puis, la lixiviation est fortement ralentie avec des pentes beaucoup plus faibles (Ca : 16,37 mg/(L.√j), Si : 21,82 mg/(L.√j) et Mg : 0,47 mg/(L.√j)).

Le comportement inverse est observé pour l'aluminium avec une faible lixiviation en début de l'essai qui augmente par la suite. La pente observée passe de 0,27 à 2,80 mg/(L.√j).

En fin de test, la concentration cumulée obtenue pour l'aluminium est de 17 mg/L pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure et de 8,90 mg/L pour la pâte de CEM I.

Comme pour les essais précédents, une différence de concentration de l'aluminium est observée lors de l'analyse des lixiviats filtrés puis acidifiés ou acidifiés puis filtrés. Ces résultats laissent supposer qu'une précipitation d'$Al(OH)_3$ a eu lieu au sein des lixiviats lors de l'essai de lixiviation semi-dynamique mené sur la pâte de CEM I broyé.

2.2.2. Etude du matériau lixivié

La Figure 53 montre une observation MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte cimentaire CEM I broyée après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C. Contrairement aux échantillons de pâte de CEM III, des grains de clinker sont encore visibles dans la pâte de CEM I lixiviée.

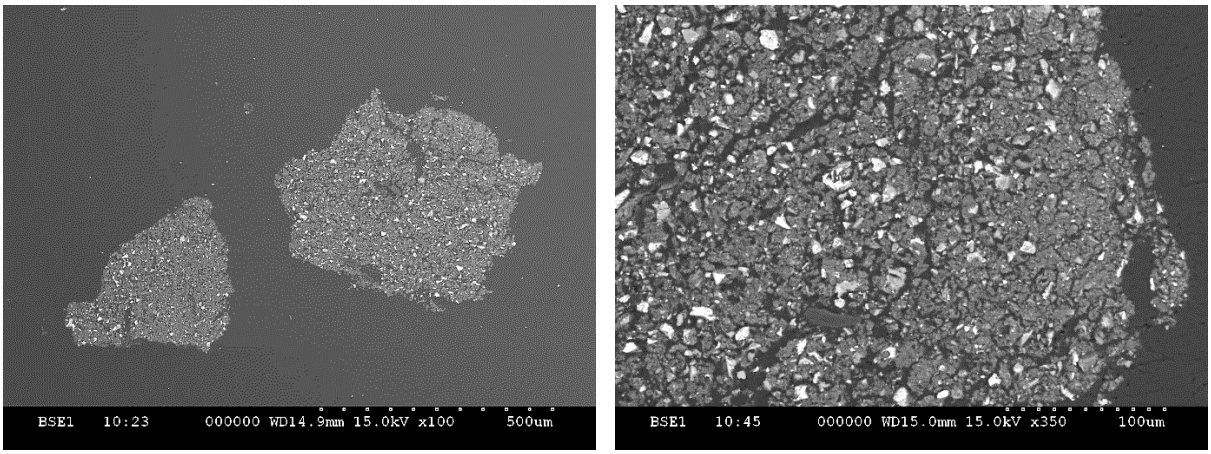


Figure 53 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la pâte cimentaire CEM I broyée après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C

Le Tableau 30 présente la composition chimique de la pâte cimentaire CEM I dégradée obtenue par pointés EDS. Ces résultats montrent une forte lixiviation du calcium et du soufre. L'analyse chimique étant en relative, le faible pourcentage en calcium s'accompagne d'une hausse en silicium, en fer et en aluminium.

Tableau 30 : Compositions chimiques de la pâte cimentaire CEM I broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant un mois. Les compositions sont obtenues par pointés EDS.

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SO_3	Fe_2O_3
Composition de la pâte hydratée broyée lixiviée (%masse)	9,70 ± 3,65	53,30 ± 7,96	22,36 ± 3,60	1,29 ± 0,51	0,28 ± 0,17	13,06 ± 4,66
Composition de la pâte saine (%masse)	63,67 ± 5,70	22,99 ± 4,04	4,29 ± 1,82	0,52 ± 0,19	7,06 ± 1,72	1,44 ± 0,69

L'analyse chimique réalisée à l'aide des cartographies est présentée en Figure 54 et complète l'analyse chimique obtenue par pointés EDS. Cette analyse montre une faible concentration du calcium dans la pâte cimentaire et une dégradation de la pâte en profondeur. Ces cartographies permettent également d'observer les grains de clinker toujours présents, mais sensiblement réduits en dimension après la lixiviation (environ 30 µm et 10 µm respectivement avant et après la lixiviation).

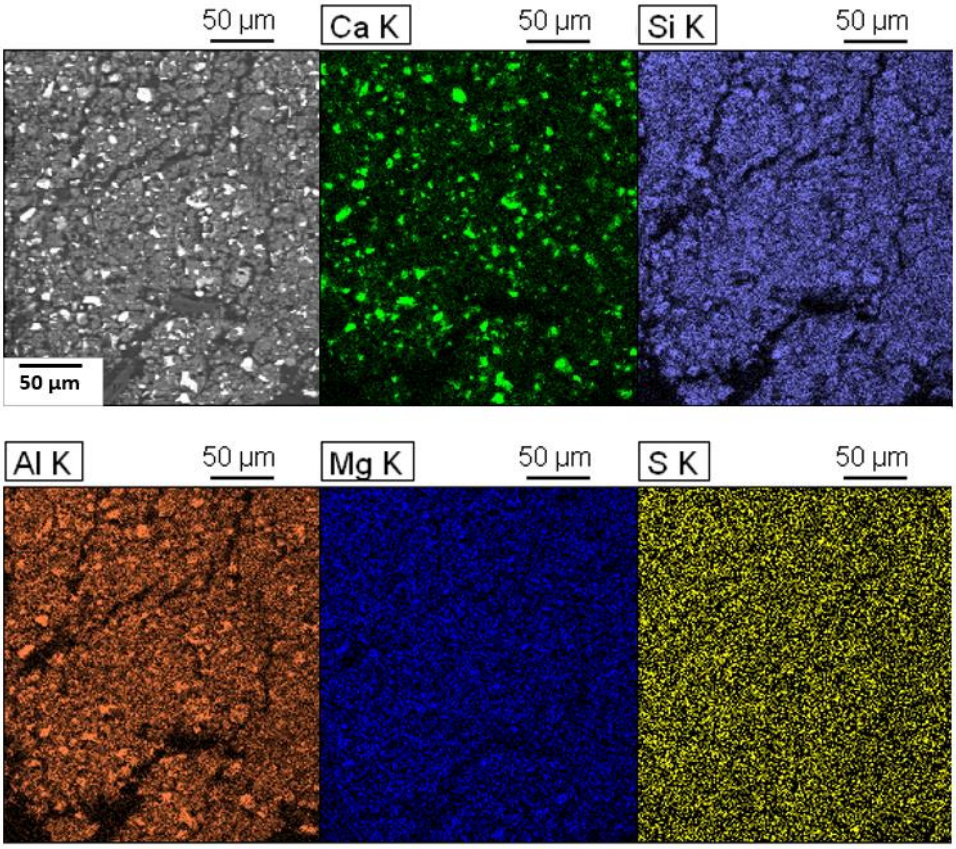


Figure 54 : Cartographies EDS des éléments Ca, Si et Al obtenues pour la lixiviation de la pâte cimentaire CEM I broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C

Les analyses minéralogique et thermogravimétrique (Figure 55 et Figure 56) montrent la présence de phases anhydres résiduelles après la lixiviation du matériau, telles que C_2S, C_3S et C_4AF. Les phases

hydratées observées sont l'ettringite et/ou les C-S-H ainsi qu'une phase qui peut, comme pour les précédents essais, être associée au téflon provenant du barreau aimanté dégradé [110]–[113].

La perte de masse obtenue lors de l'ATG pour l'échantillon lixivié est beaucoup plus importante pour la pâte de CEM I que pour la pâte de CEM III. La perte de masse liée aux hydrates est d'environ 12 %.

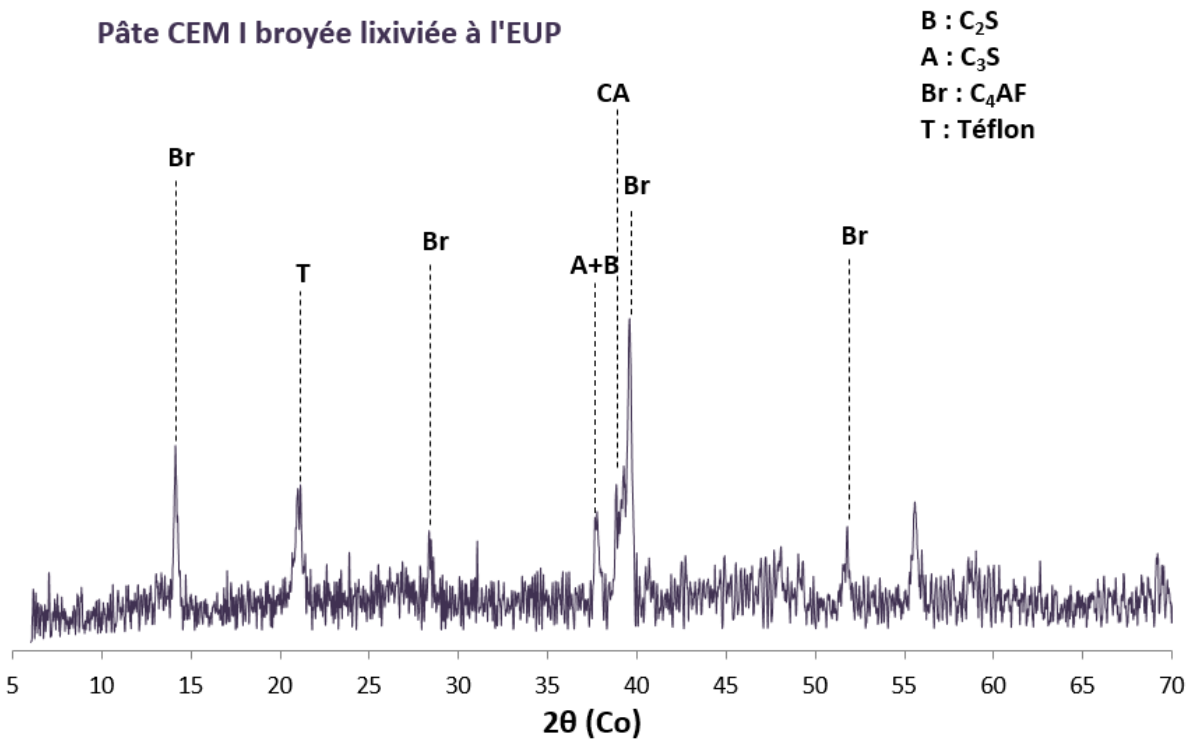


Figure 55 : Analyse minéralogique de la pâte cimentaire CEM I broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C

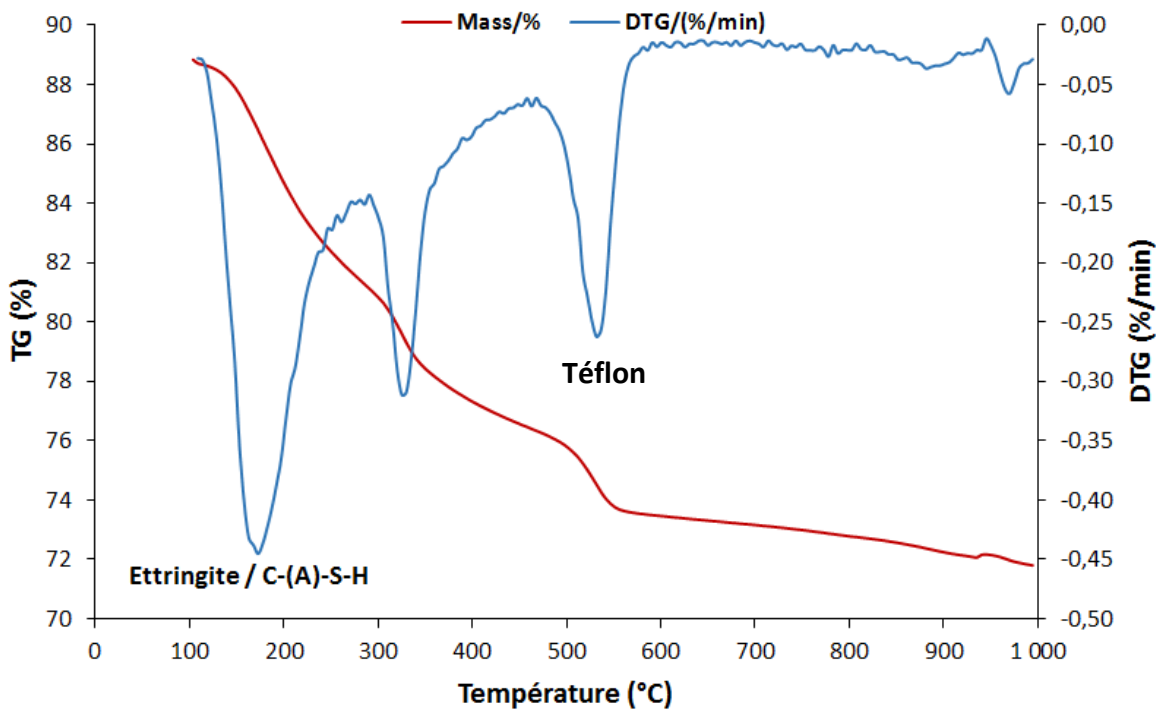


Figure 56 : Analyse thermogravimétrique de la pâte cimentaire CEM I broyée lixiviée à l'eau ultra pure pendant 1 mois à 30 °C

Les résultats obtenus lors de ces deux expériences montrent une lixiviation retardée pour l'aluminium aussi bien lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM I que du laitier. Ce mécanisme semble donc être général. De façon analogue aux autres éléments chimiques, on peut supposer que la cinétique de relargage de l'aluminium va diminuer pour des temps de lixiviation plus élevés (ne serait-ce que par un épuisement de cet élément). La modélisation thermodynamique présentée dans le chapitre IV permettra d'apporter des éléments de réponse pour les mécanismes de relargage de l'aluminium caractérisé par la présence d'une phase de latence.

3. Discussion

3.1. Comparaison des essais de lixiviation à l'eau pure et à l'eau minéralisée

La Figure 57 compare les résultats obtenus pour la lixiviation d'une pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure et les résultats corrigés obtenus pour la lixiviation à l'eau minéralisée. Elle montre un comportement identique lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée pour le calcium. La quantité lixiviée est néanmoins plus faible pour le calcium lixivié à l'eau minéralisée (884 mg/L en fin de test) que pour le calcium lixivié à l'eau ultra pure (960 mg/L en fin de test). Cette différence peut s'expliquer par l'agressivité supérieure de l'eau ultra pure par rapport à l'eau minéralisée [74], [85].

Elle pourrait également être due à la précipitation de phases secondaires suite à la réaction du Ca libéré par la pâte cimentaire avec des anions contenus dans l'eau minéralisée.

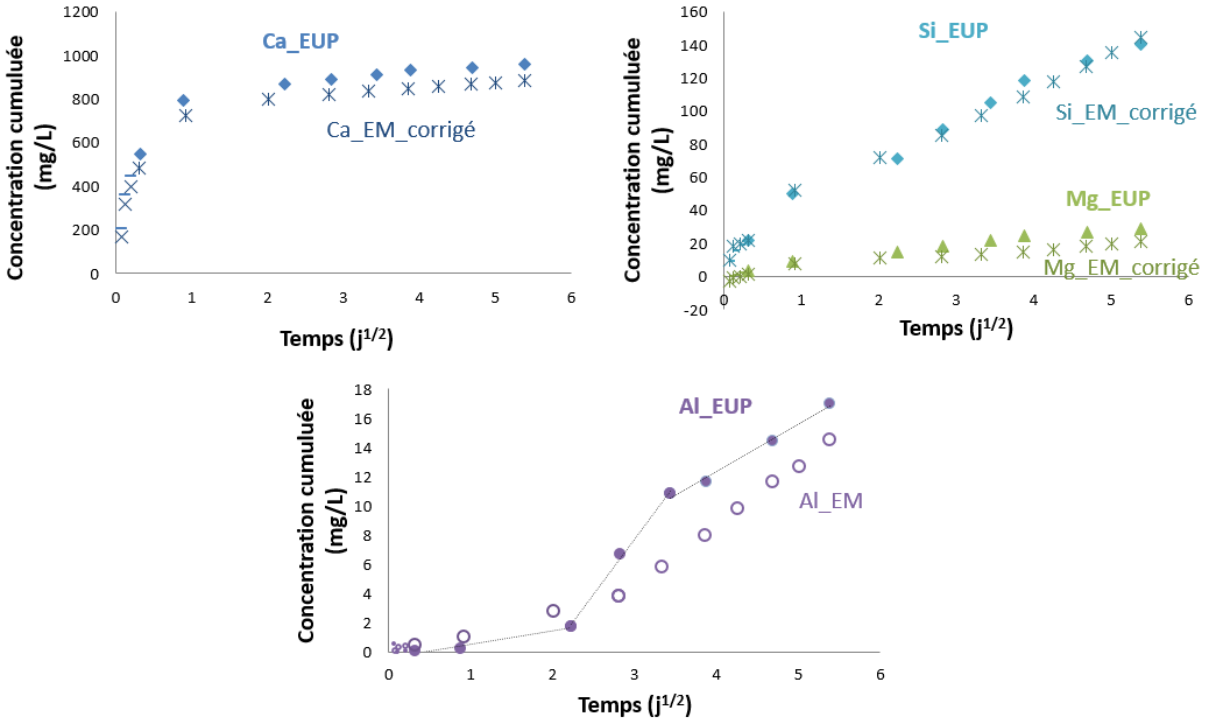


Figure 57 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée pendant un mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps

Pour le magnésium et le silicium, les quantités cumulées obtenues sont très proches avec une quantité plus importante pour le magnésium lixivié à l'eau ultra pure qu'à l'eau minéralisée (avec respectivement 29,2 mg/L et 21,3 mg/L pour le magnésium en fin de test, 140,4 mg/L et 144,2 mg/L pour le silicium lixivié en fin de test).

Pour l'aluminium, la différence entre ces deux essais est plus marquée notamment vis-à-vis des pentes observées puisqu'une 3ème pente est observée pour l'eau ultra pure mais pas pour l'eau minéralisée. La différence observée en fin de test pour les quantités lixiviées (17,0 mg/L pour l'essai à l'eau ultra pure, 14,5 mg/L pour l'essai à l'eau minéralisée) peut également être due à l'agressivité de l'eau ultra pure plus importante que celle de l'eau minéralisée ou à la précipitation de phases secondaires contenant de l'aluminium. Néanmoins, dans les deux tests, la lixiviation de l'aluminium n'est pas immédiate, un temps de latence est observé avant une lixiviation plus importante de l'aluminium. On pourrait supposer que si l'essai se poursuit, les pentes suivantes obtenues pour l'aluminium diminueraient au cours du temps. Ce temps de latence observé pour la lixiviation de l'aluminium a

également été observé, par Lors et Damidot (2015), dans le cas de mortiers à base de ciment CEM I lixivié à pH constant (pH de 4 et de 6) [114].

Les résultats obtenus pour la lixiviation de la pâte de CEM III, à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, sont cohérents avec des résultats de lixiviation obtenus dans la littérature et montrant une lixiviation plus faible de la matrice cimentaire avec une eau minéralisée qu'avec une eau ultra pure. Bien que leurs résultats soient obtenus pour des matrices de CEM I monolithiques, Kamali et al. (2008), Guillon (2004) et Hartwich et Vollpracht (2017) ont obtenu une lixiviation plus faible de leur matériau, que ce soit en termes de profondeur lixiviée (Kamali et al. et Guillon) ou de concentrations en éléments relargués (Hartwich) [74], [85], [96].

Avec les résultats obtenus on peut supposer, au début du test, que la lixiviation importante en calcium et en silicium est liée à une dissolution de la portlandite et d'une partie des C-(A)-S-H. L'aluminium est lixivié faiblement en ce début de test, de faible quantité d'hydrates alumineux, tels que les AFm et l'ettringite, doivent également être dissous avant d'être lixivié de manière plus conséquente. Le chapitre IV permettra grâce à la modélisation des essais d'obtenir plus d'information sur l'évolution des phases cimentaires au cours du temps [18], [64], [106], [107].

3.2. Calcul d'un coefficient de lixiviation

Afin de comparer le degré de lixiviation des différents échantillons, un coefficient de lixiviation (LC) prenant en compte la masse initiale introduite dans le réacteur, la composition initiale des pâtes cimentaires ou du laitier et les quantités lixiviées, a été calculé par Lors et al. (2017) [115]. Le coefficient est égal à 0 lorsque la pâte cimentaire n'est pas lixiviée et est égal à 100 lorsque la pâte cimentaire est totalement lixiviée. Pour le calcul du coefficient de lixiviation, les éléments pris en compte sont le calcium, l'aluminium, le silicium et le magnésium. Pour les essais de lixiviation réalisés à l'eau minéralisée, les concentrations corrigées sont utilisées pour calculer le coefficient de lixiviation. Pour les essais menés sur échantillons broyés, le terme « quantité initiale de l'élément i dans la pâte de ciment » prend en compte une perte de masse linéaire de l'échantillon tout au long des renouvellements. La formule utilisée est détaillée ci-dessous :

$$LC(t) = \sum_{i=Ca,Al,Si,Mg} \left[\frac{quantité\ de\ l'élement\ i\ lixivié\ (mmole) \text{à}\ un\ temps\ t}{quantité\ initiale\ de\ l'élément\ i\ dans\ la\ pâte\ de\ ciment\ (mmole)} \times \frac{\%\ molaire\ de\ l'élément\ i}{\sum pourcentage\ molaire\ de\ Ca, Al, Si, Mg} \times 100 \right]$$

La Figure 58 présente les coefficients de lixiviation obtenus à chaque renouvellement, lors des tests de lixiviation réalisés sur pâte cimentaire CEM III broyée, à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, ainsi que lors des tests sur la pâte cimentaire CEM I et le laitier broyé.

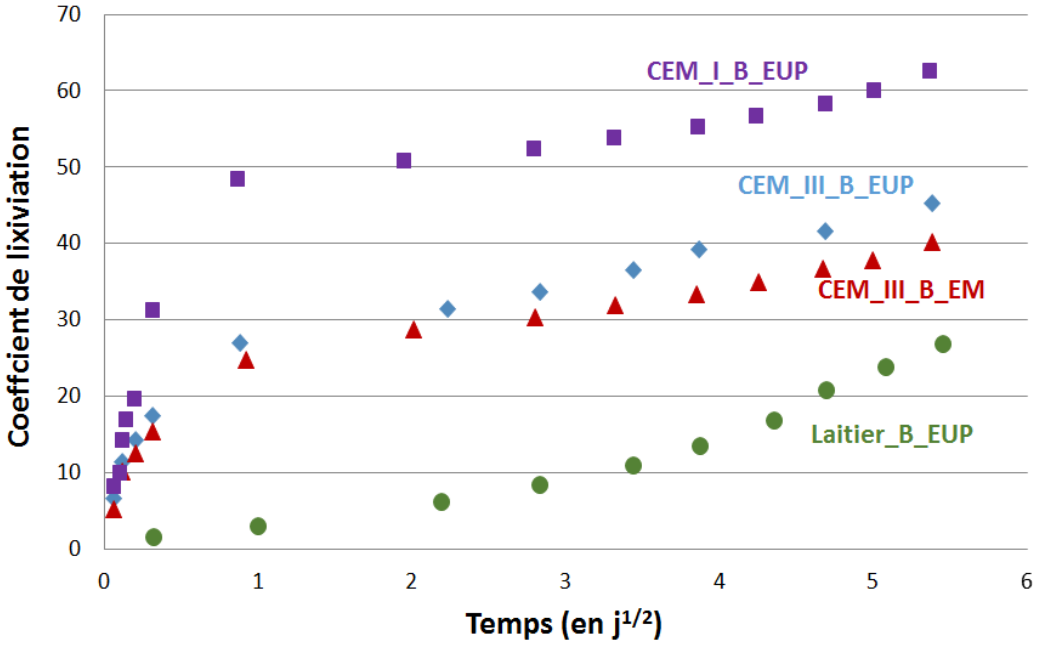


Figure 58 : Coefficient de lixiviation pour les essais réalisés sur pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée ainsi que pour la pâte cimentaire CEM I et le laitier broyés lixiviés à l'eau ultra pure en fonction du temps

Comme observé sur la Figure 57, l'altération de l'échantillon de pâte CEM III lixivié à l'eau ultra pure est comparable à celui lixivié à l'eau minéralisée, avec néanmoins une différence d'intensité : la lixiviation de la pâte de CEM III est plus importante à l'eau ultra pure qu'à l'eau minéralisée. Après un mois d'essai, les coefficients de lixiviation sont respectivement de 45 % pour la lixiviation à l'eau ultra pure et de 40 % pour la lixiviation à l'eau minéralisée, ce qui indique que les pâtes cimentaires ont été fortement dégradées. Pour la pâte de ciment CEM I, l'altération est plus marquée comme en témoigne son coefficient de lixiviation égal à 62 % et qui est cohérent avec une meilleure durabilité des matrices cimentaires CEM III par rapport aux matrices de CEM I [73], [74], [76], [77], [79], [116]. En revanche, le coefficient de lixiviation du laitier lixivié est le plus faible et est égal à 27 %.

La Figure 58 permet d'observer une cinétique de lixiviation importante lors du 1er jour de lixiviation pour la pâte de CEM I lixivié à l'eau ultra pure, qui atteint un coefficient de lixiviation de 49 %. Ainsi, 79 % de la totalité des éléments lixiviés (Ca, Al, Si et Mg) sont relargués pendant le 1er jour de l'essai. Cette tendance est également observée pour la pâte cimentaire CEM III lixiviée à l'eau ultra pure et, dans une moindre mesure, à l'eau minéralisée. Les coefficients de lixiviation après un jour de test sont,

respectivement de 28 % et de 25 %. Ainsi, pour les deux essais réalisés sur la pâte cimentaire CEM III, 62 % des éléments (Ca, Al, Si et Mg) sont relargués lors du 1er jour de lixiviation. La cinétique de lixiviation pour les essais réalisés sur les pâtes cimentaires est ensuite plus lente jusqu'à la fin de l'essai.

Pour le laitier, la cinétique de lixiviation observée est différente. Seulement 10 % de la totalité des éléments relargués le sont au cours du premier jour. Deux cinétiques sont également observées pour le laitier mais la lixiviation de ce dernier est plus lente au cours de la première semaine de lixiviation (jusqu'à 2,8 $j^{1/2}$) pour ensuite être légèrement plus importante.

Les allures des courbes obtenues pour la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure ou à l'eau minéralisée sont proches de celles obtenues pour le calcium lors de leurs tests de lixiviation respectifs. Il en est de même pour la pâte cimentaire CEM I broyée lixiviée à l'eau ultra pure. En effet, comme cet élément est le plus lixivié, il impose la cinétique globale de lixiviation. Le calcium étant de moins en moins lixivié, cette tendance diminue au cours de l'essai. On peut ainsi voir en fin de test, pour la pâte cimentaire CEM I lixiviée, que la courbe augmente et diffère de celle du calcium rendant ainsi visible la lixiviation des autres éléments.

L'influence du calcium est notamment visible sur le Tableau 31 et la Figure 59. Le Tableau 31 présente les coefficients de lixiviation obtenus à la fin du test de lixiviation pour les différents éléments étudiés (Ca, Al, Si et Mg). On observe que le calcium est l'élément le plus lixivié pour tous les tests réalisés. Ainsi, pour la lixiviation à l'eau ultra pure, 32,4 % du calcium présents dans l'échantillon ont été lixiviés, 9,2 % pour le silicium, 2,2 % pour la magnésium et 1,4 % pour l'aluminium. Les pourcentages obtenus pour le test réalisé à l'eau minéralisée suivent la même tendance mais sont légèrement plus faibles que ceux obtenus à l'eau ultra pure. Ils sont de 29,1 % pour le calcium, 8,6 % pour le silicium, 1,1 % pour l'aluminium et 1,5 % pour le magnésium.

Le laitier présente un pourcentage de lixiviation beaucoup plus faible pour le calcium (14,9 %). Le silicium (8,1) et l'aluminium (0,9 %) sont légèrement plus faibles que pour la pâte cimentaire CEM III. Toutefois, les ordres de grandeur sont les mêmes. Le pourcentage de magnésium lixivié est en revanche plus élevé (2,8 %).

Pour la pâte cimentaire CEM I, la lixiviation est encore plus marquée pour le calcium avec 49 % du calcium lixivié et le magnésium est l'élément le moins lixivié (0,6 %) contrairement à la pâte de CEM III et au laitier. 11,8 % du silicium et 1 % de l'aluminium sont lixiviés au cours de cet essai.

Les résultats obtenus lors de la lixiviation du laitier broyé permettent de montrer la contribution du laitier dans la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III. Le coefficient de lixiviation de l'aluminium obtenu pour le laitier est de 0,9 %. En tenant compte de celui obtenu pour la pâte de CEM III lixivié à

l'eau ultra pure (1,4 %), on peut ainsi voir que le laitier va jouer un rôle important lors de la lixiviation de l'aluminium d'une pâte de CEM III. L'aluminium lixivié d'une pâte cimentaire CEM III va donc provenir des hydrates cimentaires mais aussi du laitier.

Tableau 31 : Coefficients de lixiviation obtenus pour chaque élément (Ca, Al, Mg et Si) en fin de test pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, pour le laitier et la pâte de CEM I lixiviés à l'eau ultra pure

Coefficient de lixiviation	**Ca**	**Si**	**Al**	**Mg**
Pâte CEM III lixiviée à l'EUP	32,4	9,2	1,4	2,2
Pâte CEM III lixiviée à l'EM	29,1	8,6	1,1	1,5
Laitier lixivié à l'EUP	14,9	8,1	0,9	2,8
Pâte CEM I lixiviée à l'EUP	49,2	11,8	1,0	0,6

La Figure 59 présente les coefficients de lixiviation obtenus pour chaque élément étudié (Ca, Al, Si et Mg) pour chacun des renouvellements effectués pour les essais de lixiviation menés sur la pâte cimentaire CEM III, le laitier et la pâte cimentaire CEM I. Au vu des coefficients de lixiviation obtenus pour la pâte cimentaire CEM III, le calcium est majoritairement lixivié au cours des 3 premiers renouvellements. L'aluminium est peu relargué pendant ces trois renouvellements, mais sa lixiviation devient plus marquée à partir du 4ème renouvellement tout en restant modérée comparé aux autres éléments. Le silicium lixivié diminue légèrement au cours des renouvellements réalisés pour le test de lixiviation à l'eau minéralisée alors qu'il est lixivié de façon constante pour l'eau ultra pure.

Pour le laitier, la lixiviation des éléments se produit pendant toute la durée de l'essai, sans qu'une tendance soit clairement définie.

Pour la pâte cimentaire CEM I, le calcium est lixivié au cours des deux premiers renouvellements. Le silicium est également lixivié mais de façon significativement plus faible que le calcium pendant les deux premiers renouvellements. Ainsi, le silicium est 20 fois moins lixivié que le calcium au cours du premier renouvellement et 10 fois moins lixivié au cours du deuxième. La lixiviation du silicium se poursuit à chaque renouvellement avec une quantité lixiviée relativement comparable.

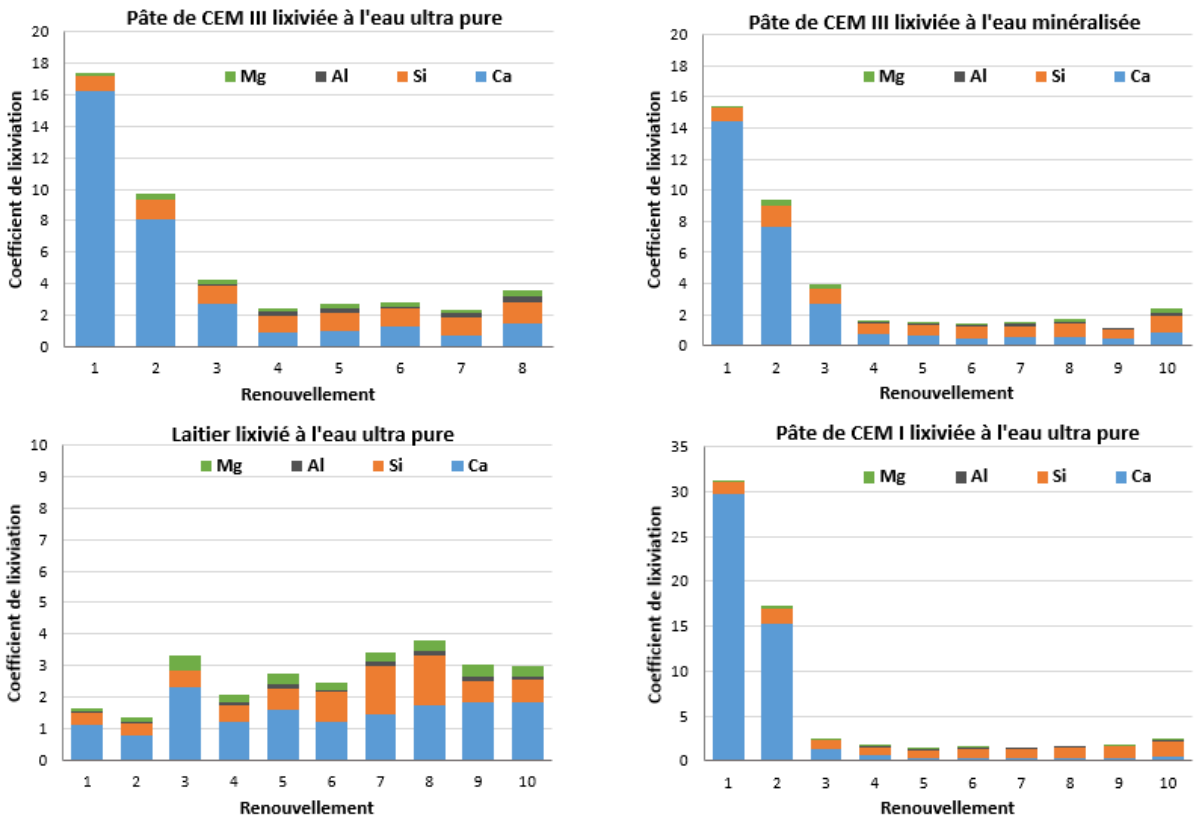


Figure 59 : Coefficients de lixiviation pour Ca, Si, Al et Mg pour chacun des lixiviats obtenus lors des tests de lixiviation de la pâte cimentaire CEM III lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée ainsi que pour le laitier et la pâte cimentaire CEM I lixiviée à l'eau ultra pure

Schiopu (2007) a étudié la lixiviation de dalle de béton broyé et l'influence du pH sur le relargage des éléments. Ces tests ont été réalisés selon le projet de norme CEN/TS 14429 sur la caractérisation des déchets [117], [118]. Ainsi, des échantillons de dalles de béton de CEM I ont été broyés à 1 mm et mis en contact pendant 48 heures avec une solution aqueuse acide ou basique. Le pourcentage d'éléments relargués au cours de l'essai a été déterminé en considérant la quantité relarguée par rapport à la teneur totale initiale en fonction du pH. Cette quantité peut être comparée aux coefficients de lixiviation calculés dans ce chapitre. Pour un pH de 7,1, l'auteur obtient 0,07 % d'aluminium lixivié, 31 % pour le calcium et 3,3 % pour le silicium (le magnésium n'ayant pas été étudié). Les pourcentages plus faibles que ceux obtenus dans notre étude peuvent s'expliquer par le temps d'essai plus court mais aussi par la granulométrie de l'échantillon lixivié. Toutefois, l'ordre de lixiviation obtenu dans les deux études est similaire avec une lixiviation importante du calcium suivie par le silicium et enfin par l'aluminium.

Bertron et al. (2005) ont également étudié la lixiviation de pâtes cimentaires CEM I et CEM III concassées (granulométrie supérieure à 2,36 mm) lixiviées à pH 4 par une solution d'acide acétique (mécanismes d'altération de la pâte cimentaire similaires à ceux observés avec un acide fort tel que

HNO_3) [84]. Un pourcentage de lixiviation a également été calculé après 6 heures d'essai. Les résultats obtenus sont pour la pâte de CEM I de : 14,2 % pour le calcium, 1,1 % pour le silicium, 0, 19 % pour l'aluminium et 3,6 % pour le magnésium. Pour la pâte cimentaire CEM III, ils sont respectivement de 13,3 %, 1,65 %, 0, 94 % et 11, 8 %. Le calcium reste l'élément le plus lixivié au cours de l'essai. L'aluminium reste l'élément possédant le plus faible pourcentage de lixiviation. En revanche, le magnésium est fortement lixivié à pH 4, contrairement aux résultats obtenus dans ce chapitre réalisé à pH 7.

Ces deux essais de lixiviation, réalisés par Schiopu (2007) et Bertron et al. (2005), montrent de faibles taux d'aluminium lixiviés. Pour une pâte cimentaire CEM III, le coefficient de lixiviation obtenu pour l'aluminium par Bertron et al. (2005) est de 0,94 % après 6 heures d'essais à pH 4 alors que dans notre étude le coefficient de lixiviation obtenu pour l'aluminium à pH 7 est de 0,008 % après 24 heures d'essai. Cet écart peut être expliqué par la différence de pH des essais réalisés et par les rapports solide/liquide utilisés. En effet, de nombreux travaux, reprenant la norme CEN/TS 14429, ont étudié la variation de la concentration de différents éléments lixiviés pour différentes valeurs de pH (compris entre 3 et 12) [117]–[121]. Ces essais ont montré que les concentrations en aluminium lixiviées sont élevées en milieu acide, elles passent par un minimum en milieu neutre puis augmentent à nouveau en milieu basique. Ce phénomène, illustré en Figure 60, pourrait ainsi expliquer les différences de pourcentage lixivié obtenu pour l'aluminium. Il est lié au domaine de stabilité de l'aluminium qui dépend du pH, de la concentration en aluminium et de la température. Ainsi, cet élément est sous forme ionique (soluble) pour des pH < 6 (Al^{3+} pour des pH < 4, $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^{+}$ pour des pH compris entre 4 et 6), sous forme solide $Al(OH)_3$ pour des pH compris entre 5 et 8, et sous forme ionique pour pH > 8, ($Al(OH)_4^{-}$ pour des pH compris entre 8 et 11 et $Al(OH)_5^{2-}$ pour des pH > 11) [10]. Cet écart peut également provenir de la solution de lixiviation utilisée : des phénomènes de complexation entre l'acétate et l'aluminium pourraient se produire et augmenter la lixiviation de ce dernier [86]. Les concentrations lixiviées en magnésium en fonction du pH ont également été étudiées et ont montré une lixiviation du magnésium légèrement plus importante à des pH acides qu'à pH 7, ce qui pourrait expliquer la différence obtenue entre les résultats de Bertron et ceux présentés dans ce chapitre pour le magnésium [122].

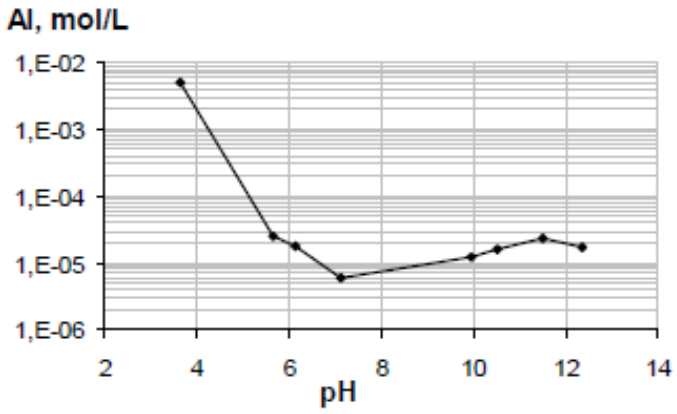


Figure 60 : Lixiviation de l'aluminium en fonction du pH obtenu par Schiopu (2007) pour une dalle de béton à base de CEM I selon la norme CEN/TS 14429 [117]

Il est également intéressant de comparer les coefficients de lixiviation pour une même quantité d'acide nitrique ajouté. Le Tableau 32 compare les essais pour une même quantité d'acide nitrique ajoutée, i.e. environ 41 mmol, correspondant (i) au 8ème jour de l'essai réalisé avec la pâte cimentaire CEM III lixiviée à l'eau ultra pure ou à l'eau minéralisée, et (ii) à 1 heure d'essai pour le test réalisé avec la pâte cimentaire CEM I. Comme le laitier est très faiblement lixivié (quantité maximale d'HNO_3 = 16 mmol après 1 mois de lixiviation), il n'a pas été pris en compte dans cette comparaison. Pour une même quantité d'acide ajouté, le coefficient obtenu lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée est égal à 33,7 % et 30,3 % respectivement. Le coefficient de lixiviation légèrement plus faible lorsque l'essai est réalisé avec de l'eau minéralisée est probablement lié à l'influence des ions en solution provenant de l'eau minéralisée qui peuvent réagir avec les éléments de la pâte cimentaire [85].

Tableau 32 : Comparaison des essais pour une même quantité d'HNO_3 ajouté

	Pâte CEM III lixiviée à l'eau ultra pure	**Pâte CEM III lixiviée à l'eau minéralisée**	**Pâte CEM I lixiviée à l'eau ultra pure**
Quantité d'HNO_3 (mmol)	41,1	42,1	41,5
Coefficient de lixiviation	33,7	30,3	19,7
Jours	8	8	0,04 (1h)

Conclusion

Ces essais menés sur échantillons broyés ont permis d'obtenir une pâte cimentaire fortement lixiviée et d'observer à long terme le comportement de l'aluminium en réduisant les phénomènes de diffusion dans le matériau lixivié. Les essais de lixiviation semi-dynamique menés sur pâte cimentaire CEM III broyée ont montré une lixiviation importante du calcium particulièrement en début d'essais. En revanche, la lixiviation de l'aluminium est latente. En effet, cet élément est peu relargué au début du test avant d'être lixivié de manière plus conséquente par la suite. Ces observations peuvent être faites quelle que soit la solution de lixiviation utilisée même si une lixiviation plus importante est observée dans le cas de l'eau ultra pure. Les tests réalisés avec le laitier et la pâte cimentaire CEM I ont un comportement similaire pour l'aluminium : cet élément est peu lixivié au début de l'essai avant de l'être de manière plus importante. Ils ont également montré une lixiviation importante du laitier anhydre qui sera donc à prendre en compte lors de la lixiviation à long terme pour les matrices cimentaires à base de CEM III.

Une détérioration importante de la pâte cimentaire CEM III broyée est observée après 1 mois de lixiviation. La pâte lixiviée est composée en grande partie de laitier amorphe, de quelques hydrates, tels que de l'hydrotalcite et des C-S-H fortement décalcifiés. Permettant de supposer une lixiviation rapide de la portlandite au début de l'essai suivi par une décalcification progressive des C-S-H et une lixiviation totale des AFm et de l'ettringite.

Les calculs des coefficients de lixiviation ont montré que la pâte de CEM I est plus dégradée que la pâte de CEM III. Ils ont également permis de mettre en avant que le calcium est l'élément le plus lixivié lors des différents essais. Pour les pâtes de CEM III et de CEM I, le calcium est en grande majorité lixivié pendant les premiers renouvellements. Le silicium est ensuite l'espèce la plus lixiviée. L'aluminium est l'élément le moins lixivié de la pâte de CEM III : seul 1,4 % de l'aluminium totale est lixivié lors de la lixiviation de la pâte de CEM III à l'eau ultra pure, ce pourcentage est de 0,9 % pour la lixiviation de la pâte de CEM I. Le laitier est lixivié de manière relativement constante au cours de l'essai une tendance aussi marquée que pour les pâtes cimentaires n'est pas observée. Le laitier est lixivié à hauteur de 27 % au cours de la lixiviation et 0,9 % de l'aluminium est lixivié. Ces résultats tendent à montrer l'importance du laitier lors de la lixiviation de la pâte cimentaire. Il convient néanmoins de souligner que ce test est fait sur laitier anhydre alors qu'en pâte de CEM III il est en partie hydraté et dans un environnement différent.

Les résultats obtenus lors des essais menés sur échantillons broyés vont également servir de base pour la modélisation thermodynamique et cinétique du système. Cette approche va permettre de mieux

comprendre la lixiviation des phases cimentaires et l'évolution de ces dernières au cours de la lixiviation. Elle sera détaillée dans le chapitre suivant du manuscrit.

CHAPITRE IV : MODELISATION THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE LA LIXIVIATION DES PATES CIMENTAIRES CEM III

Introduction

Le chapitre précédent a permis d'acquérir de nombreuses données expérimentales sur la lixiviation des pâtes de CEM III broyées. Ces essais ont permis d'obtenir un stade de lixiviation avancé, la surface d'exposition de la pâte de CEM III étant augmentée et les phénomènes de diffusion minimisés, et de reproduire l'altération prolongée d'une pâte cimentaire. Ils ont permis d'acquérir des informations sur la lixiviation des éléments cimentaires et sur les caractéristiques d'une pâte cimentaire fortement lixiviée.

Néanmoins, ces essais ne permettent pas de connaitre l'évolution des phases minérales au cours du temps dans le matériau. La modélisation et la simulation des essais de lixiviation vont permettre d'appréhender l'évolution de ces phases au cours des essais de lixiviation.

Ainsi, une approche thermodynamique a été utilisée pour modéliser ces essais afin d'étudier l'évolution de l'assemblage minéralogique au cours de la lixiviation du matériau. Couplés avec la démarche expérimentale, les essais de modélisation permettent une meilleure compréhension des phénomènes, de façon cohérente avec l'objectif général de prédire à long terme le comportement à la lixiviation des pâtes cimentaires CEM III. Toutefois, cette approche peut être éloignée de la réalité car elle ne prend pas en compte les modifications de la microstructure qui peuvent conduire dans certaines conditions à un colmatage de la porosité par des phases très stables et ainsi fortement réduire la vitesse de lixiviation (par réduction de la vitesse de diffusion des espèces ioniques). La modélisation a porté sur les essais de lixiviation sur matériaux broyés (laitier et pâte de CEM III). Les phénomènes de diffusion étant minimisés lors de ces essais, la modélisation a porté sur les aspects thermodynamiques et sur les cinétiques de précipitation et de dissolution des hydrates.

Ce chapitre est organisé en trois parties. Il détaille, dans un premier temps la base de données thermodynamiques mise en place pour l'étude des pâtes de CEM III. Dans un second temps, la modélisation thermodynamique de l'essai de lixiviation semi-dynamique, décrit dans le chapitre II, effectué sur la pâte de CEM III broyée avec PhreeqC est présentée. Dans une dernière partie, les essais de lixiviation seront simulés à l'aide du logiciel Sumo qui, en se basant sur les données thermodynamiques précédentes, permet de prendre également en compte les cinétiques de réaction des phases minérales et d'enrichir la modélisation réalisée avec PhreeqC. A l'aide de ce logiciel, une modélisation à plus long terme de l'essai de lixiviation semi-dynamique sur échantillon broyé a pu être réalisée. L'utilisation de ces deux logiciels est complémentaire et permet une approche plus complète des essais de lixiviation réalisés.

1. Mise en place de la base de données thermodynamiques

Afin de fournir une modélisation se rapprochant au mieux des systèmes étudiés, ici une pâte de CEM III, une base de données thermodynamiques adaptée au système a été mise en place. Cette étape est essentielle car elle permet de distinguer les phases nécessaires à la modélisation du système et permet de poser les bases d'une modélisation cohérente. Plusieurs bases de données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature pour les matériaux cimentaires qui permettent de prendre en compte de nombreux hydrates cimentaires comme la base de données CEMDATA18 ou la base de données Thermodem [123], [124].

Nous avons choisi pour cette étude, de constituer une base de données contenant des hydrates composant la pâte de CEM III et susceptibles d'être formés au cours de la lixiviation des pâtes cimentaires CEM III. Ce choix a été fait afin de ne pas surcharger la base de données et de faciliter pour la suite le passage des logiciels PhreeqC à Sumo.

Cette base de données a été construite à partir de celle utilisée par Bach (2012), construite d'après les données de Revertegat et al. (1997) [125], [126]. Afin de la compléter, différentes phases ont été ajoutées :

- Une composition de C-A-S-H d'après les travaux de Roosz (2016) [127]
- La thaumasite, d'après les travaux Damidot et al. (2004) [128]
- Deux compositions de M-S-H, d'après les travaux de Nied et al. (2016) [129]

Cette base de données contient pour chaque phase l'équation chimique et son produit de solubilité associé (sous la forme log(K)). Le Tableau 33 détaille les phases minérales présentes dans la base de données. La base complète et les espèces en solution utilisées sont disponibles en Annexe 6 (sous une forme adaptée à PhreeqC). Par exemple, pour la calcite dont l'équation à l'équilibre est $CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$, le produit de solubilité est $K = (Ca^{2+})_{eq} (CO_3^{2-})_{eq}$, avec (Ca^{2+}) l'activité de l'espèce ionique Ca^{2+}, ces activités étant celles de l'équilibre solide/liquide ainsi décrit. Si dans la solution, $K > (Ca^{2+}) (CO_3^{2-})$, la solution est sous saturée, la calcite va se dissoudre ; si $K < (Ca^{2+}) (CO_3^{2-})$, la calcite va pouvoir précipiter. Cette constante ne détermine pas la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint, il faut également prendre en compte la cinétique de réaction (précipitation/dissolution) des phases minérales [42], étudiée dans la seconde partie de ce chapitre.

Tableau 33 : Phases minérales contenues dans la base de données thermodynamiques utilisée

	Phases minérales	**Références**
Système $CaO-SiO_2-H_2O$	SiO_2 amorphe C-S-H : $C_{1.1}SH_{3.2}$, $C_{1.8}SH_{4.6}$ Portlandite : $Ca(OH)_2$	*Bach (2012)*
Système $CaO-Al_2O_3-H_2O$	Gibbsite : $Al(OH)_3$ C_3AH_6	*Bach (2012)*
Afm/AFT	Ettringite : $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$ Thaumasite : $(CaSiO_3)(CaSO4)(CaCO_3)(H_2O)_{15}$ Monosulfoaluminate $Ca_4Al_2SO_{22}H_{24}$ Monochloroaluminate : $Ca_4Al_2Cl_2O_{16}H_{20}$ Monocarboaluminate $Ca_4Al_2CO_{20}H_{22}$ Hemicarboaluminate : $Ca_4Al_2C_{0.5}O_{18.5}H_{21}$	*Bach (2012)* *Damidot (2014)* *Bach (2012)*
Système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	C_2ASH_8 : $Ca_2Al_2SiO_{15}H_{16}$ C-A-S-H : $C_{1.4}A_{0.05}SH_{1.1}$ Hydrogrenat : $Ca_3Al_2Si_{0.3}O_{12}H_{10.8}$; $Ca_3Al_2Si_{0.8}O_{12}H_{8.8}$	*Bach (2012)* *Roosz (2016)* *Bach (2012)*
Composés magnésiens	M_4AH_{10} : $Mg_4Al_2(OH)_{14.3}H_2O$ $M_4AH_{10}CO_3$: $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_{3.3}H_2O$ Brucite : $Mg(OH)_2$ M_6AH_{13} : $Mg_6Al_2O_{22}H_{26}$ Magnésite $MgCO_3$	*Bach (2012)*
Système $MgO-SiO_2-H_2O$	$M_3S_4H_5$: $Mg_3Si_2O_{12}H_{10}$ $M_3S_2H_5$: $Mg_3Si_4O_{16}H_{10}$	*Nied (2016)*
Autres	Gypse : $CaSO_4.2H_2O$ Calcite : $CaCO_3$ Dolomite : $CaMg(CO_3)_2$ Syngenite : $CaK_2S_2O_8.H_2O$	*Bach (2012)*

La cohérence et la stabilité de la base de données ont par la suite été vérifiées par la réalisation de diagrammes de phases, au sein du CERI de l'IMT Lille Douai tels que ceux réalisés par Damidot et Glasser (1992, 1993, 2004) [90], [91], [128]. Dans cette optique, la stabilité des phases de différents systèmes chimiques a été testée ($CaO-Al_2O_3-H_2O$, $CaO-SiO_2-H_2O$, $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ $CaO-Al_2O_3-CO_2-H_2O$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, $MgO-Al_2O_3-H_2O$, $MgO-SiO_2-H_2O$, $CaO-MgO-Al_2O_3-H_2O$ et $CaO-MgO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3\ CO_2-H_2O$). Les phases métastables (phases stables cinétiquement, car les cinétiques de transformation sont lentes, mais pas thermodynamiquement) ont été supprimées sauf le monosulfoaluminate de calcium, qui peut être observé dans la pâte de CEM III.

2. Modélisation thermodynamique des essais de lixiviation sur matériaux broyés à l'aide de PhreeqC

L'objectif de cette partie est de modéliser thermodynamiquement la lixiviation de pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée. Cette modélisation va permettre d'obtenir l'assemblage des phases minéralogiques au cours de l'essai de lixiviation et de mieux comprendre la lixiviation des pâtes cimentaires et le comportement de l'aluminium à long terme. Pour ces modélisations, le logiciel PhreeqC est utilisé avec la base de données définie précédemment.

Cette partie détaille, dans un premier temps, la démarche utilisée pour modéliser les essais de lixiviation et reproduire au mieux les essais de lixiviation semi-dynamique menés en laboratoire. Seront présentés ensuite les résultats obtenus lors de la modélisation de la lixiviation du laitier broyé. La dernière étape sera de modéliser la lixiviation d'une pâte CEM III. Pour cela, il convient de définir un assemblage minéralogique initial, au plus proche de la pâte de CEM III utilisée lors des essais de lixiviation, avant de modéliser le test de lixiviation et les renouvellements ayant eu lieu expérimentalement pour ce matériau.

2.1. Démarche mise en place pour modéliser thermodynamiquement la lixiviation semi-dynamique des échantillons broyés

Pour modéliser les essais de lixiviation des échantillons broyés réalisés expérimentalement, le matériau modélisé, pâte cimentaire ou laitier, de composition notée M0, est mis en contact avec un litre de solution de lixiviation et un volume d'acide nitrique basé sur les volumes expérimentaux ajoutés lors des renouvellements. Après un premier équilibre thermodynamique entre l'eau et la pâte, la composition du matériau dégradé, de composition notée M1, et les ions lixiviés sont connus. Cette première étape modélise le premier renouvellement du test de lixiviation. Le matériau de composition M1 est ensuite à son tour lixivié par un litre de solution de lixiviation avec un volume d'acide nitrique identique à celui de l'essai expérimental ce qui conduit à induire une notion cinétique dans la modélisation. Néanmoins la différence majeure entre l'essai expérimental et sa simulation réside dans le fait que le pH n'est pas constant et maintenu à 7 durant la simulation. Le pH final est celui qui correspond à un équilibre lors de la simulation alors que l'expérience est hors équilibre. De plus, seul les éléments majeurs sont considérés ce qui peut contribuer à cet écart de pH. Ainsi, certaines phases prédites par la simulation ne seront pas présentes expérimentalement (ou seulement de façon transitoire) si ces dernières ne sont pas stables à un pH égal à 7. Ensuite, la composition M2 du matériau dégradé est alors obtenue avec la concentration des ions en équilibre avec cette dernière.

Ces étapes sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir, après un nombre X de renouvellements, une simulation qui est comparée aux essais expérimentaux. Le but de la modélisation est, à ce niveau, d'arriver à reproduire au mieux les essais expérimentaux en modifiant certains paramètres de la simulation afin de mieux comprendre les mécanismes à la base des relargages et notamment du relargage de l'aluminium. La Figure 61 résume les étapes réalisées pour cette modélisation.

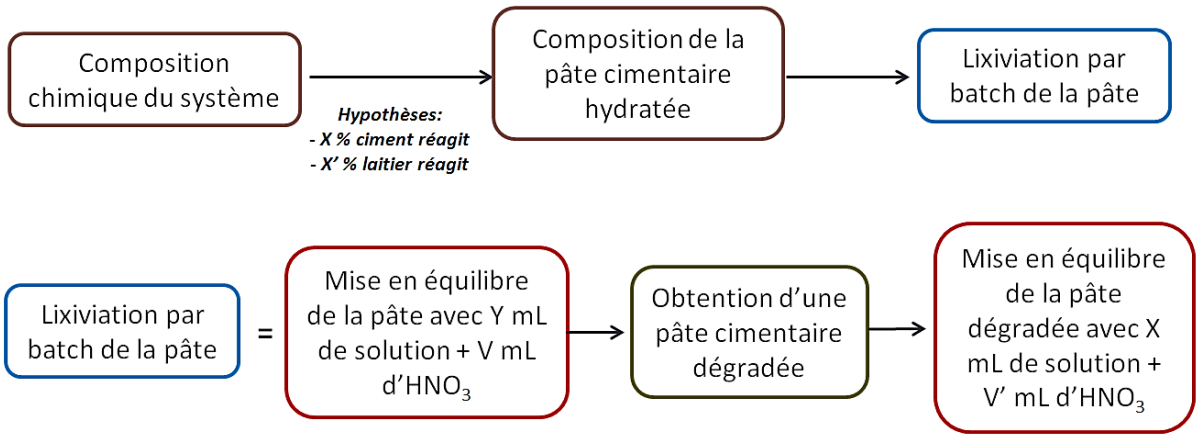


Figure 61 : Principe de la modélisation thermodynamique du test de lixiviation semi-dynamique

Ces différentes étapes de modélisation sont appliquées pour la lixiviation du laitier anhydre et de la pâte cimentaire CEM III lixiviée à l'eau ultra pure. En effet, les résultats expérimentaux obtenus pour la lixiviation du laitier ont montré un relargage non négligeable dans la solution de lixiviation.

2.2. Modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique du laitier broyé à l'eau ultra pure

Pour modéliser la lixiviation du laitier, la composition chimique de ce dernier, présentée au chapitre II, a été utilisée. Pour modéliser cet essai, une quantité de laitier est supposée dissoute dans la solution de lixiviation à chaque renouvellement puis mise à l'équilibre dans PhreeqC pour voir les phases pouvant précipiter. La quantité de laitier lixiviée à chaque renouvellement est déterminée de manière à correspondre à la lixiviation du calcium et a donc été basée sur les résultats expérimentaux présentés au chapitre III. Ainsi, à la fin de la modélisation, 26 % des 5 grammes de laitier initialement utilisés lors de l'essai ont été lixiviés. La quantité de laitier dissoute à chaque renouvellement dépend de la durée de chaque renouvellement et de la quantité d'HNO_3 ajoutée expérimentalement. De plus, les phases contenant du magnésium (brucite, hydrotalcite, M-S-H) ne sont pas autorisées à précipiter lors de la simulation car la cinétique de formation de ces phases est lente. Ceci est cohérent avec la faible quantité d'hydrotalcite trouvée expérimentalement.

Le Tableau 34 détaille les paramètres pris en compte pour la modélisation à chaque renouvellement, c'est-à-dire le volume d'acide nitrique ajouté (d'après l'essai de lixiviation du laitier réalisé au chapitre III) et la masse de laitier ayant été dissous à chaque renouvellement. La dissolution du laitier est supposée être congruente pour cette modélisation, c'est-à-dire que les constituants du minéral passent simultanément en solution, en accord avec la faible variation de composition chimique du laitier observée expérimentalement [59], [130].

Tableau 34 : Paramètres de modélisation de la lixiviation du laitier anhydre à l'eau ultra pure

Renouvellement	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Volume d'HNO_3 ajouté (mL)	4	4	14	6	7	6	6	6	6	6
Masse de laitier dissoute (g)	0,125	0,1	0,2	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125

La Figure 62 présente les éléments lixiviés au cours de l'essai modélisé à l'eau ultra pure ainsi que l'assemblage minéralogique et l'évolution de ce dernier au cours des renouvellements. Les concentrations cumulées obtenues par modélisation sont comparées aux concentrations cumulées expérimentales en Figure 63. Deux valeurs sont utilisées : celles obtenues pour le lixiviat acidifié puis filtré après le renouvellement (notées « exp » en légende) et celles obtenues pour le lixiviat filtré à pH 7 puis acidifié (notées « exp filtré » en légende). La première méthode dissout les précipités qui peuvent se former au cours de la lixiviation ; la seconde retire, lors de l'étape de filtration à pH 7, les précipités de la solution. Dans la suite du chapitre, les concentrations du calcium, silicium et magnésium seront principalement comparées aux valeurs obtenues avec la première méthode (les valeurs des deux méthodes variant peu). Les concentrations de l'aluminium seront comparées aux valeurs de la seconde méthode en raison de la précipitation d'$Al(OH)_3$ dans les lixiviats, observée expérimentalement et obtenue lors des essais de lixiviation réalisés et présentés dans la suite du chapitre.

Seule la gibbsite ($Al(OH)_3$) précipite au cours de cette modélisation pour laquelle une inhibition cinétique des phases contenant Mg a été définie. Par conséquent, peu d'aluminium est relargué dans la solution. Pour les autres éléments (calcium, magnésium, soufre et silicium), les quantités correspondent à celles ajoutées initialement lors de la modélisation. Les variations observées pendant les premiers renouvellements sont donc directement proportionnelles aux quantités de laitier dissoutes puisqu'aucune phase contenant ces éléments ne précipite.

Le pH au cours de l'essai (Figure 62) est voisin de 10 et donc supérieur à celui observé expérimentalement (pH maintenu à 7).

En comparant les concentrations cumulées modélisées avec les concentrations cumulées expérimentales, une bonne correspondance est observée pour le calcium étant donné que le calage des quantités de laitier dissoutes à chaque renouvellement a été fait avec cet élément. Pour le magnésium, l'allure des courbes expérimentales et modélisées sont similaires et les quantités obtenues sont très proches.

Pour l'aluminium, les valeurs modélisées concordent avec les valeurs expérimentales filtrées, les ordres de grandeur sont similaires. Les comportements au cours des premiers renouvellements diffèrent légèrement (écart d'environ 0,015 mmol/L au début de l'essai) puis se rejoignent par la suite à des concentrations lixiviées similaires (0,069 mmol/L pour la courbe expérimentale, 0,062 pour la courbe modélisée). Ce résultat corrobore l'hypothèse faite précédemment que l'$Al(OH)_3$ précipite au sein du lixiviat durant l'expérience et que ce même lixiviat est en équilibre avec cette phase. Comme les précipités présents dans la solution de lixiviation sont retenus par le filtre, la solution analysée contient alors seulement l'aluminium en solution comme le montre la modélisation par PhreeqC. En acidifiant la solution avant filtration, les précipités formés sont dissous, ce qui maximise la quantité d'aluminium en solution mais fausse le résultat. Toutefois, la simulation ne permet pas de simuler la période de latence pour le relargage de l'aluminium. La différence de pH entre la simulation et l'expérimental pourrait en être la cause puisque la solubilité de la gibbsite est fortement dépendante du pH.

Pour le silicium, la tendance de la courbe modélisée est proche de la courbe expérimentale, néanmoins les quantités cumulées en fin de tests sont différentes (8,2 mmol/L pour Si calc, 5,2 mmol/L pour Si exp). Cet écart peut provenir du pH des solutions à l'équilibre, trop élevé pour permettre la précipitation d'hydrates contenant du silicium et notamment d'un gel de silice. De plus, la précipitation de M-S-H a également été inhibée. Néanmoins, la précipitation de M-S-H aurait entrainé une diminution du silicium relargué en solution permettant une meilleure concordance avec la courbe expérimentale au détriment de la courbe modélisée du magnésium qui ne correspondrait plus, ni par l'allure, ni par les quantités lixiviées (Annexe 7, Figure 7.1 et Figure 7.2). Une dissolution incongruente du laitier pourrait aussi expliquer ces différences.

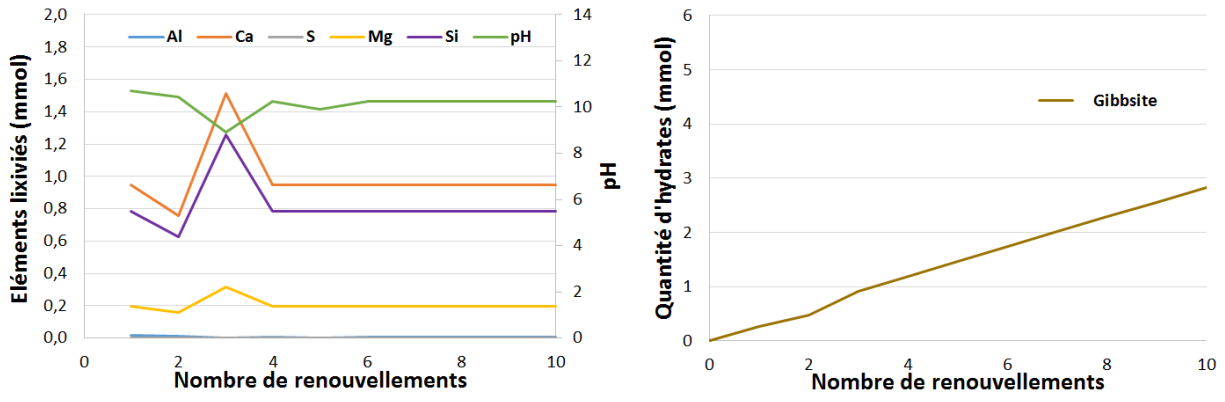


Figure 62 : Assemblage minéralogique des phases et éléments lixiviés obtenus suite à la modélisation thermodynamique de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure

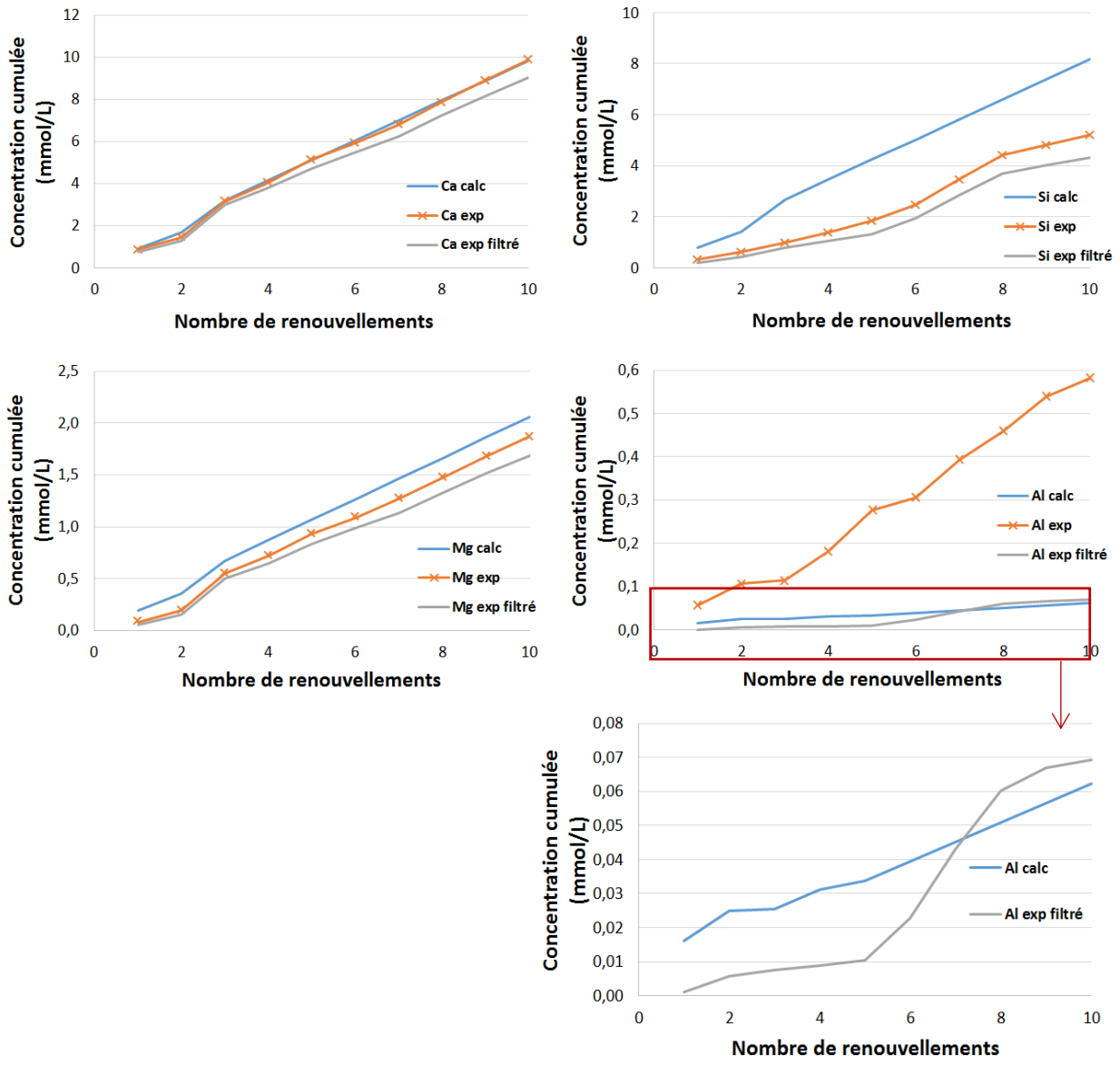


Figure 63 : Courbes de concentrations cumulées modélisées pour le laitier lixivié à l'eau ultra pure en fonction du nombre de renouvellements (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et par filtration puis acidification des lixiviats (notées exp filtré)

La modélisation du laitier réalisée a permis de mettre au point la démarche utilisée avec PhreeqC. Il convient maintenant de modéliser les essais réalisés sur pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure.

2.3. Choix de la composition initiale d'une pâte cimentaire CEM III

Cette partie présente dans un premier temps des compositions de pâte de CEM III modélisée ou analysée en bibliographie avant de s'intéresser à la composition de la pâte de CEM III utilisée dans notre étude. Dans une seconde partie, la modélisation de cette pâte de CEM III a été réalisée à l'aide de PhreeqC.

2.3.1 Détermination de l'assemblage minéralogique de la pâte cimentaire CEM III

L'assemblage minéralogique de la pâte cimentaire CEM III a été étudié à de nombreuses reprises dans la bibliographie. Lothenbach et al. (2011) ont modélisé les hydrates présents dans la pâte cimentaire en fonction du pourcentage de laitier en supposant 100% du CEM I et 75 % du laitier réagi (Figure 64) [36]. A partir de ces résultats, une augmentation du pourcentage de laitier dans la composition de la pâte cimentaire entraine une augmentation du taux de C-(A)-S-H et d'hydrotalcite dans la pâte ainsi qu'une diminution progressive de la portlandite, de l'ettringite et du monocarboaluminate de calcium hydraté. A environ 65 % de laitier ajouté, en supposant que 75 % ait réagi, il n'y a plus de portlandite dans le système modélisé.

Whittaker et al. (2014) ont également modélisé l'hydratation d'une pâte cimentaire en faisant varier le taux de laitier et en supposant que 100 % du CEM I et 70 % du laitier ont réagi (Figure 65) [40]. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de Lothenbach. Une augmentation du laitier dans la composition va entrainer une augmentation des C-S-H et de l'hydrotalcite (Ht) et une diminution de la portlandite (CH), de l'ettringite (AFt) et du monocarboaluminate de calcium hydraté (Mc). Dans ce cas, le taux de laitier ne dépasse pas les 50 %, mais il peut être supposé qu'à des taux plus élevés, la portlandite ne soit plus observée.

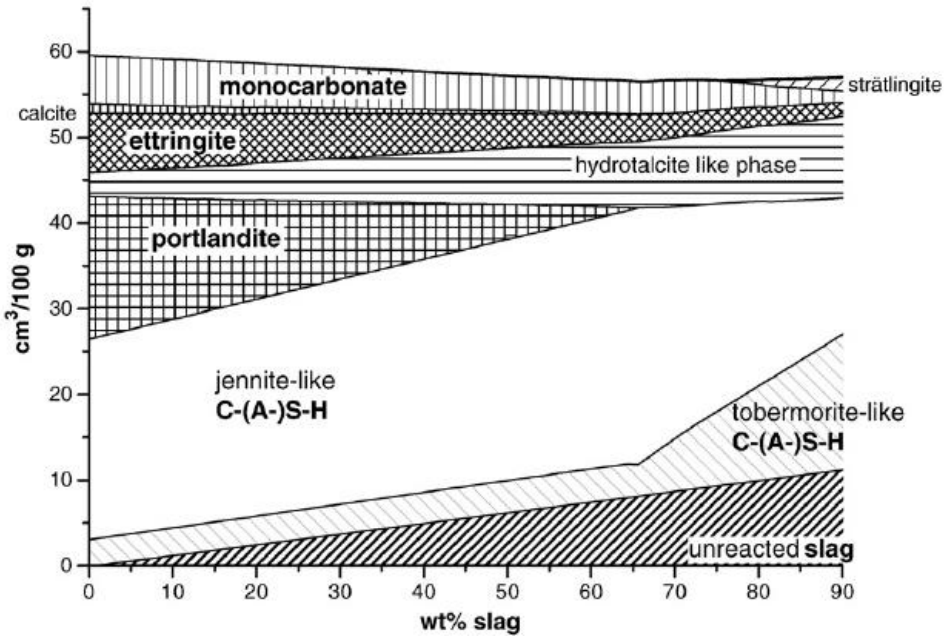


Figure 64 : Modélisation de la composition d'une pâte de ciment hydratée en fonction du pourcentage de laitier dans la pâte. Ces calculs sont réalisés en supposant une hydratation complète du CEM I, la consommation de 75 % du laitier et un rapport Al/Si = 0,1 dans les C-A-S-H [36]

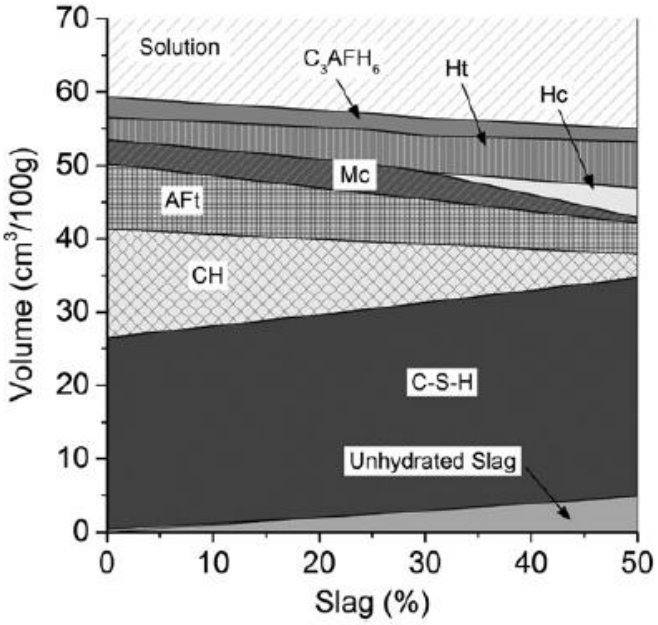


Figure 65 : Modélisation de l'assemblage des phases quand une partie du ciment Portland est remplacée par du laitier, en supposant une réaction complète du CEM I, que 70 % du laitier ait réagi et que les C-S-H ont un rapport Ca/Si =1,7 et Al/Si = 0,1 [40]

La composition de pâte cimentaire CEM III a également été étudiée de manière expérimentale. Yu et al. (2015) ont caractérisé des mélanges de mortiers contenant du ciment Portland avec 0 %, 40 % et 70 % de laitier [131]. Différentes méthodes ont été utilisées : l'analyse DRX pour déterminer les phases cristallines, une étude du degré de réaction pour évaluer la phase anhydre du ciment Portland, une analyse d'image pour évaluer le degré de réaction du laitier et un bilan de masse réalisé par microanalyse EDS pour estimer la phase amorphe en prenant en compte les mesures expérimentales de la composition des C-S-H. L'ettringite n'est plus présente dès qu'il y a 40 % de laitier dans la composition du ciment. Une diminution de la portlandite est observée avec l'augmentation de la teneur en laitier. Néanmoins, à 70 % de laitier, la portlandite est toujours observée contrairement à ce qui est obtenu lors des modélisations de Lothenbach et de Whittaker. Ces modélisations considèrent un système homogène contrairement à la réalité, où il y a des hétérogénéités de compositions locales. Taylor et al. (2010) obtiennent des résultats expérimentaux similaires concernant la portlandite [132]. Ils ont étudié des pâtes cimentaires âgées de 20 ans contenant différents taux de laitier. L'analyse minéralogique des pâtes cimentaires réalisées par DRX montre la présence de portlandite dans des pâtes de 20 ans d'âge composées à 75 % de laitier.

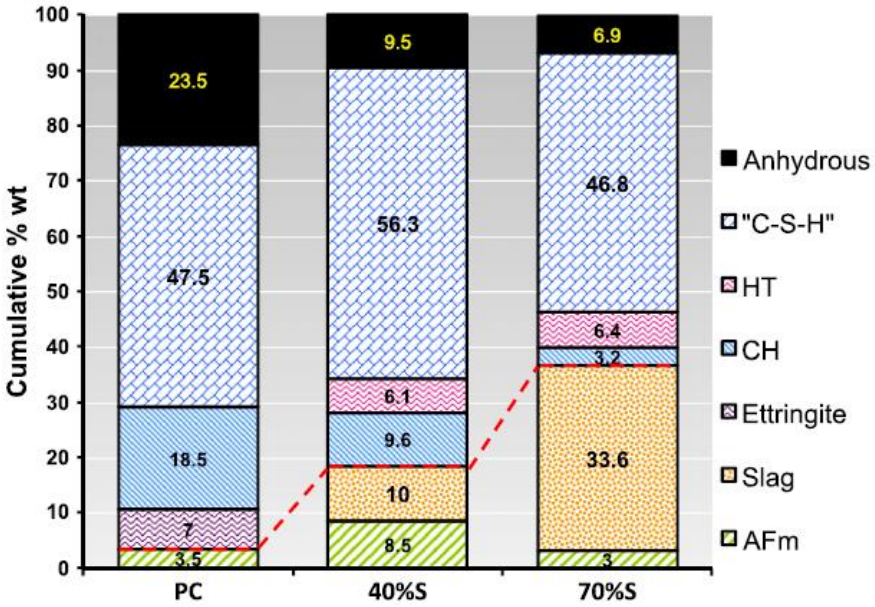


Figure 66 : Assemblage des phases cimentaires pour un ciment Portland avec 0 %, 40 % et 70 % de laitier. « Anhydrous » désigne le clinker n'ayant pas réagi, « slag » désigne le laitier n'ayant pas réagi [131]

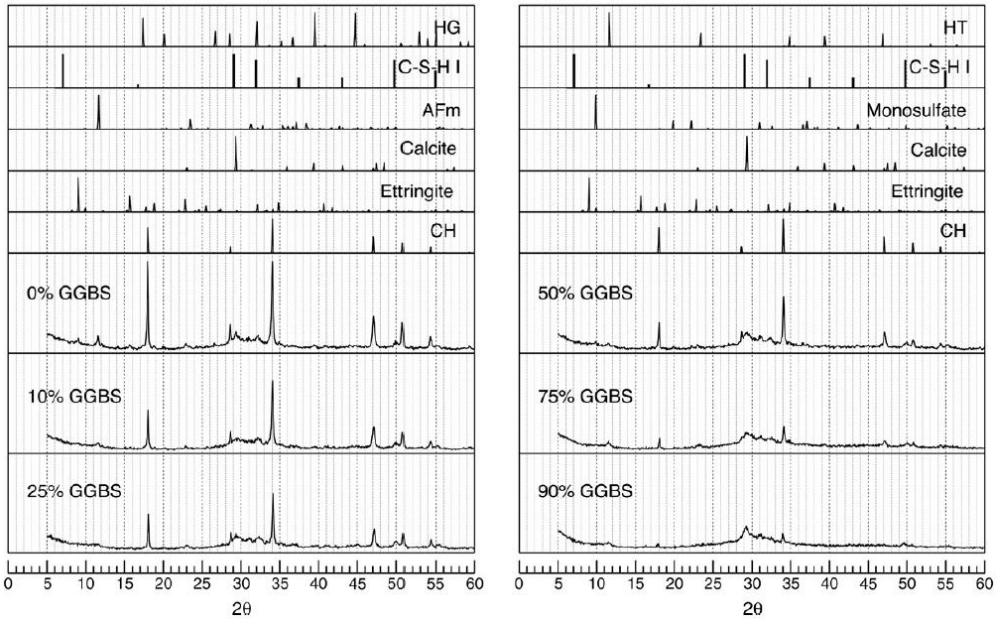


Figure 67 : Analyses minéralogiques par DRX des pâtes cimentaires contenant 0 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 % et 90 % de laitier, HT signifie hydrotalcite et HG hydrogrenat [132]

Le ciment CEM III utilisé au cours de cette thèse est composé à 71 % de laitier. La pâte cimentaire réalisée à partir de ce ciment a été étudiée plus en détails pour connaitre au mieux les phases en présence. Pour cela, des quantifications par la méthode Rietveld et des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées au sein du laboratoire de l'IMT Lille Douai et de Saint-Gobain Recherche (SGR). Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 35.

Les valeurs obtenues à l'aide de la méthode Rietveld se doivent d'être nuancées. En effet, les valeurs obtenues par l'analyse SGR pour l'ettringite et les C-S-H semblent surévaluées au vu des valeurs obtenues dans la bibliographie et sachant que la phase amorphe due au laitier non réagi n'est pas quantifiée. Pour la seconde quantification par la méthode Rietveld, les phases AFm, C_4AF et les C-S-H n'ont pas pu être quantifiées lors de l'analyse. La partie « amorphe » contient alors dans ce cas le laitier non réagi et les C-S-H. Ces biais sont à prendre en compte. Pour compléter ces résultats, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur pâte de ciment CEM III. Ces analyses vont permettre d'obtenir des valeurs plus fiables concernant la portlandite, néanmoins des approximations sont également faites sur l'interprétation des pics : la perte d'eau de 100 °C à 300 °C n'est associée, dans ce cas, qu'aux C-S-H sans prendre en compte l'ettringite et les C-A-S-H pouvant être décomposés dans cette plage de température. Le but de ces analyses n'est pas d'obtenir un assemblage quantitatif des phases en présence mais d'obtenir des résultats semi-quantitatifs afin d'avoir une vue d'ensemble des hydrates

en présence et de leurs quantités pour permettre par la suite de modéliser au mieux la pâte cimentaire CEM III.

Les compositions obtenues suivant les différentes méthodes étant parfois assez éloignées, une composition calculée a été réalisée en utilisant les rapports portlandite / hydrates et en se basant sur une pâte contenant 4 % de portlandite. Les rapports utilisés pour ce calcul sont soulignés dans le Tableau 35. Pour simplifier la modélisation de la pâte cimentaire, les phases anhydres ne sont pas prises en compte dans la composition calculée présentée dans le Tableau 36. Pour l'ettringite et les C-S-H, les rapports choisis sont les plus élevés afin de maximiser la présence de ces hydrates dans la pâte. De plus les rapports obtenus pour les différentes méthodes sont proches. Pour l'hydrotalcite et la calcite, les rapports obtenus à l'aide de la méthode Rietveld sont assez éloignés. Les valeurs obtenues avec l'ATG ont été privilégiées pour la calcite et l'hydrotalcite. Ce calcul est à nuancer notamment pour le laitier anhydre et les C-S-H. Les données recensées dans la littérature ont montré des quantités de C-S-H obtenues plus importantes (environ 40 cm^3/100g ou 47 % selon les références) et une plus grande part de laitier ayant réagi. En outre, pour les résultats obtenus avec la méthode Rietveld réalisée à l'IMT Lille Douai, il n'a pas été fait de distinction entre le laitier anhydre et les C-S-H. Cette valeur, notée amorphe dans le tableau, contient le laitier anhydre et les C-S-H. Dans la suite du chapitre, la composition présentée dans le Tableau 36 sera notée « pâte expérimentale calculée ».

Tableau 35 : Assemblage minéralogique en pourcentage massique de la pâte cimentaire CEM III obtenue par méthode Rietveld et par analyse thermogravimétrique, calcul des rapports portlandite / hydrates pour chaque assemblage proposé

	Méthode Rietveld (SG)	**Méthode Rietveld (IMT Lille Douai)**	**Analyse thermogravimétrique sur pâte de ciment CEM III**
C_3S	2,9	4,6	/
C_2S	3,8	0,5	/
C_4AF	2	/	/
C_3A	0,5	1	/
$CaSO_4$	/	0,3	/
Portlandite	11,5	6,1	3,49
Ettringite	21,6	15,1	/
Afm	8,4	/	/
Calcite	1,2	6	5,18
Hydrotalcite	6,9	1,5	1,84
C-S-H	41,3	/	10,6
Amorphe		63,7	/
Rapport portlandite /ettringite	**0,53**	0,40	/
Rapport portlandite /AFm	**1,37**	/	/
Rapport portlandite / hydrotalcite	1,67	4,07	**1,90**
Rapport portlandite /calcite	9,58	1,02	**0,67**
Rapport portlandite / C-S-H	0,28	/	**0,33**

Tableau 36 : Composition calculée pour la pâte cimentaire CEM III utilisée dans les essais de lixiviation

Hydrates	Pourcentage massique
Portlandite	4,00
Ettringite	7,51
AFm	2,92
Calcite	5,94
Hydrotalcite	2,11
C-S-H	12,15
Laitier anhydre	65,37

Les données obtenues sur la pâte cimentaire à l'aide de la bibliographie et des analyses menées sur la pâte permettent d'obtenir des informations sur les caractéristiques minéralogiques et chimiques que doit posséder la pâte cimentaire modélisée. Toutes les caractéristiques ne pourront pas être respectées, néanmoins ces données vont aiguiller les choix à faire afin d'obtenir une pâte cimentaire CEM III satisfaisante pour effectuer la modélisation des essais de lixiviation sur échantillons broyés.

2.3.2 Calcul de l'assemblage minéralogique initial de la pâte cimentaire CEM III par modélisation thermodynamique

Afin d'obtenir une pâte cimentaire CEM III proche de celle utilisée pour les tests de lixiviation expérimentaux, une modélisation thermodynamique de la pâte cimentaire a été effectuée en prenant en compte les paramètres fixes suivants : un E/C de 0,31 et un ciment CEM III composé à 71 % de laitier et 29 % de CEM I. Les paramètres ajustables sont les suivants :

- le taux de réaction du laitier parmi les 71 % du CEM III,
- le taux de réaction du CEM I parmi les 29 % du CEM III,
- l'ajout de calcite dans le CEM III,
- l'ajout d'anhydrite dans le CEM III,

Le Tableau 37 présente les gammes de valeurs testées pour les paramètres variables. Les compositions de CEM I et de laitier utilisées pour déterminer la composition théorique de la pâte cimentaire de CEM III modélisée sont celles présentées en chapitre II (Tableau 10). Il a été également supposé que, pour toutes les modélisations réalisées, le soufre présent a réagi en totalité.

Tableau 37 : Hypothèses et valeurs choisies lors de la modélisation thermodynamique de l'hydratation de CEM III

	Taux de réaction du laitier	**Taux de réaction du CEM I**	**Présence de calcite**	**Présence d'anhydrite**
Valeurs testées	5 % - 30 %	80 % - 95 %	Oui / Non Si oui : 4 %	Oui / Non Si oui : 6 %

La composition modélisée, présentée dans le Tableau 38, a été obtenue en supposant que 90 % de CEM I et 15 % du laitier ont réagi et que de la calcite et de l'anhydrite sont présents dans le matériau. On suppose également que la pâte cimentaire est composée à 55 % de laitier n'ayant pas réagi. La quantité molaire de chaque hydrate est calculée pour 5 g de pâte cimentaire afin d'obtenir les quantités introduites expérimentalement dans le réacteur de lixiviation. Ces quantités seront, par la suite, utilisées lors de la modélisation de la lixiviation de la pâte cimentaire. Le Tableau 38 rappelle, dans la colonne de droite, la composition obtenue expérimentalement et présentée dans le Tableau 36.

Tableau 38 : Composition de la pâte cimentaire CEM III modélisée thermodynamiquement

	Composition modélisée (% massique)	**Quantités obtenues pour 5 g de pâte cimentaire modélisée avec 45 % d'hydrates (en mmol)**	**Composition obtenue à partir des résultats expérimentaux (Tableau 36) (%massique)**
Portlandite	0,9336	0,63	4,00
Ettringite	7,113	0,28	7,51
AFm (Monocarbonate)	6,833	0,60	2,92
Calcite	0,335	0,17	5,94
Hydrotalcite (M_4AH_{10})	1,874	0,21	2,11
C-S-H ($C_{1.8}SH_{4.6}$)	27,909	5,74	12,15
Laitier anhydre	55,000	/	65,37

La pâte modélisée obtenue possède un pourcentage en calcite et hydrotalcite plus faible que pour la pâte expérimentale calculée (paragraphe 2.3.1 Tableau 36). La quantité de portlandite obtenue dans la composition modélisée est également plus faible par rapport aux résultats expérimentaux. Cet écart est lié au choix du C-S-H dans la base de données, un rapport C/S plus faible aurait conduit à une quantité de portlandite plus importante. La quantité de laitier hydraté est plus importante dans la pâte modélisée que dans la pâte expérimentale calculée (paragraphe 2.3.1 Tableau 36) mais reste encore

faible par rapport aux valeurs de la bibliographie. La quantité d'ettringite est similaire dans ces deux compositions et la quantité de C-S-H modélisée est plus importante que pour la composition calculée. Néanmoins, ce pourcentage en C-S-H reste faible comparativement à ce qui a pu être décrit dans la bibliographie où ce pourcentage est proche de 40 %. Les compositions obtenues dans la littérature possèdent également une quantité de laitier réagi plus importante. Les écarts entre la composition expérimentale et la composition modélisée sont nombreux et les différentes hypothèses testées ont permis d'obtenir une composition qui est, par certains aspects, plus proche des compositions de la littérature. Cette composition modélisée a été choisie car elle permet d'obtenir un pourcentage de C-S-H relativement haut tout en conservant une précipitation de portlandite et en ayant un pourcentage d'ettringite proche de celui obtenu expérimentalement.

La composition modélisée peut être modifiée en jouant sur les hypothèses de départ évoquées dans le Tableau 37. Ainsi considérer la présence d'anhydrite va influer sur la formation d'ettringite et des monosulfoaluminate de calcium (AFm), la présence initiale de carbonate va impacter la formation de calcite et va également entraîner la formation de monocarboaluminate de calcium au lieu monosulfoaluminate de calcium. Une augmentation du taux de laitier réagi conduit à une diminution de la quantité de portlandite mais augmente la précipitation des C-(A)-S-H et de l'hydrotalcite. Le taux de CEM I réagi aura une influence sur la quantité de portlandite et d'AFm précipitée. La formation des C-S-H est ici thermodynamiquement favorisée au détriment de la portlandite. Cet assemblage de phases et ces compositions seront utilisés comme base pour la modélisation thermodynamique de l'essai de lixiviation sur pâte broyée.

2.4. Modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure

Une démarche similaire à celle utilisée lors de la simulation de la lixiviation du laitier anhydre a été mise en œuvre pour estimer la quantité de laitier ayant réagi durant chaque renouvellement ; la quantité de laitier lixivié est ajustée à l'aide des quantités de calcium lixivié (Tableau 39). Au début de la lixiviation, les grains de laitier sont considérés peu accessibles par la solution de lixiviation car ils sont entourés par les hydrates cimentaires et donc réagissent peu [133]. Au second renouvellement, la pâte étant grandement lixiviée, le laitier peut à son tour l'être de façon notable. L'hydratation du laitier conduit à former une couche d'hydrates très peu solubles (mélange d'hydrotalcite et de C-A-S-H [40], [134]) autour des grains ce qui limite par la suite la lixiviation du laitier et explique la participation de moins en moins importante du laitier à la lixiviation. La Figure 68 montre une image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un grain de laitier et de sa couche d'hydrates pour une pâte de

CEM III composée à 70 % de laitier et après six mois d'hydratation. Cette image MEB laisse penser que la lixiviation du laitier hydraté pourra être sensiblement différente de celle du laitier anhydre.

Tableau 39 : Paramètres de modélisation de la lixiviation de la pâte cimentaire à l'eau ultra pure

Renouvellement	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume d'HNO_3 ajouté (mL)	90	45	20	6	6	4	4	4
Masse de laitier dissoute (g)	0	0,605	0,165	0,055	0,027	0,027	0,027	0,027

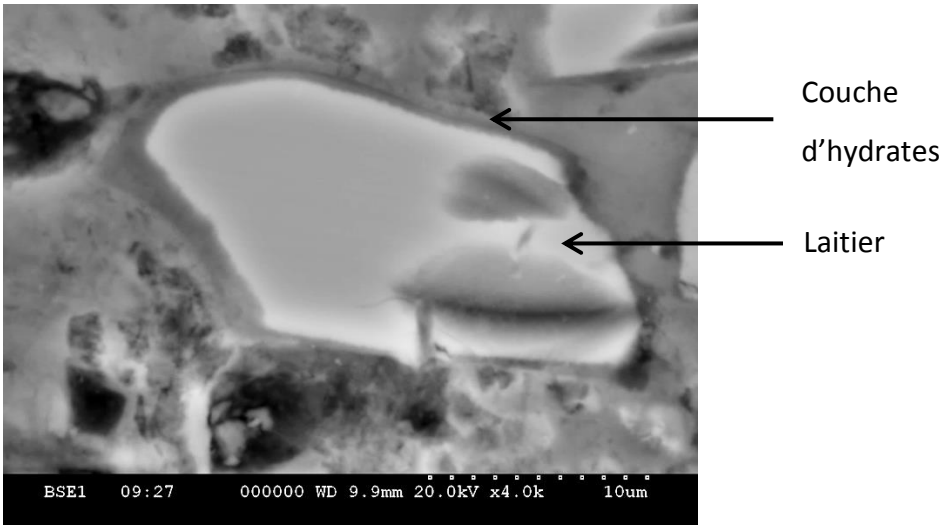


Figure 68 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section polie d'un grain de laitier et de sa couche d'hydratation au bout de 6 mois d'hydratation pour une pâte de CEM III composée à 70 % de laitier et 30 % de clinker

La Figure 69 présente les éléments lixiviés au cours de l'essai modélisé à l'eau ultra pure ainsi que l'assemblage des phases et l'évolution de ces dernières au cours des renouvellements. L'évolution de l'assemblage minéralogique montre, dans un premier temps, la lixiviation de la portlandite, des C-S-H de rapport C/S = 1,8, de l'ettringite, de l'hydrotalcite et du monocarbonate de calcium hydraté. Cette dissolution entraine une lixiviation importante de calcium ainsi que la précipitation de C-S-H de rapport C/S = 1,1, de calcite, de gibbsite et de M-S-H, grâce à l'apport d'aluminium, de silicium, de magnésium et de calcium. Les C-S-H de rapport 1,1 et la calcite sont ensuite lixiviés. L'apport continu d'aluminium permet la précipitation de gibbsite, l'apport de magnésium et le pH du lixiviat permettent la précipitation de M-S-H entre le 1er et le 2nd renouvellement. Néanmoins, par la suite, la quantité de magnésium n'est plus assez importante pour permettre la précipitation de M-S-H ce qui entraine leur

dissolution progressive tout au long des renouvellements. Ce phénomène peut également provenir du pH du lixiviat qui est de 8,46, les M-S-H introduits dans la base de données précipitant pour des pH supérieurs à 8,4 [129]. Le silicium apporté par la lixiviation des C-S-H et par le laitier permet la précipitation de SiO_2 amorphe (gel de silice) au 2nd renouvellement avant d'être à son tour lixivié. La solubilité du gel dépend également du pH en devenant très faible à des pH voisins de 7. Ainsi, la disparition du gel de silice au 4ième renouvellement est certainement induite par le pH de la simulation qui est voisin de 8.

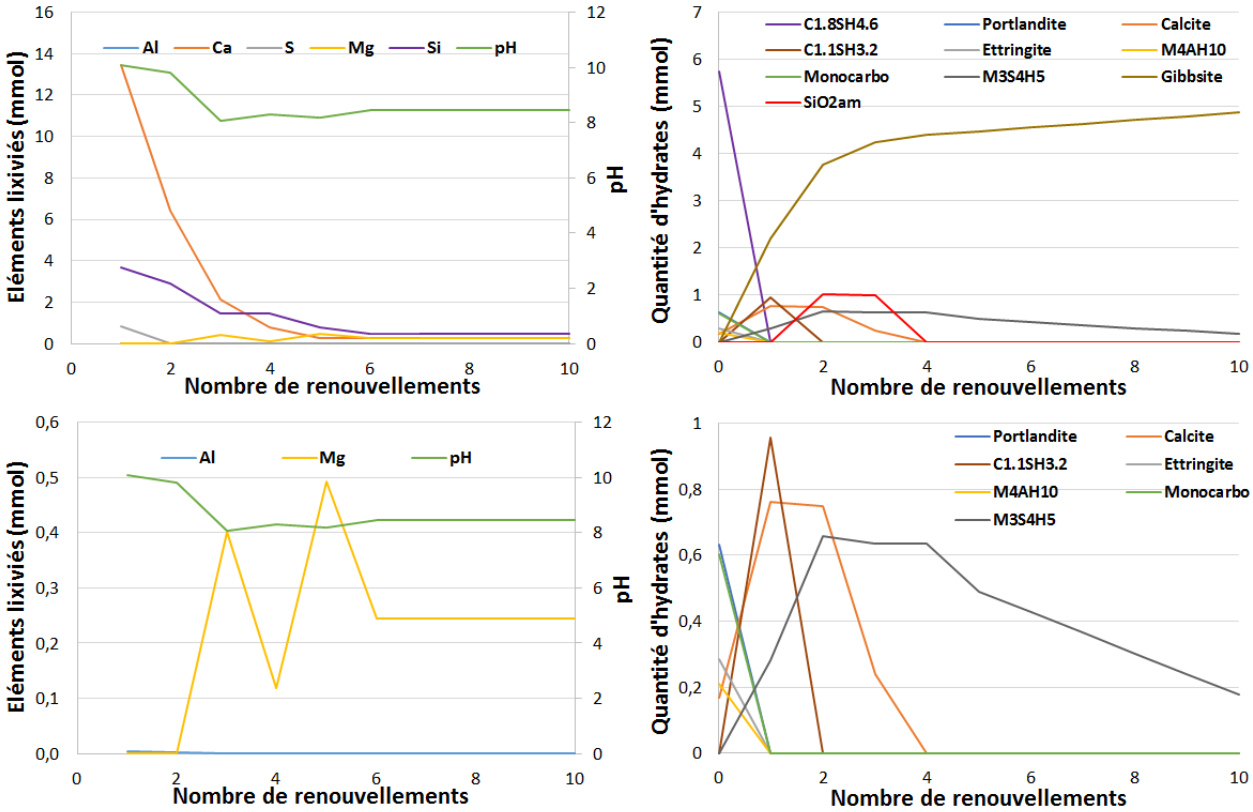


Figure 69 : Eléments lixiviés et assemblage minéralogique des phases obtenues suite à la modélisation de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure. Les graphiques du bas sont des agrandissements (i) à gauche des éléments lixiviés, (ii) à droite de l'assemblage minéralogique des phases obtenues.

Les concentrations cumulées ont été comparées aux concentrations expérimentales obtenues et sont présentées en Figure 70. Les concentrations modélisées sont notées « calc » et sont comparées aux données expérimentales obtenues par acidification puis filtration, notées « exp », et obtenues par filtration puis acidification des lixiviats, notées « exp filtré ».

Les concentrations cumulées obtenues pour le calcium correspondent quasi parfaitement aux données expérimentales, ce qui est cohérent puisque le calcium a été utilisé pour définir certains paramètres de la simulation comme la quantité de laitier ayant réagi.

Pour le silicium, l'allure des courbes obtenues est proche, néanmoins cet élément est plus lixivié lors de la modélisation que lors des expériences. Cette différence, qui avait été déjà observée lors de la simulation de la lixiviation du laitier, peut être notamment due au pH élevé de la simulation. Au début de l'essai la lixiviation de cet élément est gérée par la dissolution des C-S-H puis ensuite par celle du gel de silice. A partir du 4ème renouvellement, le silicium lixivié provient de la dissolution du laitier et des M-S-H.

Le magnésium lixivié modélisé diffère des concentrations expérimentales. Pendant les premiers renouvellements, le magnésium est trop peu lixivié : le magnésium relargué lors de la dissolution de l'hydrotalcite reprécipite instantanément sous forme de M-S-H. Cette phase est faiblement lixiviée jusqu'au 4ème renouvellement. Cette tendance s'inverse par la suite, où il y a, en modélisation, plus de magnésium lixivié. Cette augmentation provient d'une lixiviation plus intense des M-S-H. En effet, la dissolution des autres phases (à l'exception de la gibbsite) est totale, ce qui entraîne une hausse de la dissolution des M-S-H.

Pour l'aluminium, la majorité de l'aluminium libéré lors de la dissolution des hydrates (AFm, ettringite, hydrotalcite) précipite sous forme de gibbsite. Les concentrations lixiviées modélisées sont assez différentes des concentrations expérimentales, néanmoins, la valeur de ces concentrations est très faible. Au 8ème renouvellement il y a 0,007 mmol/L d'aluminium lixivié pour la modélisation contre 0,020 mmol/L pour l'aluminium obtenu après filtration puis acidification du lixiviat. Ces différences peuvent provenir de différents paramètres :

- de la congruence supposée lors de la modélisation de la dissolution du laitier ;
- de la granulométrie de la pâte cimentaire : lors de la modélisation, tous les hydrates sont accessibles instantanément alors qu'en pratique bien que l'échantillon soit broyé la diffusion est minimisée mais elle est toujours présente.

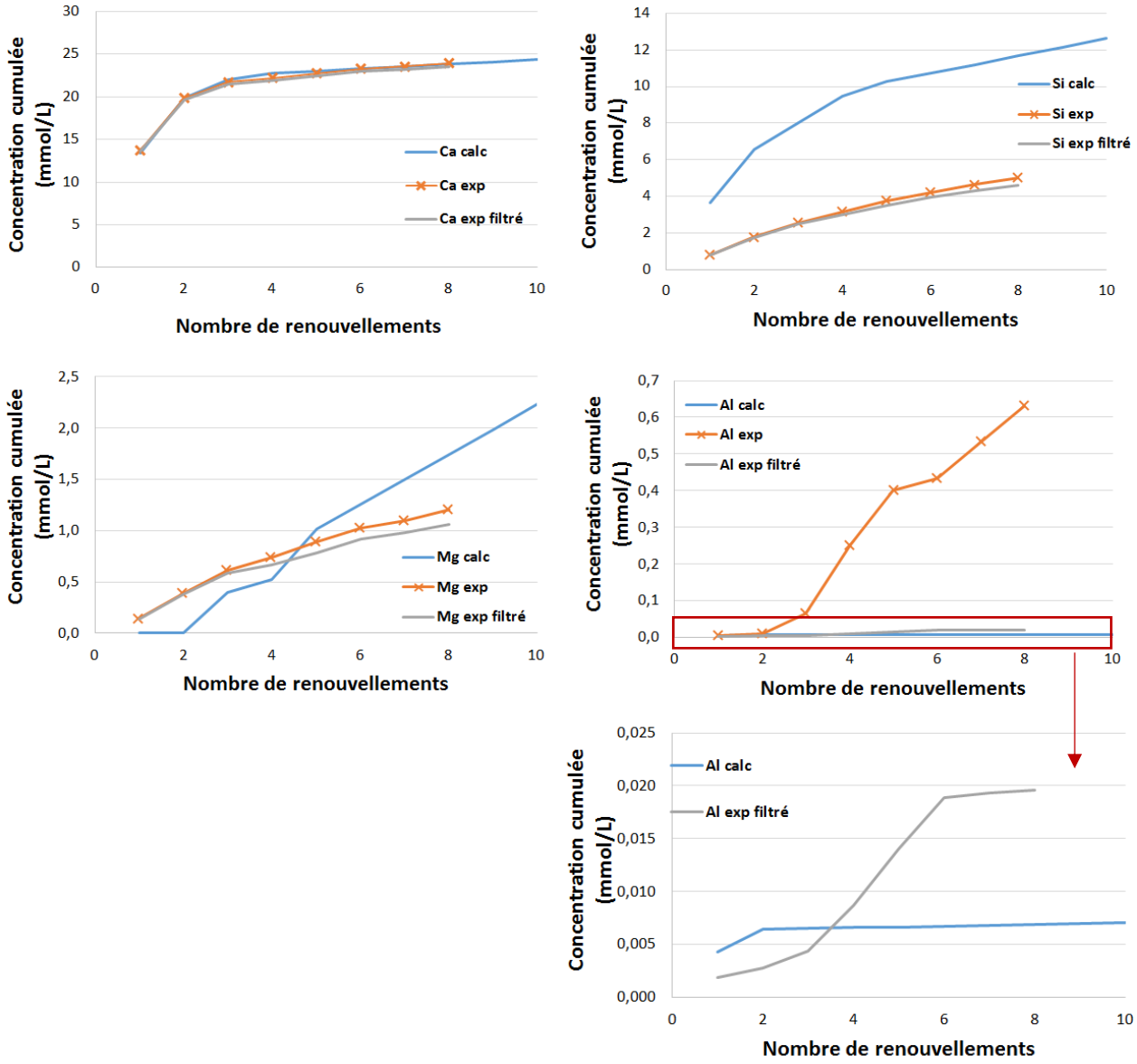


Figure 70 : Courbes de concentrations cumulées modélisées pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure en fonction du nombre de renouvellements (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et par filtration puis acidification des lixiviats (notées exp filtré). Le graphique en bas à droite est un agrandissement des concentrations cumulées obtenues pour l'aluminium modélisé et l'aluminium filtré puis acidifié.

2.5. Influence du pH lors de la modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique des échantillons broyés

L'écart le plus important entre simulation et expérience se situe au niveau du silicium qui est lixivié de manière trop importante même si la tendance de la courbe de silicium lixivié modélisée correspond à celle obtenue expérimentalement. Pour améliorer la modélisation, une voie possible est de réduire la solubilité de SiO_2 amorphe. En effet, le pH modélisé est plus basique que le pH expérimental et le SiO_2

amorphe y est plus soluble. Ce changement de solubilité permettra ainsi de corriger l'effet du pH sur le silicium.

Initialement, dans la base de données utilisée, la constante de solubilité de SiO_2 amorphe log(K) = -2,85 a été changée à -4. La Figure 71 montre l'évolution de la solubilité de SiO_2 amorphe en fonction du pH pour les deux constantes d'équilibre.

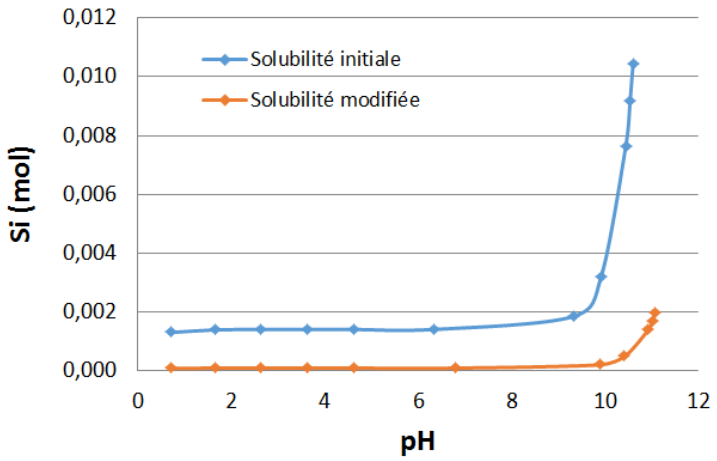


Figure 71 : Solubilité modifiée et initiale du SiO_2 amorphe en fonction du pH

Cette façon de procéder pour améliorer la simulation est empirique puisque la modification à effectuer dépendra du pH de la simulation relativement au pH expérimental qui dans notre cas est constant et égal à 7. Néanmoins, cette méthode a été appliquée aux deux simulations présentées précédemment avec à chaque fois une optimisation de la constante de solubilité de SiO_2 amorphe.

2.5.1. Modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique du laitier anhydre broyé à l'eau ultra pure

Les paramètres de lixiviation sont les mêmes que ceux précédemment utilisés pour la lixiviation du laitier et sont détaillés en Tableau 34. La valeur de la constante de solubilité du SiO_2 amorphe a été modifiée. Elle possède, pour cette modélisation, un log(K) = -4.

La Figure 72 présente les éléments lixiviés au cours de l'essai modélisé à l'eau ultra pure ainsi que l'assemblage des phases et l'évolution de ce dernier au cours des renouvellements. Les résultats obtenus montrent la précipitation de gibbsite mais aussi dans ce cas de SiO_2 amorphe.

La précipitation de SiO_2 amorphe entraine un changement de profil du silicium lixivié qui se rapproche de la courbe ainsi qu'un pH quasiment stable à 10.5 (Figure 73). La modification de la constante de

solubilité de SiO_2 amorphe n'a pas eu d'impact sur les courbes modélisées du calcium et du magnésium. Cette modification a également impacté la courbe cumulée de l'aluminium lixivié. En effet, il y a légèrement plus d'aluminium lixivié en modélisation qu'expérimentalement (pour les lixiviats filtrés puis acidifiés) : il y a eu un impact sur la précipitation de la gibbsite.

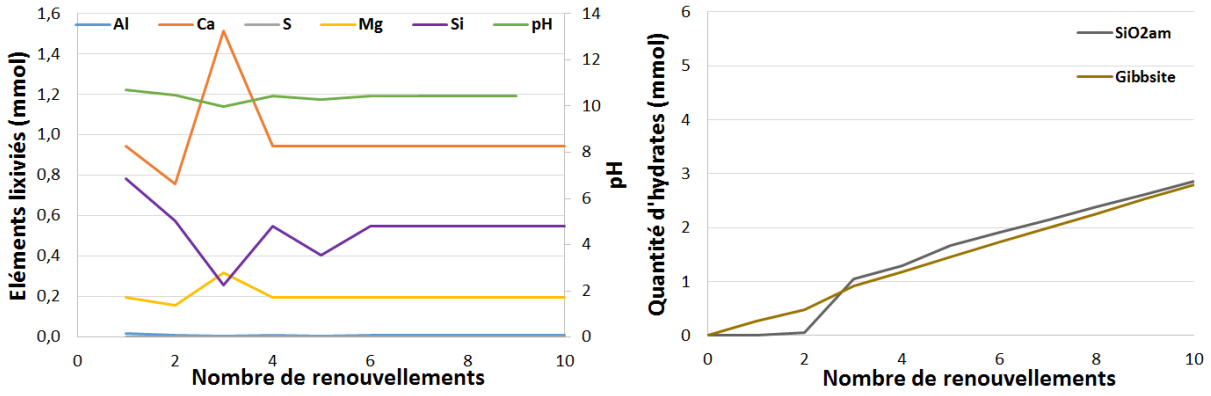


Figure 72 : Assemblage minéralogique des phases et éléments lixiviés obtenus suite à la modélisation thermodynamique de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure et à la modification de la constante de solubilité de SiO_2

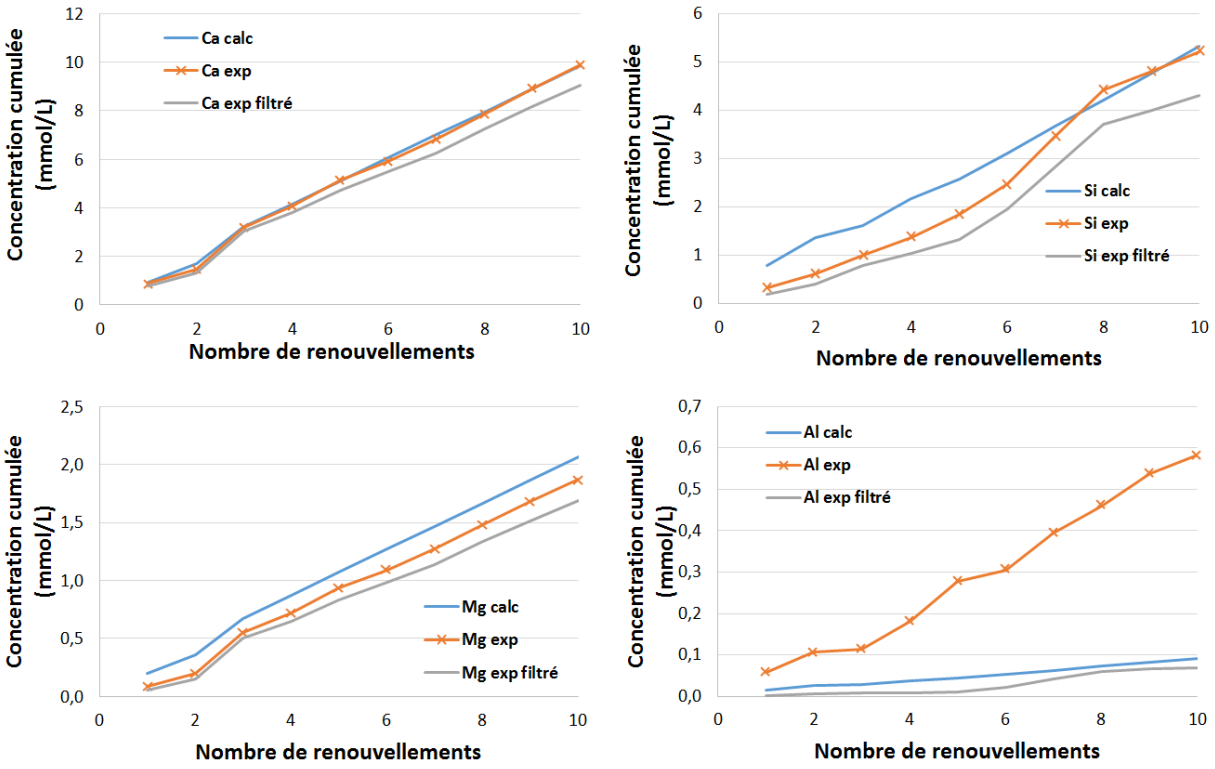


Figure 73 : Courbes de concentrations cumulées modélisées pour le laitier lixivié à l'eau ultra pure en fonction du nombre de renouvellements (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et par filtration puis acidification des lixiviats (notées exp filtré) avec modification de la constante de solubilité de SiO_2

2.5.2. Modélisation thermodynamique de la lixiviation semi-dynamique de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure

Les paramètres de lixiviation utilisés ont également été conservés pour cette modélisation (Tableau 39). La constante de solubilité du SiO_2 amorphe utilisée ici diffère de celle modifiée pour le laitier car les pH obtenus ne sont pas identiques. La valeur de la constante de solubilité pour cette modélisation est log(K) = -3,55.

La Figure 74 présente les éléments lixiviés au cours de l'essai modélisé de lixiviation de pâte CEM III à l'eau ultra pure ainsi que l'assemblage des phases et l'évolution de ce dernier au cours des renouvellements. L'assemblage des phases a peu évolué avec le changement de constante. Il y a toujours une dissolution rapide de la portlandite, de l'ettringite, des C-S-H de rapport 1,8, du monocarbonate et de l'hydrotalcite. La calcite va légèrement reprécipiter avant de se dissoudre à nouveau. Il en est de même pour les C-S-H de rapport 1,1 et les M-S-H qui précipitent pour se dissoudre lentement au fur et à mesure des renouvellements. La formation de gibbsite et de SiO_2 amorphe est observée au cours des renouvellements en quantité importante, pendant les deux premiers renouvellements, qui diminue par la suite jusqu'à la fin du test. Cette modification de constante entraine une stabilisation du pH légèrement en dessous de 9 et une diminution du silicium relargué à partir du 3ème renouvellement.

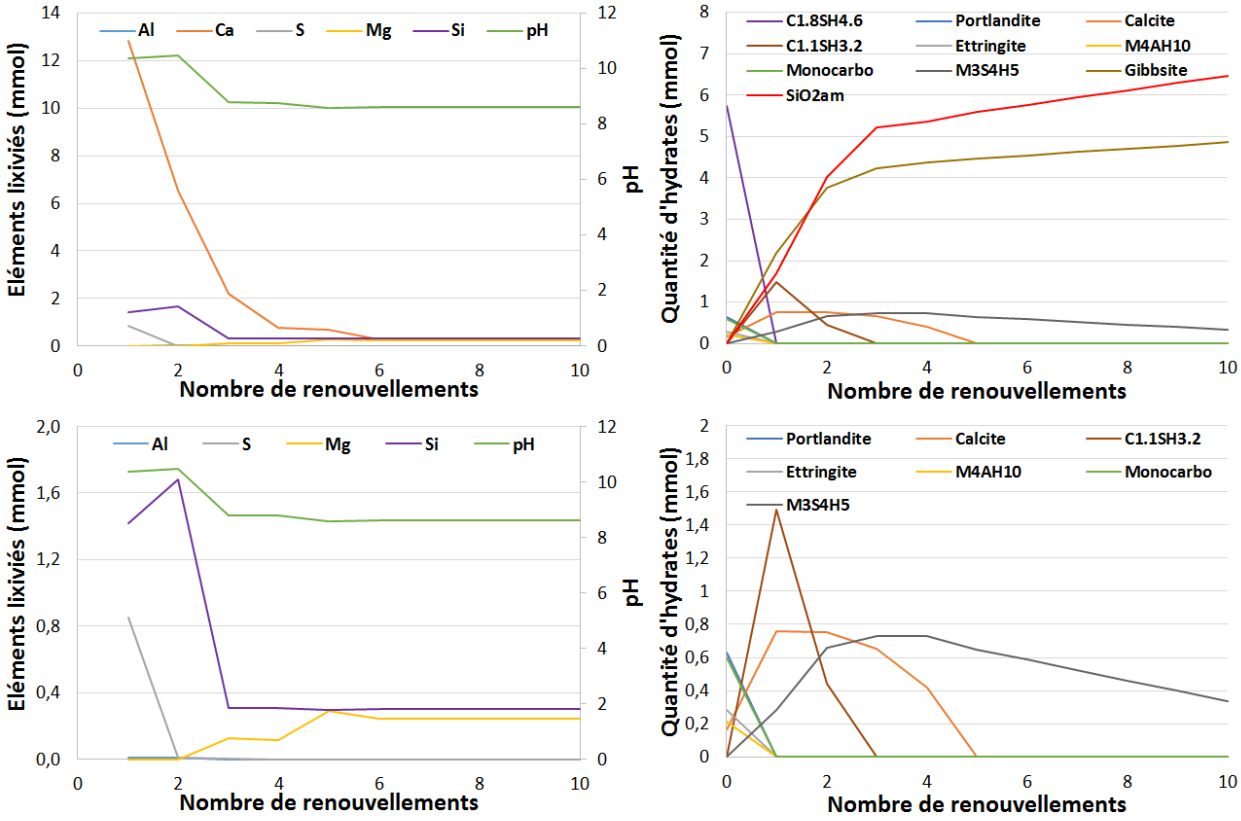


Figure 74 : Eléments lixiviés et assemblage minéralogique des phases obtenues suite à la modélisation de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure et à la modification de la constante de solubilité de SiO_2. Les graphiques du bas sont des agrandissements (i) à gauche des éléments lixiviés, (ii) à droite de l'assemblage minéralogique des phases obtenues.

La Figure 75 compare les concentrations cumulées obtenues par modélisation avec les concentrations cumulées expérimentales. Pour l'aluminium, seule la courbe obtenue pour le lixiviat filtré puis acidifié est présentée. Pour le silicium, la courbe de concentration cumulée modélisée diffère en quantité lixiviée et en allure de courbe pour les premiers renouvellements Néanmoins les concentrations finales obtenues sont proches des courbes expérimentales. La précipitation de SiO_2 amorphe permet d'obtenir une lixiviation plus faible du silicium.

Le changement de la constante d'équilibre de SiO_2 amorphe a également modifié le comportement du magnésium. Une période de latence est observée au début de l'essai avant que le magnésium s'accumule en solution. Elle est due à la précipitation de M-S-H suite à la lixiviation de l'hydrotalcite au premier renouvellement et à la lixiviation du laitier. La lixiviation de magnésium débute au 2nd renouvellement avec la dissolution du laitier et, à partir du 3ème renouvellement, la dissolution progressive des M-S-H apporte une autre source de magnésium. Ainsi, la courbe modélisée obtenue diffère de la courbe expérimentale qui ne présente pas de période de latence. Néanmoins, cet exemple

démontre, qu'une période de latence peut être induite par l'évolution minéralogique de la pâte de CEM III.

Pour l'aluminium, la modification de constante a entrainé une lixiviation légèrement plus importante de l'aluminium au début de l'essai. Néanmoins, en fin de test, les concentrations cumulées modélisées et expérimentales (données pour les lixiviats filtrés puis acidifiés) sont quasi identiques.

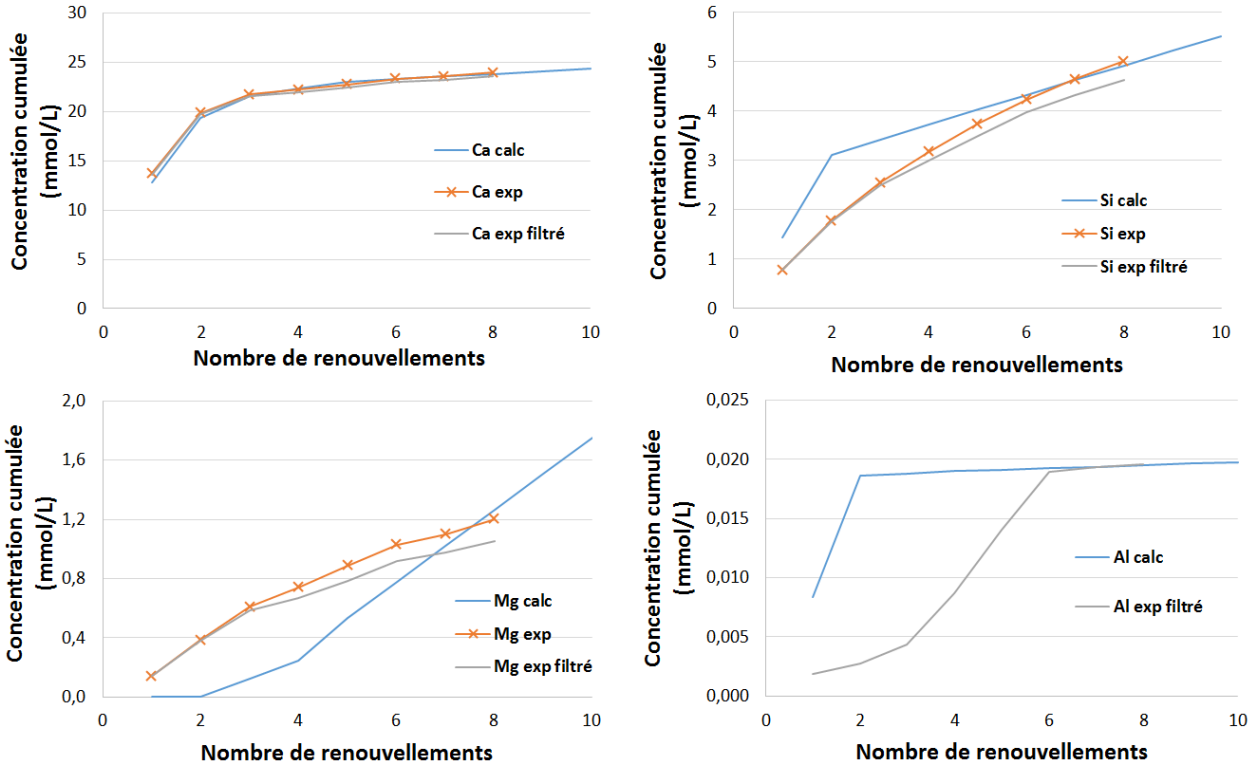


Figure 75 : Courbes de concentrations cumulées modélisées pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure en fonction du nombre de renouvellements (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et par filtration puis acidification des lixiviats (notées exp filtré) avec modification de la constante de solubilité de SiO_2

L'utilisation de PhreeqC permet de réaliser une première approche thermodynamique de la modélisation des tests de lixiviation des pâtes de CEM III broyées. Le modèle utilisé possède plusieurs différences par rapport aux tests de lixiviation semi-dynamique menés : le pH modélisé n'est pas maintenu à 7, les renouvellements sont gérés par la quantité d'HNO_3. Les résultats obtenus avec PhreeqC ont montré une lixiviation totale des hydrates cimentaires, exceptée de la calcite, lors du premier renouvellement ce qui engendre la précipitation de gel de silice, de gibbsite, de M-S-H et de calcite. L'approche menée avec PhreeqC semble surestimer la lixiviation des hydrates cimentaires au cours des premiers renouvellements. L'aluminium lixivié modélisé diffère de l'expérimental au début de l'essai. En revanche, des résultats similaires sont observés pour ces deux courbes à partir du 6ème renouvellement. L'écart entre le pH modélisé a un impact principalement sur le silicium (le

changement de constante de SiO_2 permet une meilleure adéquation entre les résultats modélisés expérimentaux) et sur le magnésium (précipitation de M-S-H car le pH est supérieur au pH de précipitation des M-S-H dans le lixiviat). Ces résultats seront discutés plus en détails en partie 4 du chapitre avec l'éclairage supplémentaire que représente la modélisation des essais en fonction du temps effectuée à l'aide de Sumo et présentée dans la partie suivante du chapitre. L'approche menée avec Sumo se base sur cette première approche puisque les phases minérales utilisées ont été affinées avec les résultats obtenus avec PhreeqC. Elle va également permettre de combler certains écarts avec la réalité expérimentale qui avaient été observés avec Phreeqc. Elle permet également de prendre en compte les cinétiques de réaction (précipitation et dissolution) des hydrates et d'affiner ainsi la modélisation de leur lixiviation.

3. Simulation thermodynamique et cinétique des essais de lixiviation sur matériaux broyés

Suite aux modélisations thermodynamiques menées sur échantillon broyé, une simulation cinétique des essais de lixiviation semi-dynamique a été mise en place en s'appuyant sur les résultats obtenus à l'aide de PhreeqC. Cette seconde approche vise à prendre en compte les cinétiques de réaction de précipitation/dissolution, à simuler l'essai de lixiviation semi-dynamique en fonction du temps et ainsi à prévoir à plus long terme la dégradation des matrices cimentaires. Dans cette partie, l'essai de lixiviation semi-dynamique sur échantillon broyé va être simulé et en s'appuyant sur les résultats expérimentaux, les cinétiques des réactions pourront être déterminées.

Cette simulation est réalisée avec le logiciel Sumo, développé par Dynamita. C'est un logiciel de simulation dynamique, initialement utilisé pour la simulation des stations de traitements des eaux ou d'épuration [105]. Il a été adapté au système cimentaire étudié en utilisant la base de données thermodynamique définie précédemment. Ce logiciel permet de prendre en compte la cinétique des réactions chimiques.

Sumo est basé sur la conservation de la masse à travers les équilibres solide/liquide écrits pour les différentes espèces chimiques considérées. Il utilise une matrice de Gujer afin d'organiser les variables d'états (c'est-à-dire la composition du système, aussi bien dans la phase solide que pour les espèces en solution), la stœchiométrie associée à chaque réaction chimique considérée et l'équation cinétique choisie pour la précipitation ou la dissolution du composé considéré. Chaque ligne de cette matrice correspond à un procédé ; sur cette ligne, un « -1 » indique le réactif dissous, tandis que les autres cellules indiquent les proportions massiques des produits de la réaction correspondant à la ligne de la matrice de Gujer. Ainsi, chaque ligne permet de représenter la dissolution d'une phase cimentaire.

Chaque colonne correspond à un composé, c'est-à-dire qu'il y a une colonne par élément considéré dans le système, que ce soit sous forme de phase particulaire (noté X) ou sous forme de phase soluble (noté S), ce qui permet d'exprimer la stœchiométrie de chaque hydrate par rapport à ces éléments (Al, Ca, Mg…). Pour chaque phase cimentaire considérée, qu'elle soit initialement présente dans le matériau ou bien qu'il s'agisse d'une phase intermédiaire apparaissant au cours de la lixiviation, une colonne correspondante a été ajoutée [135]. Cette matrice permet ainsi de définir chaque phase minérale avec sa stœchiométrie et l'équation de dissolution associée ainsi que la cinétique et l'ordre de réaction pour chaque dissolution d'hydrate. Une partie de la matrice de Gujer utilisée pour ce système est présentée en Annexe 7, Tableau 7.1.

Par rapport aux modélisations précédentes sous PhreeqC, les essais modélisés sous Sumo ont été maintenus à pH 7, en simulant les renouvellements en fonction du temps de façon analogue aux renouvellements de solutions réalisés pendant les essais expérimentaux.

3.1. Démarche mise en place pour simuler la lixiviation semi-dynamique des échantillons broyés à l'aide de Sumo

3.1.1. Création de la base de données cimentaires pour le logiciel Sumo

Le logiciel Sumo est initialement prévu pour la simulation de station de traitement des eaux et des stations d'épuration. Afin de construire un modèle adapté aux objectifs et à la complexité du système, la première étape de cette démarche est de créer une base de données cimentaires pour le logiciel. Elle va permettre ainsi d'adapter le logiciel aux matériaux à modéliser.

La base de données cimentaires de Sumo est tirée de la base de données thermodynamique utilisée pour le logiciel PhreeqC et des résultats de modélisation obtenus. En effet, les premières modélisations réalisées avec PhreeqC ont permis de déterminer les phases potentiellement formées au cours de la lixiviation et d'affiner le nombre de phases choisies pour Sumo. Ainsi, seules les phases minérales nécessaires à la modélisation ont été utilisées dans la base de donnée de Sumo, à savoir : la portlandite, l'ettringite, deux C-S-H ($C_{1.1}SH_{3.2}$, $C_{1.8}SH_{4.6}$), l'hydrotalcite, le monocarboaluminate de calcium (noté AFmc), la strätlingite, la calcite, l'$Al(OH)_3$ amorphe, le gel de silice (SiO_2 amorphe), deux M-S-H ($M_3S_2H_5$, $M_3S_4H_5$) et le laitier. Les produits de solubilités utilisés pour PhreeqC sont repris dans cette base. Contrairement à la base de données utilisée pour PhreeqC, la forme amorphe de l'$Al(OH)_3$ a été privilégiée par rapport à la gibbsite car elle permet de faire une simulation plus précise, notamment avec la prise en compte des constantes cinétiques de l'$Al(OH)_3$, de l'aluminium lixivié. Les premières simulations de l'essai de lixiviation, réalisées avec Sumo, ont montré une meilleure corrélation entre les concentrations en aluminium lixiviées et modélisées lorsque l'$Al(OH)_3$ amorphe est pris en compte.

On a ainsi dans PhreeqC, la gibbsite avec log(K) = 7,15 et dans Sumo, $Al(OH)_3$ amorphe avec log(K) = 8,12.

Chaque phase est définie selon sa réaction chimique, son produit de solubilité et par des variables d'états qui lui sont associées telles que la quantité de matière (définie par la masse d'échantillon introduite et par la composition de la pâte CEM III choisie) et les constantes cinétiques de précipitation et de dissolution. Ces deux dernières variables sont, par défaut, fixées par le logiciel. Les essais expérimentaux de lixiviation sur échantillons broyés vont permettre de recaler ces paramètres afin d'optimiser la lixiviation des phases simulées. Ces données n'étant pas disponibles pour le laitier, il a été introduit de manière différente des autres phases cimentaires. La méthode choisie sera détaillée en paragraphe 3.2.

De plus, afin de compléter la base de données de Sumo, les formes ioniques des espèces ont été ajoutées, afin de tendre vers une meilleure description des espèces dans les lixiviats modélisés. Par exemple, pour l'aluminium les formes ioniques considérées sont *:* Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^{-}$.

Une fois la base de données complétée, une étape de validation a été réalisée afin de vérifier la concordance des bases de données entre PhreeqC et Sumo. Pour cela, la dissolution d'une phase pure cimentaire dans de l'eau ultra pure est réalisée, à la fois avec PhreeqC et Sumo. Les concentrations obtenues et les quantités de phase pure restantes sont ensuite comparées et la phase peut être alors validée si les résultats concordent.

3.1.2. Mise en place de l'essai de lixiviation semi-dynamique avec le logiciel Sumo

Le logiciel Sumo permet de schématiser et de visualiser les essais à modéliser. Chaque élément de l'essai de lixiviation doit être retranscrit dans Sumo en utilisant les procédés dont dispose le logiciel. Ces essais sont effectués sur pâte de CEM III broyée à 30 °C pendant 1 mois.

La Figure 76 présente l'essai de lixiviation semi-dynamique réalisé sous Sumo. Les différents composants du test réalisé en laboratoire sont présents :

1. Maintien du pH : Ce procédé permet de contrôler le pH à la valeur consigne qui est ici de 7. Il est l'équivalent du pH-mètre dans le test expérimental.
2. Ajout d'HNO_3 : Dès que la valeur de consigne du pH est supérieure à 7, un volume d'HNO_3 est ajouté afin de réguler le pH. La vitesse d'ajout peut être modifiée de manière à reproduire au mieux la vitesse d'ajout des titreurs utilisés expérimentalement. Il est relié au procédé de maintien du pH.

3. Simulation d'un réacteur à volume variable : ces procédés simulent le réacteur contenant le matériau cimentaire broyé.
4. Réalisation des renouvellements : lors de cette étape, un volume de solution de lixiviation est injecté dans le réacteur ce qui permet de renouveler la phase liquide du réacteur. Les renouvellements sont effectués en fonction du temps, comme cela a été fait lors des essais en laboratoire. Les échéances de renouvellement choisies sont basées sur les renouvellements expérimentaux.
5. Filtration des lixiviats : ce procédé s'effectue en parallèle de l'étape précédente. Lorsque la « nouvelle » solution de lixiviation arrive au niveau du réacteur, le lixiviat en est évacué. Cette étape permet alors de récupérer, d'un côté, la poudre lixiviée et de la réinjecter dans le réacteur et, de l'autre, de récupérer le lixiviat.

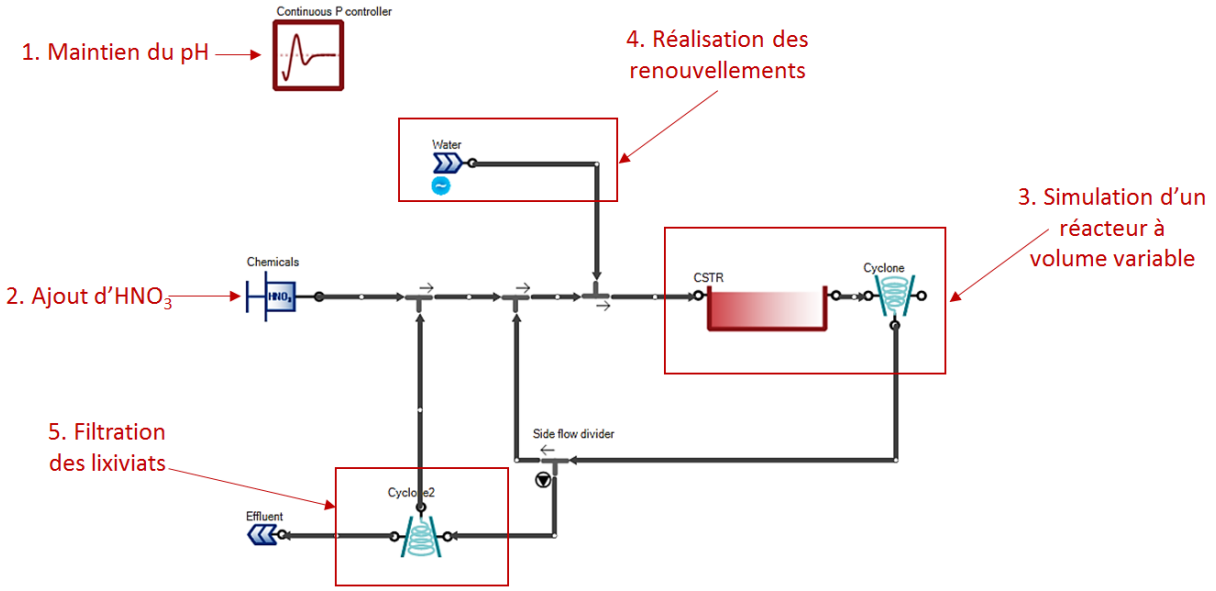


Figure 76 : Essai de lixiviation semi-dynamique schématisé selon les procédés du logiciel Sumo

Dans cette partie, les essais de lixiviation broyés du chapitre III sont simulés. Ainsi, lors de ces simulations, 5 g de la pâte de CEM III modélisée et 5 g de laitier ont été lixiviés dans un litre d'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C.

Une fois la base de données créée puis validée et l'essai de lixiviation semi-dynamique implanté dans Sumo, les constantes cinétiques des réactions de précipitation et de dissolution de chaque hydrate sont ajustées de manière à obtenir des courbes de concentrations lixiviées simulées proches des courbes obtenues expérimentalement. Précisons que, en raison de la complexité chimique du sytème modélisé, un grand nombre de constantes cinétiques doivent être identifiées, tandis que les sorties du modèles, à comparer aux résultats expérimentaux, sont, en proportion, peu nombreuses, de sorte que

plusieurs jeux de valeurs pour les constantes cinétiques des réactions permettent une approximation satisfaisante des courbes expérimentales. Un recalage global des constantes a été réalisé, en minimisant l'écart par rapport aux valeurs initiales par défaut pour ce type de réactions de dissolution/précipitation. Le Tableau 40 donne un exemple des constantes cinétiques de réaction ajustées au fur et à mesure des essais simulés. L'ensemble des valeurs est disponible en Annexe 7, Tableau 7.2. Les cinétiques de dissolution des hydrates suivent l'odre de lixiviation des phases observées dans ce chapitre et dans la littérature [64], [96], [106]. Ainsi la portlandite présente une constante cinétique plus importante que celle de l'AFmc, elle-même plus élevée que celle de l'ettringite. Pour les C-S-H, la constante cinétique du rapport C/S, égale à 1,8, est plus élevée que celle des C-S-H de rapport 1,1. Ces constantes ont ensuite été ajustées de manière à ce que la courbe modélisée du calcium corresponde à la courbe expérimentale. La constante de l'hydrotalcite a été affinée en se basant sur la courbe du magnésium. Ces hydrates (AFmc, ettringite, hydrotalcite) contiennent également de l'aluminium, la courbe expérimentale de cet élément a également été prise en compte pour caler ces constantes cinétiques. L'ajustement de la constante de l'$Al(OH)_3$ est également réalisé. De la même manière, les constantes cinétiques des C-S-H et du gel de silice ont été calées au mieux sur celle du silicium. Par défaut dans le logiciel Sumo, la constante de précipitation est dix fois plus grande que la constante de dissolution. Ce choix est fait pour tenir compte du fait que la dissolution est un processus limité par la surface de contact et est plus lent. Ce rapport a été conservé pour les phases minérales.

Tableau 40 : Constantes cinétiques de précipitation de dissolution associées à la calcite, l'ettringite et la portlandite

Symbole	Nom	Valeur	Unité
$qCaCO_3$,PREC	Rate of $CaCO_3$ precipitation	25	$g.m^{-3}.d^{-1}$
$qCaCO_3$,DISS	Rate of $CaCO_3$ dissolution	2,5	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qAFt,PREC	Rate of qAFt,PREC	2000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qAFt,DISS	Rate of qAFt,DISS	200	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCH,PREC	Rate of qCH,PREC	200000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCH,DISS	Rate of qCH,DISS	20000	$g.m^{-3}.d^{-1}$

3.2. Simulation de la lixiviation du laitier broyé avec Sumo

Pour ces simulations, la prise en compte du laitier avec Sumo est différente de celle mise en œuvre pour PhreeqC. En effet, avec ce dernier, l'ajout du laitier se faisait en le considérant comme dissous dans la solution de lixiviation et le pourcentage massique de laitier impliqué à chaque renouvellement a été ajusté sur les concentrations de calcium lixiviées obtenues lors de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure.

Avec Sumo, une phase « Laitier » a été créée dans la base de données. Elle n'est pas définie par une constante thermodynamique mais à l'aide de sa composition élémentaire en pourcentage massique et par des données cinétiques (ordre de la réaction et constante de dissolution) qui seront à déterminer à l'aide des données expérimentales, notamment en se basant sur la lixiviation du calcium.

Cette étape permet de définir les données cinétiques associées au laitier nécessaire afin de pouvoir, par la suite, simuler la lixiviation de la pâte cimentaire. Elle va également permettre d'affiner la constante cinétique de précipitation et de dissolution de l'$Al(OH)_3$, qui d'après les résultats expérimentaux et la modélisation faite avec PhreeqC, précipite au cours de l'essai dans le lixiviat. Cette simulation se base sur l'essai expérimental de lixiviation du laitier anhydre lixivié à l'eau ultra pure (chapitre III).

L'évolution de la quantité des phases au cours de l'essai de lixiviation est présentée en Figure 77. Une lixiviation quasi linéaire du laitier est observée au cours des 30 jours de l'essai. Elle s'accompagne d'une précipitation d'$Al(OH)_3$.

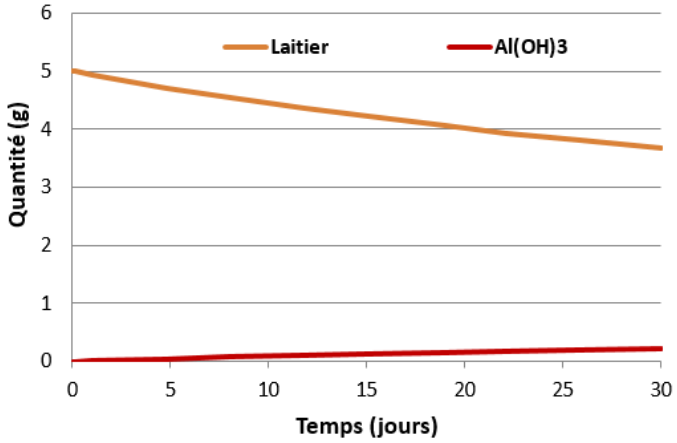


Figure 77 : Evolution de la quantité des phases au cours de la lixiviation du laitier à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C

Les constantes cinétiques du laitier ainsi choisies ont permis de simuler la lixiviation du laitier à l'eau ultra pure pendant 1 mois. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 78. Elle compare les concentrations cumulées lixiviées obtenues à l'aide de Sumo (notées calc) aux concentrations cumulées lixiviées obtenues expérimentalement (notées exp). Ces concentrations sont obtenues suite à l'analyse des lixiviats acidifiés puis filtrés. Pour l'aluminium, la courbe cumulée expérimentale obtenue suite à la filtration puis à l'acidification des lixiviats est présentée (notées exp filtré). Elle permet de prendre en compte la précipitation d'$Al(OH)_3$ se produisant dans le lixiviat au cours de l'essai.

Les paramètres cinétiques du laitier ont été affinés en se basant sur les résultats expérimentaux du calcium permettant, de fait, d'obtenir une bonne corrélation entre la courbe expérimentale et la courbe modélisée. Les résultats obtenus pour le magnésium lixivié modélisé sont proches de la courbe expérimentale, en termes d'allure des deux courbes, et de valeurs de concentrations lixiviées finales (1,9 mmol/L pour Mg exp et 2,1 mmol/L pour Mg calc). Les résultats diffèrent cependant pour le silicium et l'aluminium modélisés. En effet, les concentrations simulées obtenues pour le silicium sont plus importantes que les concentrations expérimentales. De même, l'allure des courbes de l'aluminium calc et exp filtré diffère dès le début de l'essai. Une hausse de la concentration est observée au cours du 1er jour de la lixiviation pour l'aluminium calculé. Cet élément est, pendant la suite de l'essai, lixivié de manière plus lente et linéaire. Expérimentallement, l'aluminium est peu lixivié au début de l'essai puis une lixivitaion plus importante a lieu à partir du 15ème jour.

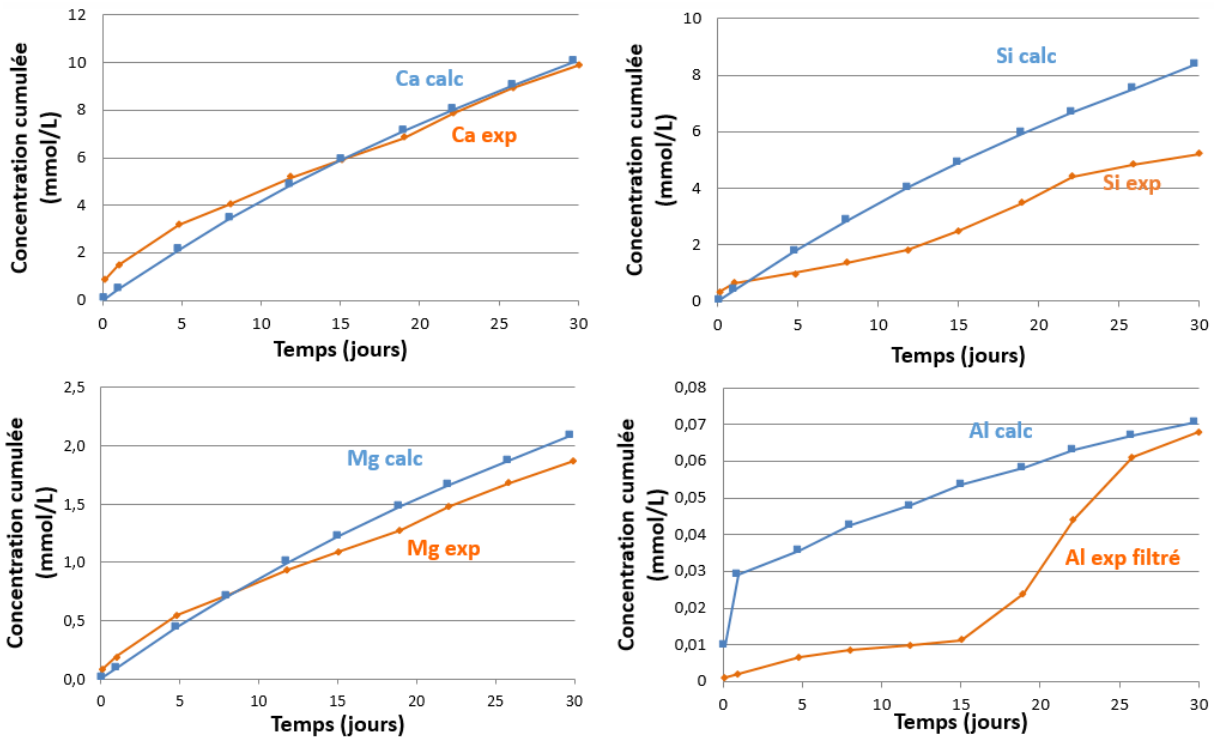


Figure 78 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour le laitier lixivié à l'eau ultra pure en fonction du temps (noté calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) et pour l'aluminium par filtration puis acidification des lixiviats (notées Al exp filtré)

Ces résultats sont proches de ceux obtenus lors de la modélisation du laitier avec PhreeqC. L'ajustement de la constante cinétique d'$Al(OH)_3$ a permis de mieux faire correspondre les concentrations finales de l'aluminium lixivié avec Sumo qu'avec PhreeqC (Figure 63 et Figure 73). Dans ces essais, le pH est maintenu à 7 mais le même comportement pour le silicium calculé est observé ici :

les concentrations obtenues pour le silicium calculé sont plus élevées que celles du silicium expérimental. Avec PhreeqC, la différence entre le pH modélisé et le pH experimental était avancé pour expliquer que cet écart. Avec Sumo, cette différence est due à la prise en compte du laitier et conforte une des hypothèses faite précedemment lors de la lixiviation du laitier modélisée avec PhreeqC : la dissolution du laitier anhydre est probablement incongruente. Cette différence observée pourrait également provenir des éléments pris en compte pour introduire le laitier dans la base de données de Sumo, seuls les éléments principaux ont été considérés (Ca, Si, Mg, Al et S). La simulation de la lixiviation du laitier pourrait être ajustée et affinée en introduisant une constante de dissociation pour chacun des élément du laitier.

L'ajustement de la constante cinétique du laitier par rapport au calcium entraine une surestimation de la lixiviation du laitier. En effet, lors de cette simulation, 1,36 g de laitier a été dissous et 94 mL d'HNO_3 ont été ajoutés pour maintenir le pH à 7. Expérimentalement, environ 1 g de laitier a été dissous (en prenant en compte la perte de masse due à la filtration) et 64 mL d'HNO_3 ont été ajoutés.

Comme lors de la modélisation des essais avec PhreeqC, la modélisation du laitier permet de valider la démarche mise en place avant de simuler la lixiviation de la pâte de CEM III. Le laitier présent dans la pâte cimentaire sera simulé, dans la suite, de la même manière que pour la lixiviation de laitier anhydre et ne permettra pas de simuler la couche présente autour du grain.

3.3. Simulation de la lixiviation de la pâte de CEM III broyée avec Sumo

3.3.1. En utilisant la composition de pâte de CEM III précédemment modélisée

Pour la simulation de la lixiviation de pâte de CEM III, la composition de la pâte CEM III détaillée dans le Tableau 38 est, dans un premier temps, utilisée. La lixiviation de 5 g de cette pâte de CEM III a été simulée à l'eau ultra pure à 30 °C pendant un mois. Le pH est maintenu à 7. La Figure 79 présente l'évolution des phases minérales simulées au cours du temps, le graphique de droite est un agrandissement des courbes du graphique de gauche. La Figure 80 présente les concentrations cumulées simulées pour Ca, Si, Mg, et Al. Comme pour le laitier, la courbe de l'aluminium est comparée à l'aluminium des lixiviats filtrés puis acidifiés.

On peut observer, sur la Figure 79, dans un premier temps, une dissolution progressive du laitier au cours de l'essai mais également de l'hydrotalcite et de la calcite. Il y a également une lixiviation très rapide de la totalité de la portlandite et une décalcification des C-S-H qui se traduit sur la figure par la lixiviation des C-S-H de rapport C/S =1,8 suivie de la précipitation des C-S-H de rapport C/S = 1,1 au cours du premier renouvellement. La décalcification des C-S-H de rapport 1,1 se poursuit et se traduit

par la formation d'un gel de silice dès le premier jour de l'essai, qui est lixivié jusqu'à sa dissolution totale au 15ème jour de l'essai. En parallèle à la lixiviation des C-S-H, il y a une lixiviation du monocarbonaluminate de calcium (noté AFmc) et de l'ettringite : au 5ème jour de l'essai ces deux phases sont lixiviées en totalité. La dissolution de ces deux phases crée un apport en aluminium qui permet la précipitation d'$Al(OH)_3$. La cinétique de formation de cette phase est liée à celle de la dissolution de l'AFmc et de l'ettringite. En effet, on peut observer une précipitation rapide de l'$Al(OH)_3$ due à la dissolution rapide de l'AFmc, à 1 jour, puis une précipitation plus modérée suite à la dissolution plus lente de l'AFmc. La lixiviation de l'ettringite est également plus rapide au cours du premier jour de l'essai mais la différence entre les deux vitesses de dissolution est beaucoup moins marquée que pour l'AFmc. L'apport d'aluminium et de silicium au début de l'essai permet également la précipitation d'une très faible quantité de strätlingite qui sera lixiviée en totalité au 8ème jour. A partir du 5ème jour de lixiviation, les phases encore présentes sont l'hydrotalcite, la calcite, le gel de silice, la strätlingite, l'$Al(OH)_3$ et le laitier. Du 5ème jour jusqu'à la fin de l'essai, l'$Al(OH)_3$ continue de précipiter grâce à l'apport d'aluminium dû à la dissolution du laitier et de l'hydrotalcite. A la fin de l'essai simulé il y a dans la pâte cimentaire du laitier, de l'$Al(OH)_3$, de la calcite et de l'hydrotalcite.

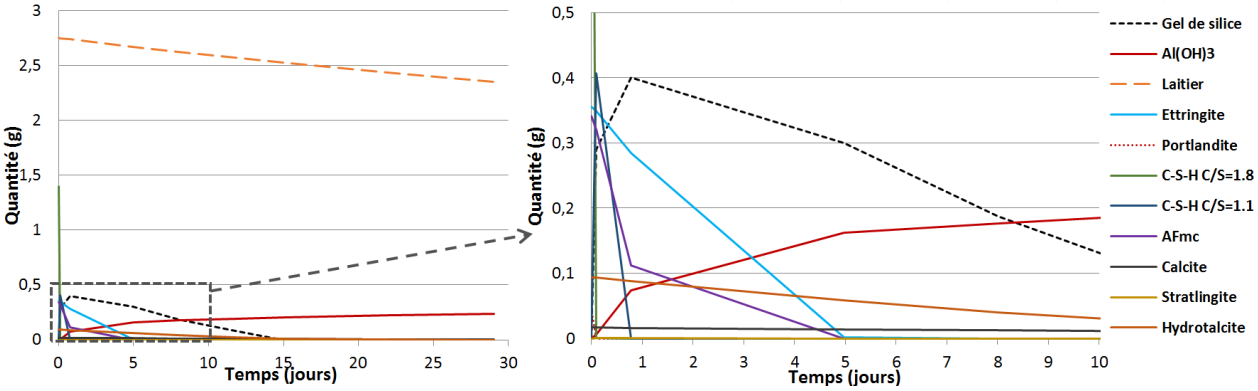


Figure 79 : Evolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 30 jours (AFmc = monocarboaluminates de calcium). Le graphique de droite est l'agrandissement des 10 premiers jours de lixiviation du graphique de gauche.

La dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H entraîne une concentration importante en calcium dans les lixiviats au début de l'essai. Jusqu'au 5ème jour, la dissolution de l'ettringite et de l'AFmc permet également une concentration importante en calcium dans le lixiviat. A partir du 5ème jour, la majeure partie des hydrates cimentaires contenant du calcium a été lixiviée en totalité. Ainsi le calcium lixivié à partir de cette échéance provient de la dissolution du laitier et, dans une moindre mesure, de la dissolution de la calcite. Les courbes de lixiviation du calcium, simulées et expérimentales, possèdent des allures similaires (Figure 80). Néanmoins, un écart est observé entre les deux courbes dès le début de l'essai. Au premier renouvellement l'apport de calcium dépend de la

décalcification des C-S-H. Cet écart peut être expliqué par la faible quantité de C-S-H dans la composition de pâte cimentaire utilisée.

La lixiviation du silicium dépend fortement de la formation et de la lixiviation du gel de silice. Ainsi, au début de l'essai, l'apport en silicium est géré par la décalcification des C-S-H puis par la dissolution du gel de silice. La dissolution du laitier est également une source de silicium qui va contribuer à la formation du gel de silice. Les courbes, simulées et expérimentales, du silicium possèdent la même évolution au cours du temps. Néanmoins, entre le 5ème et le 15ème jour de l'essai, le silicium lixivié simulé est plus important que le silicium lixivié expérimentalement, du fait d'une lixiviation plus importante du gel de silice, créant un écart entre les concentrations finales obtenues. A partir du 15ème jour, la dissolution du laitier est la seule source de silicium.

Le magnésium lixivié provient de la dissolution de l'hydrotalcite et du laitier. La courbe simulée obtenue pour le magnésium lixivié est proche de la courbe expérimentale avec un écart final en concentration de 0,25 mmol/L. La simulation effectuée semble surestimer la lixiviation du magnésium.

Une grande partie de l'aluminium lixivié précipite sous forme d'$Al(OH)_3$. La courbe simulée de l'aluminium lixivié possède une allure différente de la courbe expérimentale pendant les 15 premiers jours de l'essai. Lors de la simulation, une quantité importante d'aluminium est lixiviée dès le début de l'essai pour ensuite croître très peu jusqu'à la fin de l'essai. Expérimentalement, l'aluminium est lixivié fortement entre le 5ème et le 15ème jour. Néanmoins, la seconde moitié du test offre une bonne corrélation entre les essais expérimentaux et simulés pour cet élément. Ainsi, l'assemblage des phases obtenues en début de la simulation ne permet pas de rendre compte de la réalité du comportement de l'aluminium. En revanche les phases en présence (laitier et hydrotalcite) à partir du 15ème jour de l'essai traduisent de manière satisfaisante la lixiviation de l'aluminium. La lixiviation de l'aluminium en début d'essai est encore à affiner.

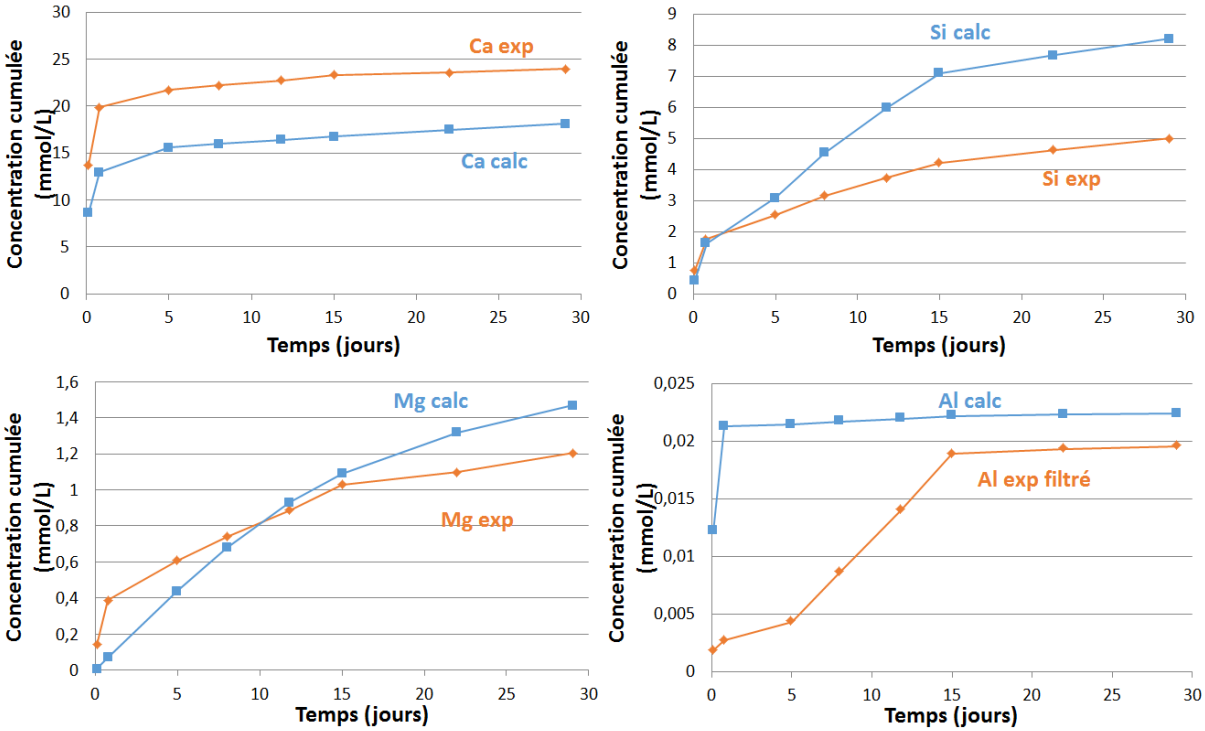


Figure 80 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure en fonction du temps (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) pour Ca, Si et Mg et par filtration puis acidification des lixiviats pour Al (notées Al exp filtré)

L'écart observé entre les deux courbes du calcium n'était pas obtenu avec PhreeqC car la méthode d'ajout du laitier permettait d'augmenter la dissolution du laitier. Avec Sumo, il est possible d'augmenter la cinétique de réaction du laitier afin de réduire cet écart, mais l'allure de la courbe simulée du calcium est, dans ce cas, moins satisfaisante. La seconde possibilité est d'augmenter la quantité d'hydrates dans la pâte cimentaire CEM III. Ainsi, afin d'obtenir des résultats correspondant mieux aux courbes expérimentales, une seconde composition de pâte de CEM III a été utilisée pour la suite des simulations avec Sumo.

3.3.2. En utilisant une seconde composition de pâte de CEM III

Une seconde composition de pâte CEM III a été modélisée, selon la démarche décrite précédemment, en considérant, cette fois, 80 % de CEM I réagi (parmi les 29 % de CEM I composant le CEM III) et 30 % de laitier réagi (parmi les 71 % de laitier composant le CEM III). Pour rappel, la composition précédente considérant 90 % de CEM I réagi et 15 % de laitier réagi. Le Tableau 41 rappelle la composition précédemment utilisée, notée composition 1, et présente la nouvelle composition utilisée, notée composition 2. L'augmentation du taux de laitier réagi conduit à la précipitation de C-A-S-H. Les

pourcentages obtenus pour l'ettringite, l'hydrotalcite, le monocarboaluminate de calcium (noté AFmc) et la portlandite sont plus élevés. L'utilisation de cette composition a nécessité d'enrichir la base de données de Sumo en y ajoutant une composition de C-A-S-H présente dans la base de données utilisées avec PhreeqC. La décalcification de cet élément sera simulée en faisant l'hypothèse que la lixiviation des C-A-S-H ($C_{1.4}A_{0.05}SH_{1.1}$) entraine la formation de C-S-H ($C_{1.1}SH_{3.2}$) puis du gel de silice lors de la dissolution des C-S-H. Le passage du C-A-S-H au C-S-H entraîne une lixiviation d'aluminium dans la solution qui, comme pour l'aluminium provenant de l'ettringite et de l'AFmc, précipitera en grande majorité sous forme d'$Al(OH)_3$.

Tableau 41 : Compositions des pâtes de CEM III modélisées à l'aide de PhreeqC

	Composition 1 (%massique)	**Composition 2 (%massique)**
C-A-S-H ($C_{1.4}A_{0.05}SH_{1.1}$)	0	27,578
C-S-H ($C_{1.8}SH_{4.6}$)	27,909	0
Calcite	0,335	0,216
Ettringite	7,113	11,741
Hydrotalcite (M_4AH_{10})	1,874	5,247
AFmc	6,833	11,518
Portlandite	0,933	3,697
Laitier non hydraté	55	40

Comme pour l'essai précédent, la lixiviation semi-dynamique d'une pâte CEM III à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 30 jours est simulée. La Figure 81 présente l'évolution des phases en fonction du temps au cours de l'essai de lixiviation. Le graphique de droite est l'agrandissement des 5 premiers jours de lixiviation du graphique de gauche.

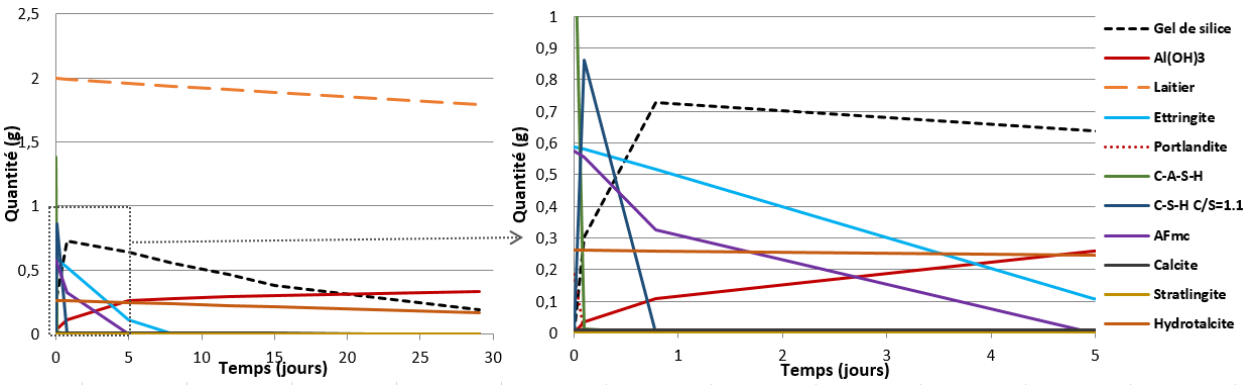


Figure 81 : Evolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire (composition 2) à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 30 jours (AFmc = monocarboaluminates de calcium). Le graphique de droite est l'agrandissement des 5 premiers jours de lixiviation du graphique de gauche.

L'évolution des phases minérales au cours du temps présente de nombreuses similitudes avec celle obtenue lors de la simulation de la lixiviation de la composition de pâte de CEM III initialement modélisée (composition 1 du Tableau 41 et évolution des phases en Figure 79). Le laitier, la calcite et l'hydrotalcite sont lixiviés de manière continue au cours de l'essai et sont présents en fin de test. La lixiviation de la portlandite et des C-A-S-H se produit dès le début de l'essai. La lixiviation des C-A-S-H se traduit par la précipitation de C-S-H et d'un gel de silice. La dissolution de l'AFmc et de l'ettringite conduit à la précipitation d'$Al(OH)_3$ et d'une faible quantité de strätlingite qui sera par la suite lixiviée. L'ettringite est, ici, lixiviée en totalité à partir du 8ème jour. La quantité plus importante d'hydrates au début de l'essai conduit à la précipitation plus importante de gel de silice et d'$Al(OH)_3$. Ainsi, à la fin de l'essai, le gel de silice est toujours présent contrairement au test précédent. Les phases présentes en fin de test (hydrotalcite, laitier, gel de silice et $Al(OH)_3$) sont similaires à celles observées expérimentalement. En effet, les analyses de la pâte de CEM III dégradée ont montré la présence de laitier, d'hydrotalcite et de C-(A)-S-H décalcifié qui est ici équivalent au gel de silice. L'analyse de l'aluminium lixivié montre la précipitation de d'$Al(OH)_3$ dans les lixiviats.

La Figure 82 présente la comparaison des courbes de lixiviations cumulées, simulées et expérimentales. Comme précédemment, la courbe obtenue suite à l'analyse des lixiviats filtrés puis acidifiés est utilisée pour l'aluminium.

Avec cette simulation, la courbe de calcium simulée concorde de manière beaucoup plus satisfaisante avec la courbe expérimentale. Les courbes ont la même évolution et les concentrations lixiviées sont très proches (24 mmol/L pour Ca exp et 22,4 mmol/L pour Ca calc à la fin de l'essai). La lixiviation rapide de la portlandite, des C-A-S-H, dans un premier temps, puis la dissolution de l'AFmc, de l'ettringite et

des C-S-H restants permettent d'obtenir des concentrations en calcium simulé proches de celles expériementales. A partir du 8ème jour, l'apport de calcium est dû à la dissolution du laitier. La courbe de silicium simulée diffère peu de la courbe expérimentale. Au début de l'essai, la lixiviation du silicium simulée est inférieure à la courbe expérimentale mais cette tendance s'inverse à partir du 13ème jour. Le silicium lixivié provient de la dissolution progressive du gel de silice et du laitier.

Deux comportements différents sont observés pour le magnésium : il est lixivié linéairement en fonction du temps lors de la simulation de l'essai, alors qu'expérimentalement cet élément était de moins en moins lixivié au cours du temps. Le magnésium lixivié provient de l'hydrotalcite et du laitier, aucune phase contenant du magnésium ne précipite au cours de l'essai. Les concentrations, simulées et expériementales, en magnésium lixivié sont similaires à la fin de l'essai. Néanmoins, l'évolution des deux courbes de magnésium lixivié au cours des 15 jours derniers de l'essai laisse penser que la simulation va surestimer le magnésium lixivié.

Le même écart est observé entre l'aluminium lixivié simulé et expérimental au cours des 15 premiers jours de l'essai. Néanmoins, pendant la suite de l'essai les concentrations et l'allure des courbes sont similaires.

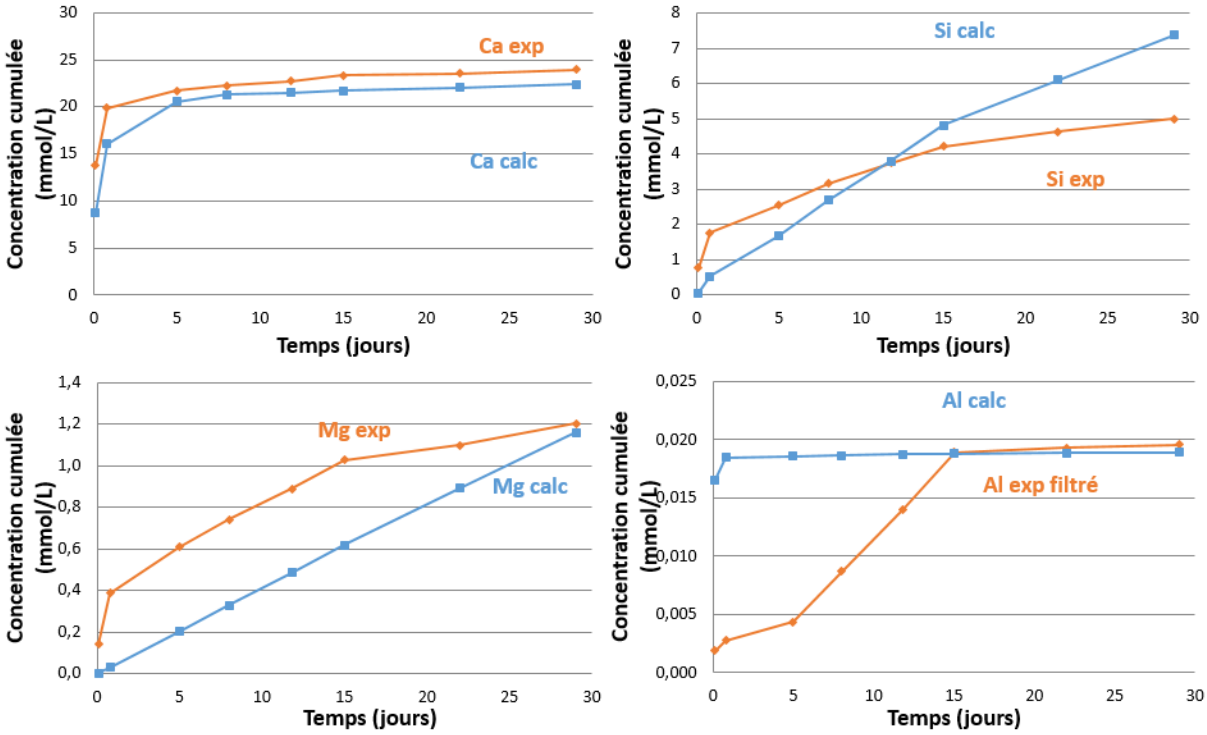


Figure 82 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour la pâte de CEM III lixiviée (composition 2) à l'eau ultra pure en fonction du temps (notées calc) et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) pour Ca, Si et Mg et par filtration puis acidification des lixiviats pour Al (notées Al exp filtré)

L'écart observé pour les courbes d'aluminium lixivié au cours des 15 premiers jours de la lixiviation suppose une prise en compte biaisée des hydrates alumineux de la pâte cimentaire. Néanmoins, une diminution des constantes cinétiques de dissolution des principaux hydrates alumineux (ettringite, AFmc, C-A-S-H) entraîne une diminution du calcium lixivié et une courbe de lixiviation du calcium moins satisfaisante.

L'hypothèse précédente faite sur la lixiviation des C-A-S-H peut néanmoins être modifiée de manière à respecter une lixiviation plus progressive de cet hydrate. Pour cela, un C-A-S-H de plus faible rapports C/S et A/S, noté C-A-S-H_B, a été introduit dans la base de données Sumo en plus du C-A-S-H rajouté précédemment et noté C-A-S-H_H. Le C-A-S-H_B provient de la base de données thermodynamiques Thermodem développée par le BRGM *(Bureau de Recherches Géologiques et Minières)* et possède un rapport C/S = 1,2 et un rapport A/S = 0,02 [124]. La Figure 83 schématise les hypothèses faites pour la lixiviation des C-A-S-H lors de la simulation ne contenant qu'un C-A-S-H et lors de la simulation en contenant deux.

Les résultats de simulation, présentés ci-après, ont été obtenus en simulant la lixiviation à l'eau ultra pure de la pâte de CEM III de composition 2, pendant un mois à 30 °C, en utilisant la base de données contenant les C-A-S-H définis ci-dessus.

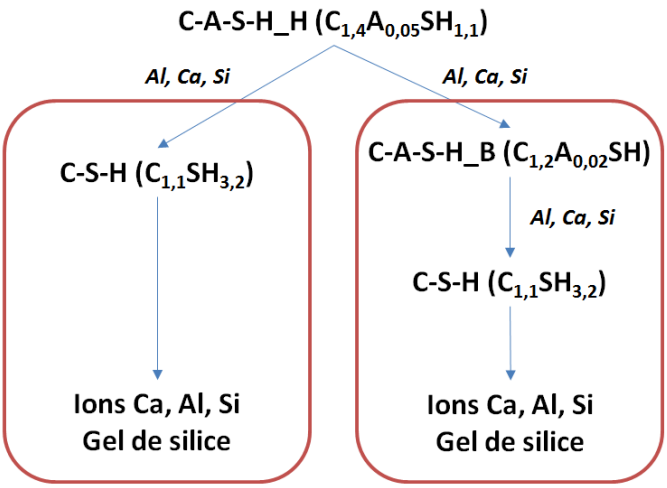


Figure 83 : Schéma récapitulant les hypothèses faites pour la lixiviation des C-A-S-H

La Figure 84 présente l'évolution des phases simulées au cours du temps pour une pâte de CEM III lixiviée pendant un mois à l'eau ultra pure et à 30 °C. La Figure 85 présente la comparaison des courbes de lixiviation cumulées, simulées et expérimentales, obtenues pour le calcium, silicium, magnésium et l'aluminium.

L'évolution des phases est similaire à celle obtenue précédemment. La seule différence provient de la quantité de C-S-H précipités, qui est plus faible, étant donné qu'une partie des C-A-S-H_H lixiviés précipite sous forme de C-A-S-H_B. La courbe obtenue pour cet hydrate est confondue avec celle du C-S-H.

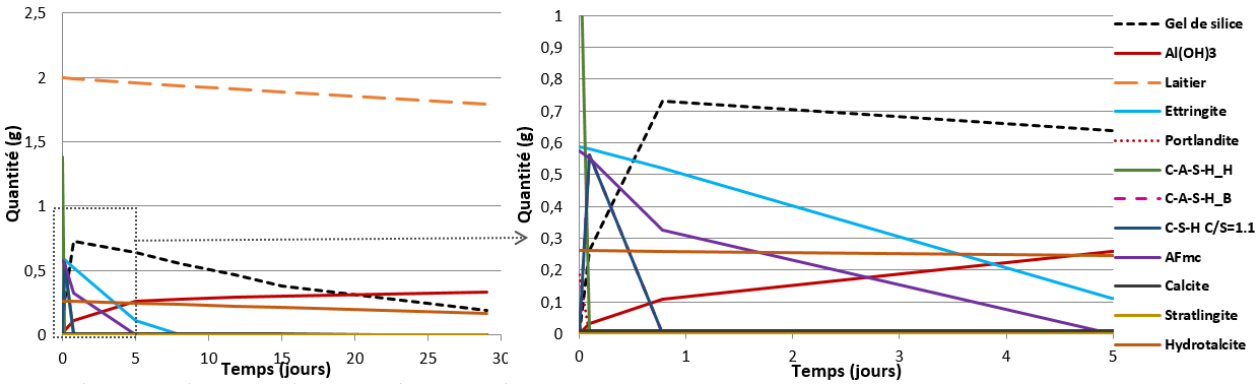


Figure 84 : Evolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire (composition 2) à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 30 jours (AFmc = monocarboaluminates de calcium) pour une base de données contenant deux C-A-S-H. Le graphique de droite est l'agrandissement des 5 premiers jours de lixiviation du graphique de gauche.

Les courbes cumulées du calcium, silicium et du magnésium obtenues suite à la simulation (Figure 85) sont similaires à celles obtenues en Figure 82. Une légère modification est, néanmoins, observée pour la courbe cumulée de l'aluminium simulée.

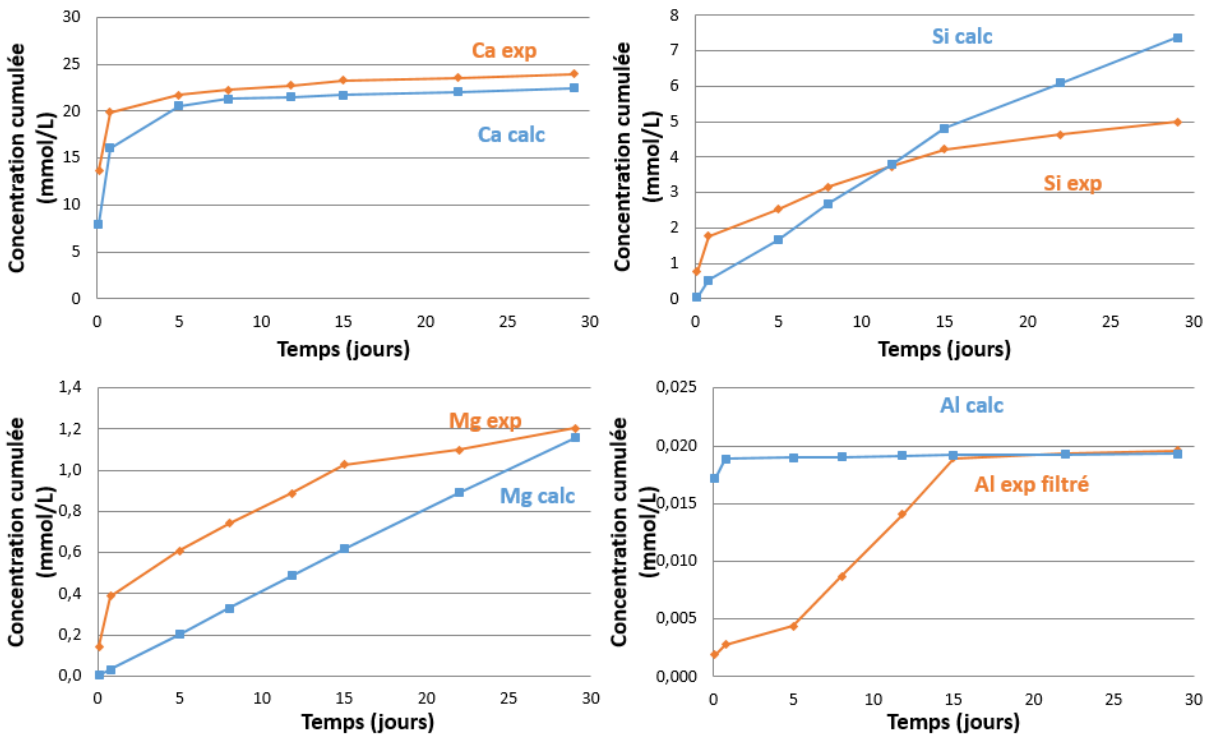


Figure 85 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour la pâte de CEM III lixiviée (composition 2) à l'eau ultra pure en fonction du temps (notées calc), avec une base de données contenant deux C-A-S-H, et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp) pour Ca, Si et Mg et par filtration puis acidification des lixiviats pour Al (notées Al exp filtré)

La Figure 86 présente l'évolution de l'$Al(OH)_3$, des C-S-H et des C-A-S-H et de l'aluminium lixivié au cours du premier jour de lixiviation pour la simulation réalisée avec un C-A-S-H (à gauche) et pour la simulation réalisée avec C-A-S-H_H et C-A-S-H_B. Elle permet d'observer plus précisément, l'influence de l'ajout d'un C-A-S-H de plus faible rapport. On peut ainsi remarquer qu'une lixiviation successive des C-A-S-H a lieu. L'aluminium lixivié est impacté puisqu'à environ 0,05 jour cet élément est moins lixivié dans le cas où un C-A-S-H intermédiaire est utilisé, passant de 0,099 mmol/L à 0,072 mmol/L. Cet écart se retrouve également après le premier renouvellement. En effet, l'aluminium présent dans les C-A-S-H_B est, à son tour, relargué lors de la dissolution de cette phase passant de 0,013 mmol/L à 0,12 jour pour la simulation sans C-A-S-H intermédiaire à 0,029 mmol/L pour la simulation avec C-A-S-H intermédiaire. Ainsi, l'aluminium des C-A-S-H « reste » dans ces hydrates et n'est pas relargué jusqu'à lixiviation totale de ces derniers.

L'ajout de C-A-S-H intermédiaire permet ainsi de décaler la lixiviation de l'aluminium, ce qui permet d'apporter un élément de réponse à cet écart entre la lixiviation de l'aluminium simulée et expérimentale. Néanmoins l'effet observé est assez faible et ne suffit pas, à lui seul, à expliquer cette écart. Trois pistes explicatives peuvent être envisagées :

- La simulation des C-A-S-H n'est ici qu'une ébauche. Il faudrait plusieurs phases intermédiaires afin de mieux simuler la lixiviation de cet hydrate de manière à avoir une décalcification des C-A-S-H plus lente et contenant un rapport A/S plus élevé au cours de la lixiviation et qui tendrait à former un gel de silicium contenant de l'aluminium. Une solution solide entre au moins deux C-A-S-H permettrait de répondre de manière continue à ce problème, en plus d'être probablement plus représentatif de la réalité. Le piégeage de l'aluminium pourrait être modélisé en faisant intervenir au moins deux C-A-S-H de rapport A/S similaires mais de rapports C/S différents.
- La cinétique de dissolution d'autres phases contenant de l'aluminium, telles que l'ettringite et l'AFmc, pourrait être surestimée, ce qui renforcerait l'écart obtenu pour l'aluminium lixivié au début de l'essai.
- Cet écart est également obtenu lors de la lixiviation de l'aluminium du laitier (Figure 78). Le laitier présent dans la pâte pourrait également avoir un impact important sur l'aluminium lixivié.

L'écart observé peut également provenir des phénomènes simultanés proposés dans ces trois hypothèses.

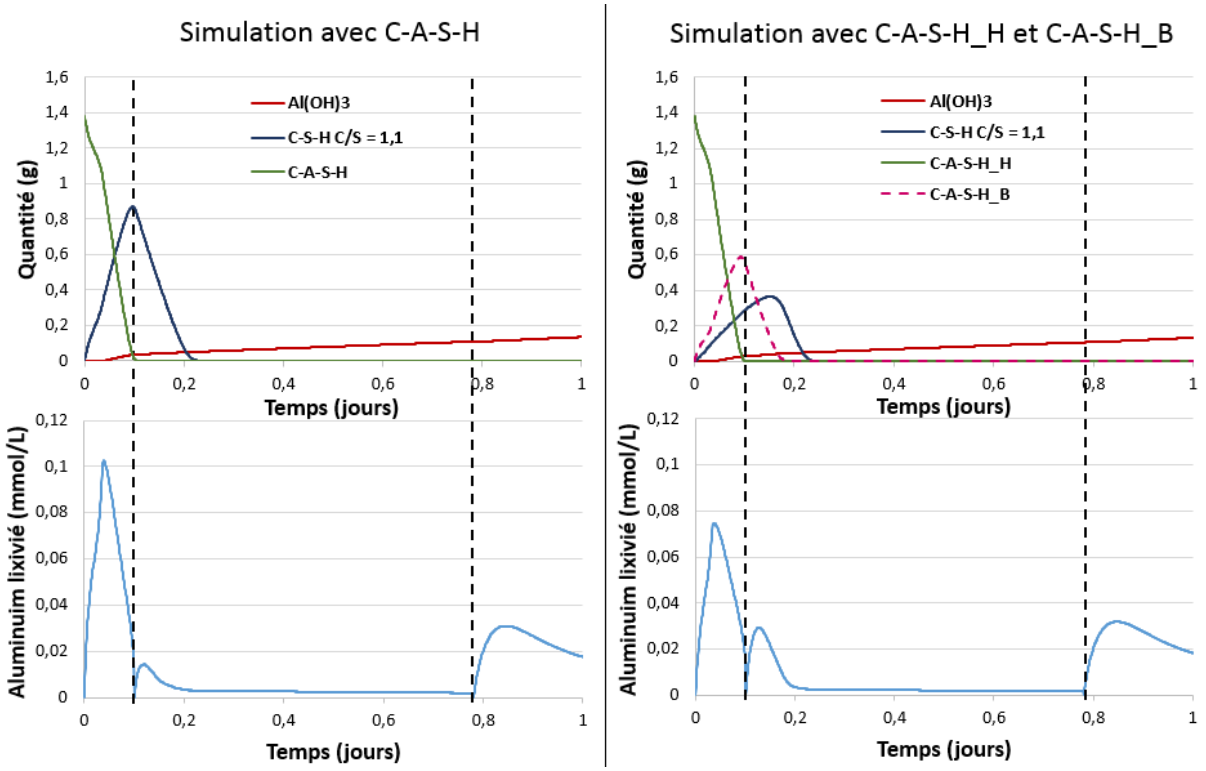


Figure 86 : Evolution de l'$Al(OH)_3$, des C-S-H et des C-A-S-H et de l'aluminium lixivié au cours du premier jour de lixiviation pour la simulation réalisée avec un C-A-S-H (à gauche) et pour la simulation réalisée avec C-A-S-H_H et C-A-S-H_B (à droite), les traits verticaux indiquent les renouvellements effectués

Les simulations ont été réalisées sur un mois, soit la même durée que les essais expérimentaux. Afin d'aborder la simulation à plus long terme, des essais de lixiviation, la lixiviation de la pâte de CEM III broyée à l'eau ultra pure a été simulée pendant 64 jours.

3.4. Simulation à long terme de la lixiviation de la pâte de CEM III broyée

Les essais de simulation précédents ont permis de valider les paramètres de simulation choisis et de comparer les résultats de lixiviation obtenus afin de relier les éléments lixiviés aux phases minérales. Le test de simulation de la lixiviation de la pâte de CEM III (composition 2, base de données contenant un C-A-S-H) a été poursuivi dans le temps jusqu'à 64 jours d'essai en supposant un renouvellement tous les 7 jours du 30ème jour jusqu'à la fin de l'essai. Cet essai permet ainsi de simuler une lixiviation plus longue de la pâte cimentaire et d'observer à plus long terme les phénomènes de dissolution et de précipitation.

L'évolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire (composition 2) à l'eau ultra pure pendant 64 jours est présentée en Figure 87 et les courbes de concentrations cumulées simulées sont présentées en Figure 88 et comparées, comme précédemment aux données expérimentales. Les résultats obtenus lors des 30 premiers jours sont similaires à ceux présentés au début du paragraphe 3.2.2. Les phases présentes au 30ème jour de la simulation sont le laitier, le gel de silice, l'$Al(OH)_3$, l'hydrotalcite et la calcite, en très faible quantité.

La précipitation de l'$Al(OH)_3$ se poursuit au cours de l'essai simulé. L'aluminium nécessaire à la formation d'$Al(OH)_3$ est apportée par la lixiviation du laitier et de l'hydrotalcite. Cet élément est par ailleurs peu lixivié dans la suite de l'essai, et la concentration d'aluminium en solution atteint 0,02 mmol/L.

La lixiviation continue du laitier entraîne également une augmentation du calcium lixivié. Avec la dissolution du gel de silice et de l'hydrotalcite, le magnésium et le silicium sont fortement lixiviés. Le silicium lixivié diminue à environ 40 jours lorsque le gel de silice est complétement lixivié. On peut ainsi supposer que la lixiviation du magnésium diminuera lorsque la lixiviation de l'hydrotalcite sera complète.

La lixiviation de ces deux éléments est surestimée au cours du test de lixiviation simulé. La lixiviation du silicium et du magnésium est beaucoup plus avancée dans cette simulation que dans la réalité, où il y a un ralentissement progressif de la lixiviation de ces éléments. La dissolution du laitier, du gel de silice et de l'hydrotalcite se produisant lors de la simulation ne permet pas de prendre en compte ce phénomène de ralentissement. Deux hypothèses pourraient expliquer cette différence. La lixiviation

du laitier seul montrait déjà une surestimation de la lixiviation du silicium, les constantes cinétiques du laitier étant identiques ce phénomène devrait être également présent lors de la lixiviation de la pâte de CEM III. Dans PhreeqC, suivant les paramètres choisis, la précipitation de M-S-H pouvait être obtenue notamment grâce au pH basique des lixiviats, d'après Nied (2016), les M-S-H introduits dans la base de données précipitent pour des pH compris entre 8,4 et 11 [129]. Le pH des lixiviats simulé avec Sumo est maintenu à 7, néanmoins la solution porale de la pâte cimentaire possède un pH basique, qui en diminuant au cours de la lixiviation permettrait la précipitation de M-S-H à l'intérieur du matériau broyé. Dauzères et al. (2016) ont modélisé, suite à des observations expérimentales, la précipitation de M-S-H dans une pâte cimentaire bas pH monolithique, en contact avec une source de magnésium, sur une profondeur d'environ 1 mm [136]. Cette précipitation est observée pour des pH proches de 9.

Ces observations faites sur le magnésium et le silicium montrent que la simulation de la pâte de CEM III doit encore être optimisée notamment pour ce qui concerne les phénomènes se produisant à l'intérieur de la pâte cimentaire. Les simulations supposent une pâte broyée très finement et de composition homogène, ce qui diffère de la réalité. Néanmoins, les compositions et l'allure des courbes simulées pour le calcium et l'aluminium laissent penser que la lixiviation à long terme de ces deux éléments est satisfaisante. Des pistes explicatives concernant l'écart obtenu entre les courbes simulée et expérimentale pour l'aluminium lixivié au début de l'essai ont été proposés précédemment. Néanmoins, le comportement expérimental obtenu lors des 15 derniers jours de lixiviation laisse supposer que cet écart au début de l'essai n'impacte pas la simulation à long terme de la lixiviation de l'élément.

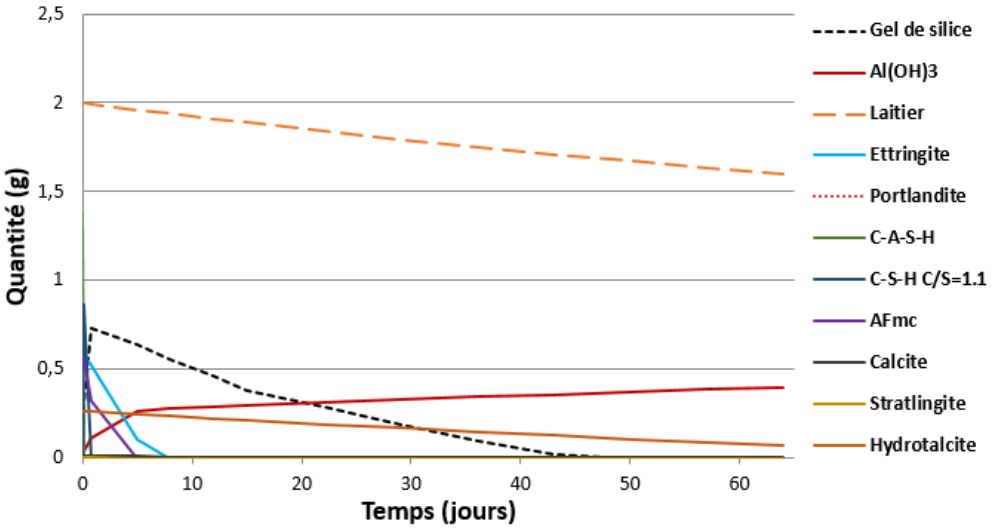


Figure 87 : Evolution des phases simulées en fonction du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire (composition 2) à l'eau ultra pure à 30 °C pendant 64 jours (AFmc = monocarboaluminates de calcium)

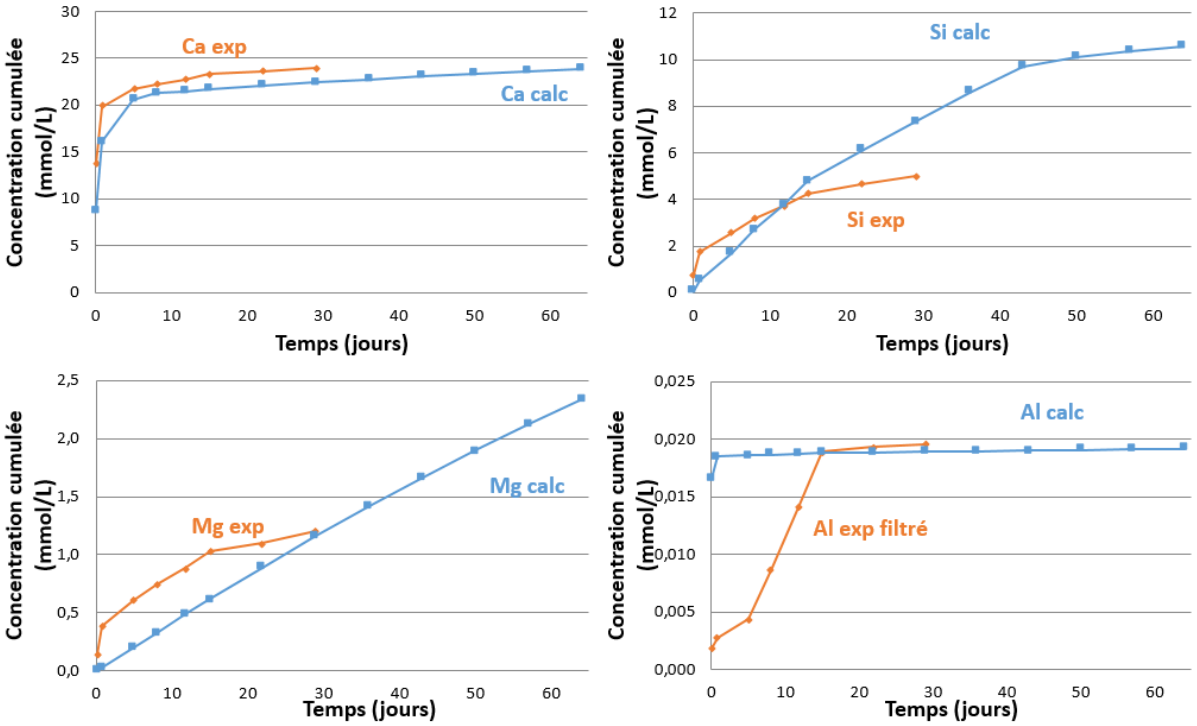


Figure 88 : Courbes de concentrations cumulées simulées pour la pâte de CEM III lixiviée (composition 2) à l'eau ultra pure en fonction du temps (notées calc) pendant 64 jours et comparées aux concentrations cumulées expérimentales obtenues par acidification puis filtration (notées exp)

4. Discussion

4.1. Comparaison et limite des méthodes de simulation utilisées

Ce chapitre détaille les simulations effectuées dans le cadre cette thèse. Deux logiciels, PhreeqC et Sumo, ont été utilisés pour modéliser et simuler les essais de lixiviation semi-dynamique. Ces deux approches sont complémentaires. En effet, PhreeqC a permis de modéliser thermodynamiquement la pâte de CEM III, nécessaire pour la suite de la simulation, et de déterminer les phases minérales à prendre en compte lors de la simulation des essais de lixiviation semi-dynamique. Le logiciel Sumo permet lui une représentation plus fidèle du test réalisé en laboratoire avec un maintien du pH à 7, une température de l'essai à 30 °C et un renouvellement des solutions de lixiviation programmé en fonction du temps. Ce logiciel permet également de prendre en compte les cinétiques de précipitation et de dissolution des différents hydrates. L'ajout d'HNO_3 est géré par le logiciel pour maintenir la solution au pH souhaité, avec PhreeqC l'ajout d'HNO_3 est réalisé manuellement et permet d'apporter une notion de temps à l'essai thermodynamique.

Lors de ces travaux, seule la fonction thermodynamique de PhreeqC a été utilisée. Le logiciel Sumo est utilisé pour modéliser les cinétiques de réaction et pour, lors de futurs travaux, prendre en compte les phénomènes de diffusion et simuler la microstructure du matériau. Néanmoins, des étapes

d'adaptation de ce logiciel sont encore nécessaires pour obtenir une simulation des systèmes monolithiques et prendre en compte de manière satisfaisante les phénomènes de diffusion et l'évolution de la microstructure.

Olmeda et al. (2017) ont également utilisé PhreeqC afin de modéliser la dégradation chimique d'une pâte de CEM V en utilisant une approche thermodynamique et en supposant la conservation de la masse [137]. Leur approche présente de nombreuses similitudes avec celle utilisée dans cette étude puisque les phases cimentaires constituant la pâte sont mises en contact avec une solution de lixiviation qui est, dans ce cas, une solution porale de Callovo-Oxfordien (roche argileuse) dans le cadre du stockage de déchets radioactifs. Ainsi, 50 % de la solution porale de pâte de CEM V est remplacée par 50 % de solution porale de Callovo-Oxfordien et est mise à l'équilibre avec la pâte de CEM V. Plusieurs cycles sont réalisés jusqu'à une stabilisation du système. Comme pour notre étude, les phénomènes de diffusion se produisant dans le matériau ne sont pas pris en compte et ces travaux constituent une première approche pour construire un système prédictif complet.

Cette approche, utilisée avec PhreeqC, a également été menée par Jacques et al. pour simuler l'impact de la pluie et des eaux terrestre sur un béton à base de CEM I à 10 °C [138].

PhreeqC peut également être utilisé pour modéliser de manière plus complexe le système en prenant en compte les cinétiques et les phénomènes de diffusion se produisant lors de la lixiviation. Tiruta-Barna (2008) a ainsi modélisé et simulé un test de lixiviation dynamique sur matériau monolithique où la diffusion est le principal moteur du transport réactif [139]. Pour cela, des fonctions existantes de PhreeqC ont été combinées pour modéliser un réacteur ouvert (bloc de données RATES et KINETICS) et simuler les phénomènes de diffusion (bloc de données TRANSPORT et MIX). Néanmoins, dans le cadre de réacteur non parfaitement mélangé cette méthode n'est plus adaptée.

4. 2. Evolution des phases minérales au cours de la lixiviation

Les essais de lixiviation de la pâte de CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure, réalisée avec PhreeqC et Sumo, ont permis d'estimer une évolution de l'assemblage des phases au cours des renouvellements et du temps.

Lors de la modélisation thermodynamique mise en place avec PhreeqC, la lixiviation de la majorité des hydrates se produit au cours du premier renouvellement, ainsi la portlandite, les C-S-H de rapport 1,8, l'ettringite, le monocarboaluminate de calcium et de l'hydrotalcite sont lixiviés dès le premier renouvellement. Ces dissolutions sont surestimées par la prise en compte uniquement thermodynamique de la lixiviation. Ce phénomène est également lié à la quantité importante d'HNO_3

ajouté au premier renouvellement. La dissolution de ces hydrates entraîne la lixiviation importante de calcium au début du test. Les autres éléments (Al, Si et Mg) reprécipitent, ce qui permet de répartir leur lixiviation au cours des renouvellements effectués puisque les quantités d'HNO_3 ajoutées sont plus faibles au cours du temps et permettent une lixiviation plus modérée de ces phases.

Le silicium précipite sous forme de gel de silice (SiO_2 amorphe) et de C-S-H de rapport 1,1 lesquels sont, à leur tour, lixiviés. La majorité de l'aluminium lixivié reprécipite sous forme de gibbsite tout au long de l'essai grâce à l'apport d'aluminium par le laitier. Le magnésium lixivié reprécipite sous forme de M-S-H et est lixivié jusqu'à la fin de l'essai. La formation de M-S-H est possible grâce au pH basique des lixiviats modélisés. Les M-S-H utilisés pour cette modélisation précipitent pour de pH compris entre 8,4 et 11 [129].

Le pH modélisé est la grandeur qui présente la principale différence entre la modélisation et l'expérimental. Les pH basiques obtenus au cours des renouvellements influent sur la lixiviation du magnésium et sur la précipitation du gel de silice. De nombreux éléments ne sont pas pris en compte lors de la modélisation de la pâte cimentaire, tels que le sodium, le potassium, les chlorures et les sulfates, et pourraient expliquer cette différence de pH. Rappelons que la modélisation thermodynamique mise en oeuvre sous PreeqC repose sur la simulation d'équilibres thermodynamiques successifs, sans tenir compte des cinétiques des réactions de dissolutions et précipitations des composés, de sorte que certains équilibres thermodynamiques modélisés dans cette étude auraient sans doute été atteint au bout d'un certain temps, mais ne sont pas totalement représentatifs des états réels par lequel le dispositif expérimental est passé lors des phases transitoires.

L'utilisation de Sumo a permis de maintenir le pH des lixiviats à 7 comme c'est le cas lors des essais expérimentaux. Il a également permis d'associer à chaque hydrate une constante cinétique de dissolution et de précipitation. Ces constantes sont ajustées à l'aide des données expérimentales obtenues au cours des tests de lixiviation réalisés sur les échantillons broyés. Les renouvellements sont programmés avec Sumo de manière à correspondre à ceux réalisés expérimentalement. Ces modifications, par rapport aux modélisations réalisées avec PhreeqC, permettent une lixiviation des phases cimentaires mieux répartie au cours du temps. Ainsi, lors des essais réalisés avec la seconde composition de pâte de CEM III utilisée, il y a, comme pour les modélisations faites avec PhreeqC, la lixiviation de la portlandite et des C-S-H de rapport C/S = 1,8 dès le premier renouvellement. La dissolution de ces derniers génère la précipitation de C-S-H de rapport C/S = 1,1 et de gel de silice et la lixiviation importante de calcium. La lixiviation des autres phases présentes initialement dans la pâte de CEM III, telles que le monocarboaluminate de calcium et l'ettringite se produit au cours de l'essai :

l'AFmc est lixivié en 5 jours, l'ettringite en 8 jours et la lixiviation de l'hydrotalcite est continue tout au long de l'essai. La lixiviation de ces trois hydrates et du laitier entraîne une lixiviation de l'aluminium et la précipitation d'$Al(OH)_3$ durant l'essai simulé.

L'utilisation de Sumo a également permis d'apporter un éclairage différent sur la composition de CEM III utilisée pour ces essais. La modification de la composition n'impacte pas l'évolution des phases minérales au cours du temps, l'ordre de lixiviation est conservé. Cette composition possède une plus grande quantité d'hydrates et un rapport C/S des C-S-H plus bas, qui permet une précipitation plus importante de portlandite, ce qui impacte les concentrations lixiviées et permet une meilleure corrélation entre les concentrations lixiviées simulées avec Sumo et expérimentales. La différence principale entre ces deux compositions (Tableau 41) repose principalement sur la quantité de laitier réagi lors de l'hydratation de la pâte. Avec PhreeqC, la démarche utilisée pour prendre en compte le laitier permet de moduler la dissolution de ce dernier lors de la lixiviation de la pâte de CEM III et de ne pas avoir de différence dans les quantités de calcium lixivié, comme obtenu en Figure 80, entre les résultats simulés et expérimentaux. De plus, la lixiviation rapide des hydrates cimentaires lors du premier renouvellement conduit à une lixiviation importante de calcium au début de l'essai et masque le manque d'hydrates de la première composition.

La démarche utilisée avec Sumo pour prendre en compte le laitier ne permet pas cet ajustement sans que la lixiviation des éléments soit impactée sur le long terme : l'allure des courbes des éléments lixiviés est moins satisfaisante si la constante de dissolution du laitier est augmentée. Ainsi, la différence de calcium lixivié, obtenue en Figure 80, entre les résultats simulés et expérimentaux a permis de remettre en cause la première composition utilisée et d'en proposer une seconde correspondant mieux à la pâte de CEM III lixiviée.

Les résultats obtenus pour la lixiviation de l'aluminium montrent un écart entre les concentrations expérimentales et modélisées pendant la première partie des essais (15 premiers jours avec Sumo et les 6 premiers renouvellements avec PhreeqC). L'hypothèse pouvant expliquer cette différence réside dans l'ajout de C-A-S-H intermédiaires dans la base de données qui simuleraient de manière plus réaliste la lixiviation progressive de cette famille d'hydrates et permettrait de retarder la lixiviation de l'aluminium. La Figure 86 a montré l'impact qu'avait l'ajout d'un C-A-S-H intermédiaire dans la base de données. Cet impact est faible mais apporte une piste à explorer qui permettrait de mieux simuler la lixiviation de l'aluminium au début de l'essai, sans toutefois négliger le rôle du laitier dans la lixiviation de l'aluminium.

Le test de lixiviation simulé réalisé pendant 60 jours a permis d'observer à plus long terme la lixiviation de la pâte de CEM III et les quantités relarguées dans le lixiviat. Les résultats obtenus sont prometteurs

pour la lixiviation de l'aluminium. Ce dernier est lixivié de manière linéaire à partir du 15ème jour de l'essai et en très faible quantité, la majorité de l'aluminium précipite sous forme d'$Al(OH)_3$.

Ces simulations ont ainsi permis d'obtenir l'évolution des phases minérales au cours du temps pour la lixiviation d'une pâte cimentaire broyée. Dans la littérature, plusieurs études se sont intéressées à la modélisation de la lixiviation dans le but de prévoir à long terme la dégradation des matériaux cimentaires et d'étudier l'assemblage des phases au cours du temps.

Ainsi Guillon (2004) a modélisé la lixiviation d'une pâte de CEM I monolithique à l'eau ultra pure et a obtenu l'évolution de la quantité des phases dans le matériau cimentaire étudié [96]. Son étude diverge de la nôtre par de nombreux aspects : le type de matériau (pâte de CEM I vs. pâte de CEM III ce qui modifie les hydrates présents dans la pâte et leur quantité), la forme de l'échantillon (monolithique vs. broyé) et la méthode de simulation (la diffusion est notamment prise en compte dans son modèle). Néanmoins des similitudes peuvent être constatées entre les deux assemblages de phases. Guillon a observé, lors de la modélisation de la lixiviation à l'eau ultra pure d'une pâte de CEM I pendant 2500 heures, la dissolution dans un premier temps de la portlandite, suivie par la décalcification des C-S-H (traduit par la lixiviation de C-S-H de rapport C/S = 1,65 et la précipitation simultanée de C-S-H de rapport C/S = 1,1). En parallèle à la lixiviation des C-S-H, l'AFm commence à se dissoudre. Ces trois premières étapes sont similaires à ce qui a pu être réalisé lors de la lixiviation de la pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure à l'aide de Sumo. Néanmoins, Guillon observe par la suite la précipitation d'ettringite, avant que celle-ci ne se dissolve, ce qui n'est pas observé dans notre cas. La simulation réalisée avec Sumo permet également d'obtenir un stade de dégradation plus avancé, ce qui est dû au fait que le matériau simulé est broyé et que la simulation se base sur la thermodynamique des réactions et sur les constantes cinétiques de dissolution /précipitation, et n'intègre pas les phénomènes de transport.

Yu et al. (2017) ont modélisé la lixiviation d'une pâte de CEM I en contact avec une solution de nitrate d'ammonium à 6 mol/L en couplant la thermodynamique et les cinétiques chimiques [140]. Le modèle utilisé a été développé dans une précédente étude (Yu et al., 2015 [141]) et comprend trois modules : un de diffusion ionique, un concernant les réactions chimiques et un dernier module concernant l'évaluation des dommages. Cette étude se concentre principalement sur la modélisation des profondeurs lixiviées. Néanmoins, le modèle mis en place permet d'étudier l'évolution de la porosité et de la composition en hydrates. Yu et al. obtiennent ainsi la composition en hydrates en fonction de la profondeur lixiviée du matériau. Ils observent en premier lieu la dissolution de la portlandite puis des AFm. La décalcification des C-S-H intervient ensuite, en parallèle de la dissolution de l'ettringite et atteint la décalcification complète, ce qui conduit à la formation d'un gel de silice. Cet enchaînement

dans la lixiviation des phases diffère de ce qui a été observé par Guillon ou lors de la simulation réalisée avec Sumo. Néanmoins, et comme pour l'étude de Guillon, une précipitation de l'ettringite est obtenue avant qu'elle ne soit lixiviée. Cette formation est possible grâce à l'apport d'aluminium et de soufre dû à la dissolution de l'AFm [64]. Les simulations, réalisées avec PhreeqC et Sumo, de la lixiviation de la pâte de CEM III broyée lixiviée à l'eau ultra pure ne montrent pas de précipitation de l'ettringite. Dans cette étude, des monocarboaluminates sont présents dans la pâte cimentaire. Leur dissolution n'apporte pas de soufre supplémentaire pour permettre la précipitation d'ettringite au cours de la lixiviation. De plus, cette phase est lixiviée dès le début de l'essai. Pour Guillon et Yu la lixiviation de l'ettringite se produit après le début du l'essai de lixiviation. Cette différence peut provenir de la forme broyée de la pâte utilisée dans les simulations de cette thèse, qui permet une lixiviation plus rapide des hydrates.

Parmi les phases composant une pâte de CEM III, plusieurs hydrates sont à prendre en compte pour simuler la lixiviation de l'aluminium : l'ettringite, l'AFmc, les C-A-S-H, l'hydrotalcite et le laitier. Les simulations réalisées ont montré l'importance de la prise en compte des C-A-S-H pour modéliser la lixiviation de cet élément notamment en début de l'essai. Les C-A-S-H, en gardant l'aluminium dans leur structure au fur et à mesure de leur décalcification, permettraient d'expliquer le faible relargage observé pendant les premiers jours de l'essai.

La lixiviation du laitier est également à considérer dans le relargage de l'aluminium. Les résultats expérimentaux et les simulations ont montré une très bonne stabilité du laitier dans le temps, il est présent dans les zones les plus dégradées des matériaux cimentaires. Toutefois, les études réalisées sur les grains de laitier sont encore insuffisantes pour évaluer l'évolution de ces derniers au cours de la lixiviation et seraient à approfondir dans la suite de ces travaux. La lixiviation du laitier anhydre a montré un relargage de l'aluminium, et, bien que les conditions et l'environnement soient différents en pâte cimentaire (laitier hydraté), cette phase ne doit pas être négligée en tant que source d'aluminium.

Pour la modélisation à long terme, les phases initiales encore présentes sont le laitier et l'hydrotalcite. Elles permettent de modéliser à long terme la lixiviation d'aluminium de manière satisfaisante.

Ainsi, les axes prioritaires pour améliorer le modèle sont : (i) une prise en compte plus précise des C-A-S-H, ce qui impliquera un enrichissement de la base de données thermodynamiques à l'aide de la base de données Thermodem, (ii) une amélioration de la simulation de la lixiviation du laitier, d'une part en prenant en compte l'incongruence de la dissolution du laitier, et d'autre part en modélisant un grain de laitier hydraté. Ces améliorations permettraient ainsi de mieux décrire et d'avoir une compréhension plus poussée de la lixiviation de l'aluminium.

Conclusion

Dans ce chapitre, les modélisations et simulations thermodynamiques de l'essai de lixiviation semi-dynamique sur laitier et pâte de CEM III ont été présentées. Les modélisations thermodynamiques de l'essai ont été réalisées à l'aide de PhreeqC, les simulations thermodynamiques prenant en compte les cinétiques de dissolution et de précipitation des phases minérales ont été réalisées avec Sumo. L'utilisation de ces deux logiciels est complémentaire.

Le travail purement thermodynamique réalisé avec PhreeqC permet une première approche des systèmes étudiés. Elle permet de sélectionner les phases minérales à considérer pour la suite avec Sumo et d'avoir une première approche de l'évolution des phases au cours du temps. La démarche mise en place avec PhreeqC ne reproduit pas certains comportements expérimentaux. Ces écarts avec l'expérience ont pu être comblés avec le logiciel Sumo. Néanmoins, les simulations réalisées ne modélisent pas les phénomènes de diffusion qui, bien que minimisés, peuvent toujours être présents dans les grains de pâte cimentaire.

Les résultats obtenus ont montré une lixiviation rapide des hydrates au cours des premiers renouvellements et des premiers jours de l'essai mais également une précipitation d'un gel de silice et d'$Al(OH)_3$ donnant l'assemblage des phases à un état avancé de lixiviation du matériau broyé à 30 jours, en comparant avec les résultats expérimentaux, et à 60 jours lors de la poursuite de la simulation.

Les étapes importantes, pour obtenir ces résultats, ont été : la mise en place d'une base de données adaptée au matériau modélisé, la transcription des essais de lixiviation réalisés à l'aide des deux logiciels mais également la prise en compte du laitier. Les résultats expérimentaux (chapitre III) ont montré l'importance de ce dernier lors de la lixiviation de la pâte de CEM III. Deux démarches différentes ont été mises en place suivant le logiciel utilisé afin de modéliser au mieux ce composé. La prise en compte cinétique du laitier permet une modélisation satisfaisante mais des tests expérimentaux plus poussés seraient à réaliser afin d'acquérir plus de données et d'affiner la simulation. Il convient également de noter que la simulation de la lixiviation du laitier est basée sur les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre III. Ainsi ces simulations prennent en compte un laitier anhydre et non un laitier en partie hydraté comme c'est le cas dans la pâte de CEM III.

Les simulations de l'aluminium lixivié concordent pour les deux logiciels utilisés : au début de l'essai un écart est observé avec l'expérimental mais cette tendance s'inverse et à 15 jours de lixiviation les concentrations lixiviées simulées correspondent aux concentrations expérimentales. Des simulations supplémentaires seraient également à faire afin de valider, ou non, l'hypothèse faite concernant l'importance de la prise en compte des C-A-S-H pour affiner la simulation du comportement de

l'aluminium. L'ajout de C-A-S-H a un impact à court terme pour la simulation du matériau broyé étant donné que le stade de lixiviation atteint est avancé. Néanmoins, pour la simulation d'une pâte de CEM III monolithique prenant en compte le transport réactif, cet ajout pourrait impacter à plus long terme la lixiviation de l'aluminium.

Ce travail est l'étape préliminaire d'une simulation à plus grande échelle dont l'objectif final serait de prédire, grâce à la simulation, le comportement à long terme, dans un premier temps, d'une pâte cimentaire monolithique prenant en compte les phénomènes de diffusion se produisant dans le matériau et l'évolution de la microstructure, puis dans un second temps, de simuler la lixiviation de matériaux réels en tenant compte de la microstructure du matériau. Les résultats obtenus avec PhreeqC et Sumo ont permis de vérifier et de valider les données thermodynamiques utilisées et la cinétique de réaction des phases minérales. Ils ont également permis d'avoir une première approche de l'évolution des phases dans un cas simplifié, c'est-à-dire sans prendre en compte la diffusion et la microstructure du matériau. Ainsi, une modélisation par transport réactif de l'essai de lixiviation d'un monolithe reste essentielle en dépit de sa difficulté de mise en œuvre, afin de mieux retranscrire la lixiviation de pâte de CEM III. Pour cela, l'acquisition de données expérimentales est nécessaire.

Afin d'étudier la lixiviation du matériau cimentaire dans des conditions réalistes, prenant en compte les phénomènes de transfert, des échantillons de pâte de ciment CEM III monolithique ont été considérés dans les essais de lixiviation. Ces tests vont permettre d'observer la dégradation du matériau lorsque la diffusion est prise en compte et d'étudier les éléments lixiviés et plus particulièrement l'aluminium.

CHAPITRE V : ETUDE DE LA LIXIVIATION DE PATES DE CIMENT CEM III MONOLITHIQUES

Introduction

Les chapitre III et IV ont présenté les expériences et études menées sur des matériaux cimentaires broyés ainsi que les simulations de ces essais réalisés. L'utilisation du matériau broyé a permis de maximiser l'altération des matériaux cimentaires, de diminuer la diffusion et d'obtenir des indications sur le comportement du matériau à long terme.

Dans ce chapitre, la lixiviation d'échantillons monolithiques de pâte cimentaire CEM III est étudiée. Les essais de lixiviation semi-dynamique réalisés ont pour objectif de quantifier les éléments relargués par la pâte cimentaire, d'en déterminer les cinétiques de relargage et les mécanismes associés en prenant en compte les phénomènes de diffusion se produisant dans la pâte cimentaire. Les analyses chimiques ont été réalisées afin d'obtenir les concentrations en calcium, magnésium, silicium, aluminium et en alcalins (sodium et potassium) de chaque lixiviat.

Les essais de lixiviation ont été menés sur échantillon monolithique en maintenant la solution de lixiviation à pH 7 par ajout d'acide nitrique et en renouvelant fréquemment la solution de lixiviation. Différentes solutions de lixiviation ont été utilisées pour altérer le matériau cimentaire :

- De l'eau ultra pure. L'utilisation de cette eau vise à mettre en œuvre des conditions de lixiviation agressives vis-à-vis du matériau (conditions accélérées).
- Une eau faiblement minéralisée, afin de simuler l'eau circulant dans les canalisations. La composition de l'eau circulant dans ces dernières varie suivant les régions. Ainsi, l'eau minéralisée utilisée dans cette étude permet de maintenir une composition stable au cours des différents tests réalisés avec cette solution de lixiviation.
- Une solution de $MgCl_2$. L'utilisation d'eau minéralisée a entraîné un changement de cinétique de l'aluminium et du comportement du magnésium. La solution de $MgCl_2$ a été utilisée afin d'étudier l'influence de la présence de magnésium sur la lixiviation de l'aluminium.
- Une solution d'$AlCl_3$. Cette solution a été utilisée de manière à observer si l'ajout d'aluminium entraînait la précipitation de phases stables riches en aluminium et ainsi, potentiellement, la stabilisation de cet élément lors de la lixiviation.

Ces différents tests ont ainsi permis d'analyser l'influence des ions en solution sur la pâte cimentaire CEM III. Deux autres paramètres ont été testés : (i) une hausse légère de la température (30 °C au lieu de 23 °C) afin d'accélérer les cinétiques réactionnelles et d'observer l'influence de la température sur les mécanismes de lixiviation, (ii) l'état de surface de l'échantillon de pâte cimentaire : une surface moulée (en contact avec la paroi du moule de l'échantillon), et une surface polie avant essai.

Afin d'accéder à la compréhension des phénomènes se produisant lors de la lixiviation, l'analyse de la pâte cimentaire lixiviée a également été réalisée en étudiant notamment l'évolution des compositions chimique et minéralogique, ainsi que les caractéristiques microstructurales du matériau en contact avec l'eau.

Dans une première partie du chapitre, la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée sera détaillée. Pour chacune des solutions, l'analyse des lixiviats et du matériau cimentaire altéré est réalisée. L'influence de la surface de l'échantillon de pâte cimentaire sera également traitée dans cette partie.

En seconde partie, l'influence des ions dans la solution de lixiviation sera étudiée, avec, d'une part, l'essai de lixiviation mené avec une solution de $MgCl_2$, et, d'autre part, l'essai réalisé avec la solution d'$AlCl_3$. L'étude des lixiviats et du matériau cimentaire est réalisé dans les deux cas.

En dernière partie de chapitre, une discussion sur les mécanismes et la cinétique de lixiviation des pâtes cimentaires CEM III, et plus particulièrement de l'aluminium, sera effectuée.

1. Comportement à la lixiviation de pâte de CEM III en conditions sévères (eau ultra pure) et réalistes (eau minéralisée)

Dans cette partie, les analyses des lixiviats ainsi que celle du matériau cimentaire altéré à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée seront dans un premier temps présentées. Ces essais sont réalisés sur un matériau cimentaire possédant une surface polie, afin d'éliminer la fiche couche de peau se formant au contact de la paroi du coffrage. Afin d'évaluer l'influence de l'étape de polissage sur la lixiviation, un test de lixiviation semi-dynamique a été effectuée sur une surface non polie.

1.1. Lixiviation de la pâte cimentaire CEM III à l'eau ultra pure

1.1.1. Analyse des lixiviats

Les résultats d'analyses élémentaires des solutions de lixiviation obtenues lors du test à l'eau ultra pure sont présentés en Figure 89. La concentration cumulée de chaque élément est représentée en fonction de la racine carrée du temps au cours de l'essai. Chaque point de la courbe correspond à un renouvellement de la solution de lixiviation. Ces renouvellements ont été réalisés tous les 30 mL d'HNO_3 ajoutés pendant 6 mois d'essai. La quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est disponible en Annexe 8 (Figure 8.1).

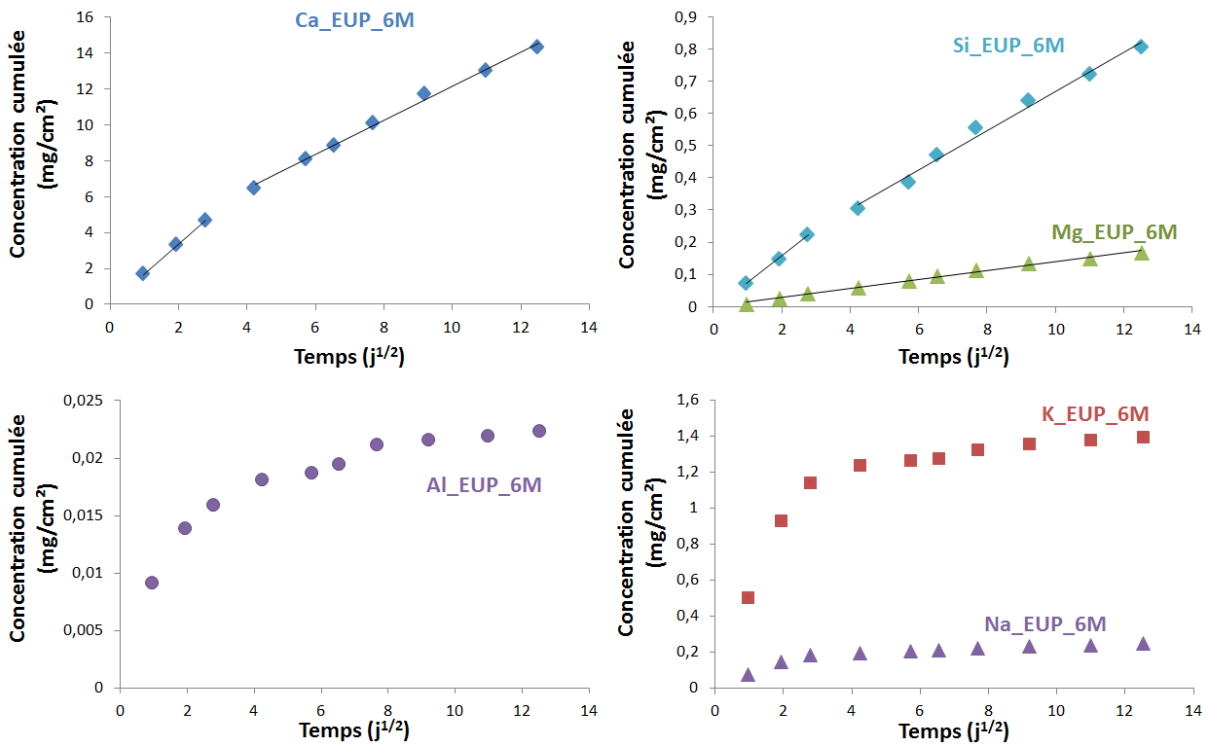


Figure 89 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau ultra pure en fonction de la racine carrée du temps lors des essais réalisés pendant 6 mois

L'évolution des concentrations cumulées en calcium et en silicium est quasi-linéaire en fonction de la racine carrée du temps. En effet, deux droites de pentes légèrement différentes sont observées pour ces deux éléments. La première correspond aux trois premiers renouvellements et la seconde aux six autres renouvellements. Ce changement de pente pourrait être dû à un léger changement de cinétique au cours de la lixiviation des éléments mais également à plusieurs paramètres expérimentaux, tels que la surface et la forme de l'échantillon, sa carbonatation au cours de l'essai et la présence d'alcalins dans le lixiviat. Il y aurait donc bien un mécanisme de diffusion. Ces éléments ont une concentration cumulée finale, respectivement, de 14,31 mg/cm² pour le Ca, 0,81 mg/cm² pour le Si.

L'évolution de la concentration cumulée du magnésium est linéaire en fonction de la racine carrée du temps, le mécanisme prépondérant régissant la cinétique de la lixiviation de cet élément pourrait donc être celui de la diffusion. La concentration cumulée finale est de 0,17 mg/cm².

Les alcalins (sodium et potassium) ont un comportement différent des éléments majeurs : ils sont fortement lixiviés au cours des trois premiers renouvellements (7 jours de lixiviation), puis les concentrations cumulées augmentent légèrement jusqu'à la fin de l'essai. A la fin du test, la concentration cumulée de sodium est de 0,24 mg/cm² et celle du potassium est de 1,39 mg/cm². Les alcalins sont présents dans la solution porale et ils vont être lixiviés rapidement lors de la lixiviation du

matériau [71], [142]–[145]. Une partie est également adsorbée par le C-(A)-S-H. Le mécanisme de rétention peut être celui d'un effet compensatoire des charges négatives des C-(A)-S-H lié à la déprotonation des groupes silanols [146]–[148].

L'aluminium lixivié n'a pas un comportement linéaire en fonction de √t. Deux régimes de lixiviation sont visibles en fonction du temps avec deux pentes de lixiviation distinctes : dans un premier temps, une lixiviation rapide de l'aluminium sur les trois premiers renouvellements avec une pente de 0,0038 mg/(cm².j$^{1/2}$), la concentration cumulée atteignant 0,018 mg/cm², et dans un second temps, une lixiviation plus lente jusqu'à la fin du test avec 0,025 mg/cm² obtenu en fin de test avec une pente de 0,0005 mg/(cm².j$^{1/2}$). Sa lixiviation n'est donc pas régie uniquement par un mécanisme de diffusion. D'autres mécanismes, comme la dissolution des minéraux, ont un caractère prépondérant, et ce, de façon non monotone durant l'essai.

Le Tableau 42 regroupe les différentes valeurs de pentes obtenues pour les régimes de lixiviation des éléments ainsi que le ratio des concentrations cumulées finales sur la concentration initiale de l'élément dans le liant. Ce pourcentage permet d'observer la sensibilité à la lixiviation de chaque élément. Les alcalins sont les plus mobiles des éléments, ce qui est dû à leur présence dans la solution porale [71], [142]–[145]. Le calcium est ensuite l'élément le plus lixivié de la pâte cimentaire (5,5 % au bout de 6 mois). Le silicium et le magnésium ont un pourcentage de lixiviation faible, n'excédant pas 1 % de leur teneur initiale dans le liant. L'aluminium a la plus faible sensibilité à la lixiviation, avec un ratio de 0,06 %.

Un second essai de lixiviation à l'eau ultra pure est réalisé pendant 3 mois. Les résultats concordent avec ceux du test à 6 mois et permettent de vérifier la répétabilité de l'essai. Ces résultats de lixiviation sont présentés en Annexe 9.

Tableau 42 : Pentes des différents régimes des éléments lixiviés et ratios des concentrations cumulées finales sur la concentration initiale de l'élément dans le liant

	1ère pente mg/(cm².j$^{1/2}$)	**2nde pente mg/(cm².j$^{1/2}$)**	**Ratio concentration cumulée finale/concentration initiale dans le liant (%)**
Ca	1,6945	0,9473	5,51
Si	0,0835	0,0608	0,79
Mg	0,0139	/	0,80
Al	0,0038	0,0005	0,06
K	0,3537	0,0202	38,18
Na	0,0613	0,0064	18,73

1.1.2. Analyse du matériau lixivié

Une analyse minéralogique, microstructurale et chimique du matériau lixivié a été réalisée à la fin des tests de lixiviation. Ces analyses sont couplées à l'analyse des lixiviats, afin d'avoir une vue complète de la pâte cimentaire altérée.

Après l'essai de lixiviation semi-dynamique, l'échantillon altéré est scié pour être analysé. Immédiatement après le sciage, une zone dégradée, possédant une épaisseur inférieure à 1 mm, est visible à l'œil nu (Figure 90).

Figure 90 : Photographie de l'échantillon coupé après 6 mois de lixiviation semi-dynamique à l'eau ultra pure

Les résultats expérimentaux obtenus après 3 mois et 6 mois de lixiviation à l'eau ultra pure présentent la même typologie de dégradation, avec une épaisseur dégradée légèrement plus importante après 6 mois de lixiviation. Ainsi, seule l'analyse du matériau dégradé pendant 6 mois à l'eau ultra pure sera détaillée dans le manuscrit.

La Figure 91 présente l'image d'une observation réalisée par MEB, en mode électrons rétrodiffusés, de l'échantillon altéré à l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante. La partie supérieure de la figure correspond à la surface en contact avec la solution lixiviante, la partie inférieure correspond au cœur de l'échantillon. Cinq zones sont observées sur la Figure 91, depuis le cœur de l'échantillon vers la surface :

- La zone 1 correspond à la zone non lixiviée du matériau cimentaire. Sa densité est élevée et des anhydres (clinker et laitier) sont présents dans la zone (Figure 92).
- La zone 2 possède une épaisseur d'environ 350 µm et a une densité très proche de celle de la zone 1. Une fissure est visible en zone 2, elle est présente sur tout l'échantillon et est parallèle à la surface. Elle semble provenir de la préparation de l'échantillon (sciage avant et après la

lixiviation). Elle pourrait être liée à des phénomènes de séchage et à une fragilité du matériau cimentaire induite par une modification physico-chimique.

- La zone 3 est difficilement différenciable de la zone 2, leurs densités sont très proches, mais la taille des grains anhydres de laitier est plus faible qu'en zone 2. Les grains résiduels de clinker sont dégradés et seul le C_4AF semble être encore présent (Figure 92). L'épaisseur mesurée de cette zone est d'environ 200 µm.
- La zone 4, d'environ 60 µm d'épaisseur, est la zone la plus lixiviée du matériau. Sa densité est faible. Les anhydres présents sont principalement des grains de laitier.
- La zone 5 mesure environ 50 µm d'épaisseur. Cette couche, de densité plus forte que la zone 4, n'est pas présente de manière uniforme en surface du matériau. Un exemple est présenté sur la Figure 91 (image de droite).

L'épaisseur dégradée totale est d'environ 610 µm de la zone 2 à la zone 5.

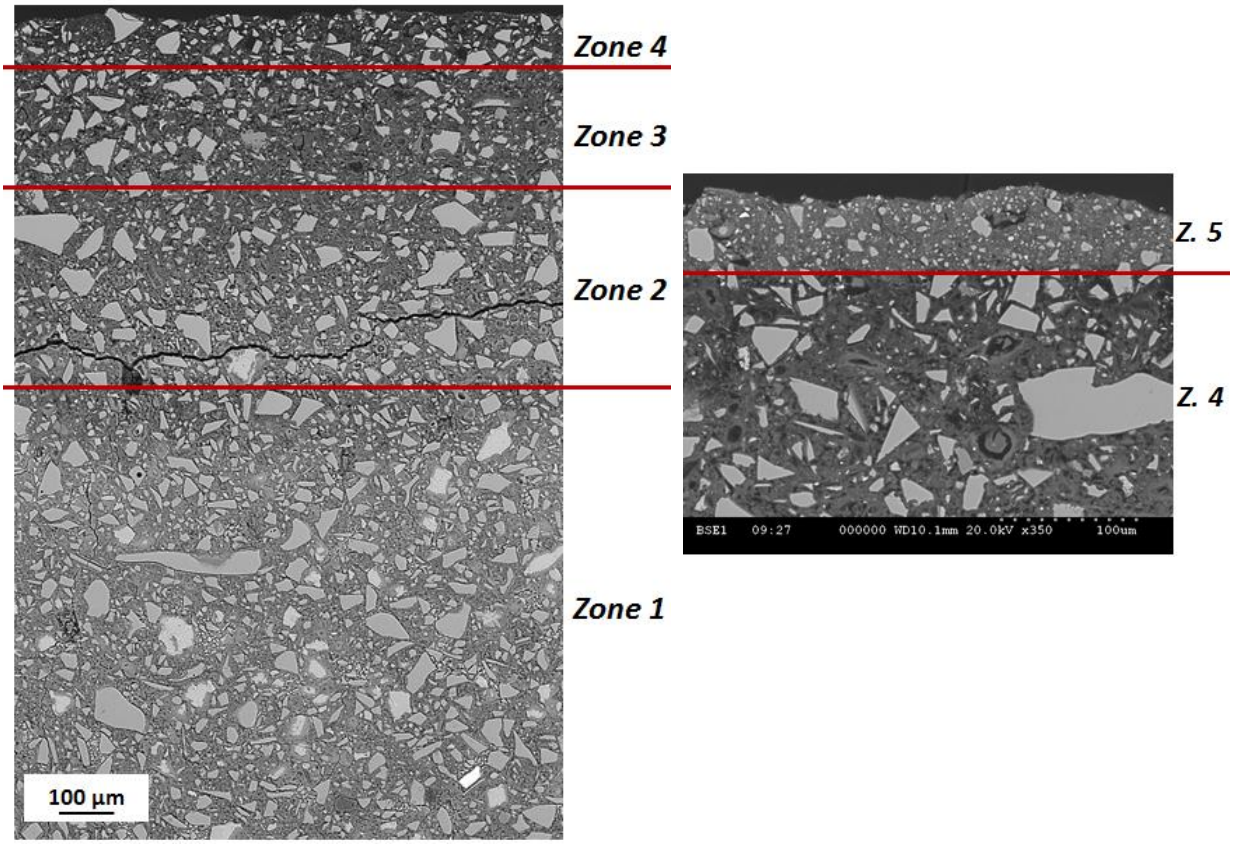


Figure 91 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones altérées après 6 mois de lixiviation à l'eau ultra pure à température ambiante

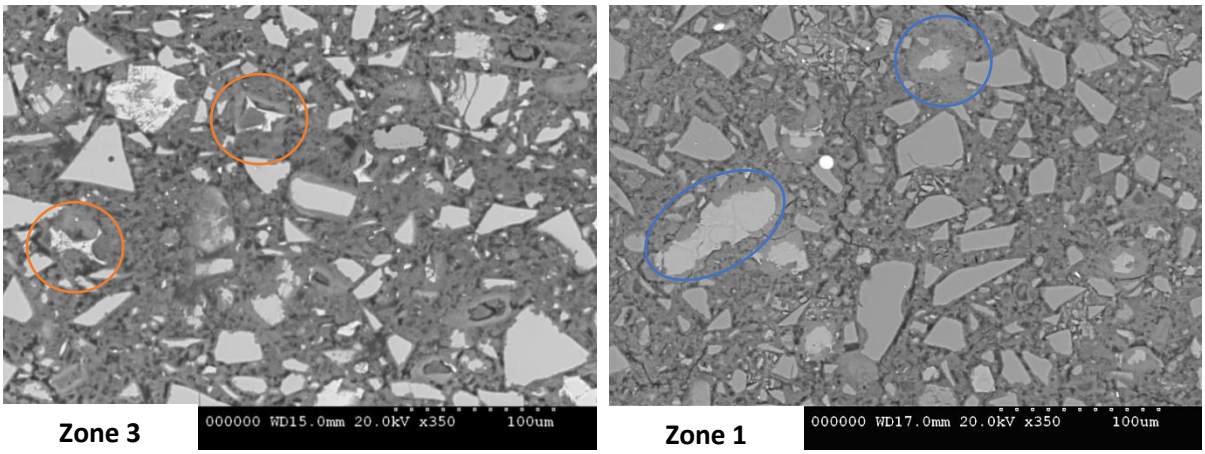


Figure 92 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des zones 3 et 1 de l'échantillon lixivié pendant 6 mois à l'eau ultra pure, C_4AF entouré en rouge en zone 3 et clinker entouré en bleu en zone 1

L'analyse chimique du matériau cimentaire est réalisée à l'aide de l'EDS, la pâte cimentaire est préférentiellement analysée. Un profil EDS est réalisé à travers les différentes zones du matériau cimentaire en privilégiant le plus possible l'analyse de la pâte cimentaire (Figure 93). La zone 5, aléatoirement présente à la surface du matériau cimentaire, n'est pas observée sur le profil réalisé. Ce dernier est complété par une analyse chimique réalisée en moyennant les compositions chimiques de 20 pointés EDS pour chaque zone. Ainsi, une valeur moyenne et normalisée des compositions chimiques des zones du matériau est obtenue et présenté en Figure 94. En couplant ces deux analyses, l'évolution de la composition chimique peut être détaillée dans les zones du matériau cimentaire :

- En zone 1, les pourcentages obtenus sont de 54,8 % pour le CaO, 27,7 % pour le SiO_2, 5,6 % pour l'Al_2O_3, 2,5 % pour le MgO et 9 % pour le SO_3. Les compositions analysées sont très proches de celles d'une pâte saine. Dans cette zone, le profil EDS possède le plus haut taux de calcium et le pourcentage des différents éléments est stable (hormis les pics dus aux anhydres).
- De la zone 2 à la zone 4, les teneurs en oxyde de calcium et de soufre diminuent progressivement. Le CaO passe de 48 % en zone 2 à 35 % en zone 4 et le SO_3 passe de 9 % à 1 % alors que, par effet de composition relative, il y a une augmentation des oxydes de silicium et d'aluminium. Le SiO_2 passe de 34 % à 47 % et l'Al_2O_3 de 7 % à 12%. Le profil confirme cette tendance avec une décroissance progressive du Ca des zones 2 à 4. Pour le soufre, la décroissance se produit à partir de la zone 3.
- En zone 5 (Figure 92), la composition obtenue a une teneur massique de 51 % en CaO, de 9 % en SO_3 et de 29 % en silice. Le calcium et le soufre des zones 2 à 4 ont migré vers la zone 5 et ont précipité dans cette dernière. Les pourcentages relatifs de l'aluminium et du silicium ont donc baissé.

Les cartographies du Ca, S, Si, Al et Mg réalisées entre les zones 3 et 5 et présentées en Figure 95 permettent d'observer l'enrichissement en soufre de la zone 5 ainsi que la précipitation du calcium. Les autres éléments analysés ne semblent pas avoir été impactés. De la même manière, les grains de laitier présents en zone 5 ne semblent pas avoir été impactés. Le Tableau 43 présenté ci-après détaille l'analyse chimique réalisée au cœur des grains de laitier.

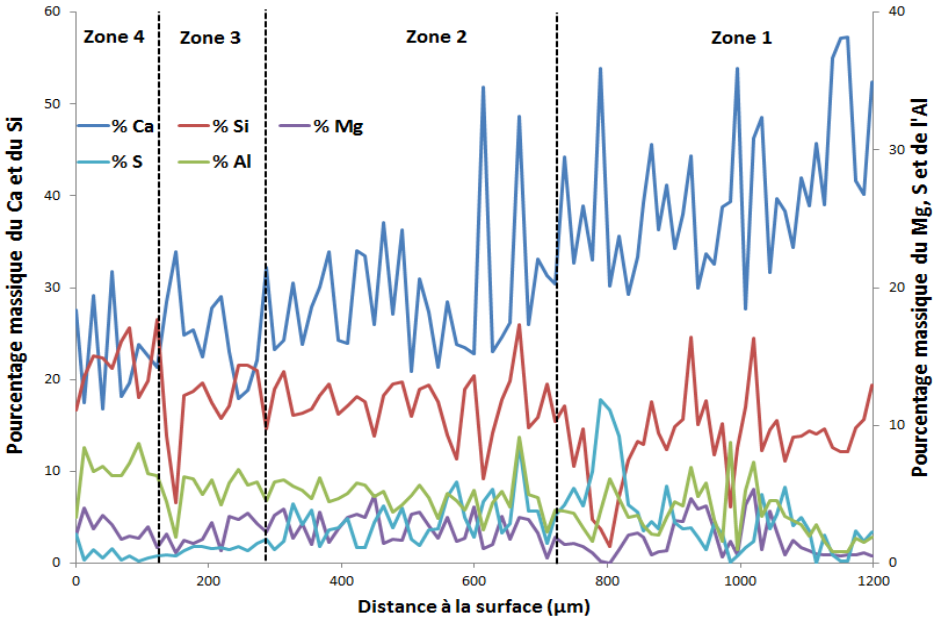


Figure 93 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau altéré à l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante

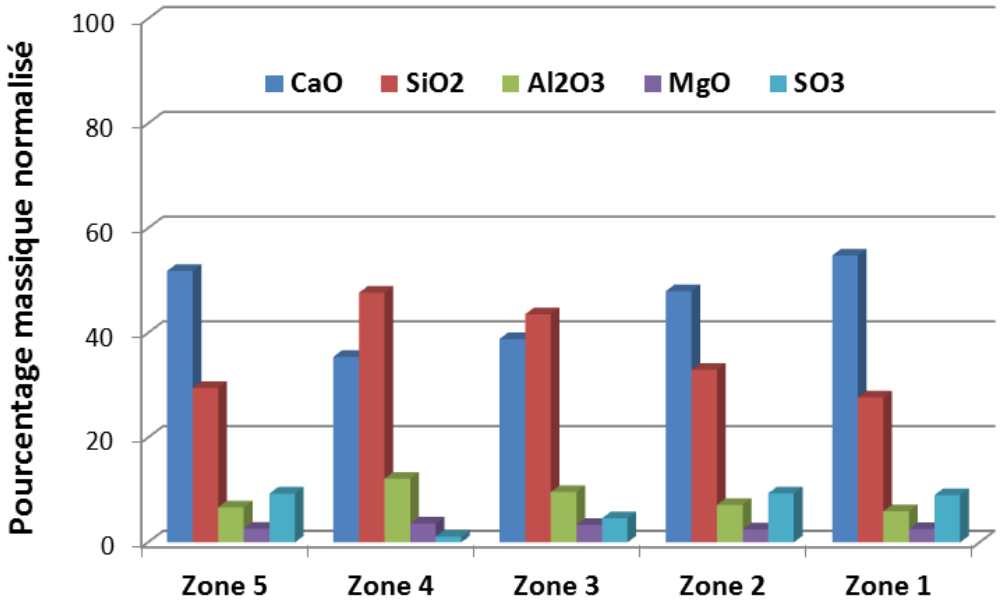


Figure 94 : Analyses chimiques par EDS des zones lixiviées à l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante (moyenne de 20 pointés par zone dans la pâte hydratée)

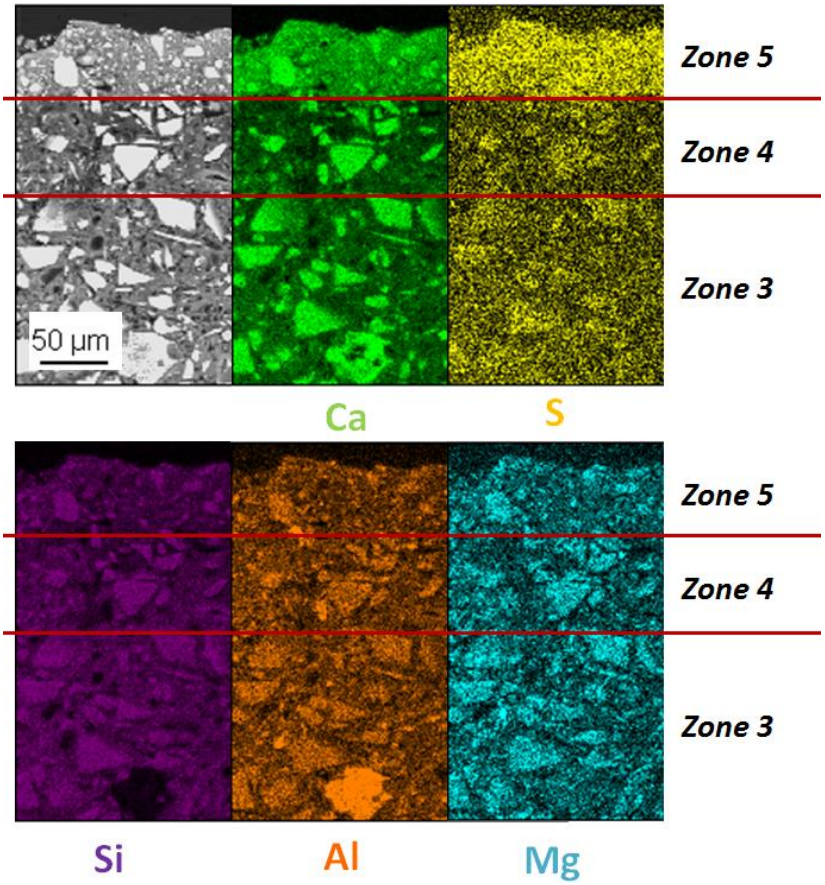


Figure 95 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg lixiviés par l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante

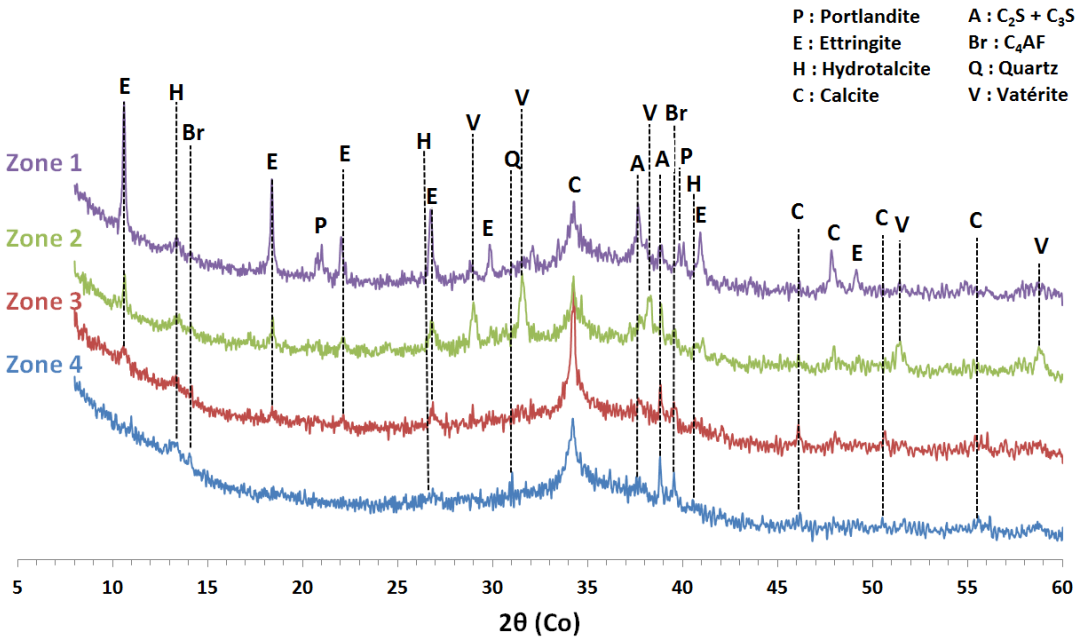


Figure 96 : Analyse minéralogique par DRX des différentes zones de l'échantillon lixivié à l'eau ultra pure pendant 6 mois

Les analyses minéralogiques réalisées par DRX dans les différentes zones de l'échantillon montrent, sur la Figure 96, un appauvrissement en hydrates cristallisés et anhydres au fur et à mesure de la lixiviation :

- Dans la zone 1, la pâte cimentaire n'a pas été altérée et le diffractogramme est identique à celui d'une pâte saine. Les hydrates, tels que l'ettringite, la portlandite et l'hydrotalcite, sont présents ainsi que des phases anhydres, telles que la C_2S, C_3S et le C_4AF.
- Dans la zone 2, l'ettringite est encore présente mais la portlandite a été lixiviée. De la vatérite ($CaCO_3$) est également observée. Cette phase est un polymorphe métastable du carbonate de calcium. La vatérite est formée suite à la carbonatation de la portlandite et des C-S-H. Elle est moins stable que la calcite mais peut être formée dans certaines conditions [101], [149].
- La composition minéralogique de la zone 3 est très proche de celle de la zone 2. De l'ettringite est encore observée, mais les pics de cet hydrate sont moins intenses. De la calcite est également observée dans cette zone.
- Dans la zone 4, du quartz (initialement présent dans le laitier) et des anhydres du CEM I (C_2S, C_3S, C_4AF) sont présents ainsi que la calcite, initialement dans la pâte cimentaire, alors que la portlandite et l'ettringite ont été lixiviées. Le dernier hydrate cristallisé encore observé est l'hydrotalcite.

La zone 5 n'est pas présente sur toute la surface du matériau cimentaire. Deux analyses DRX, réalisées en surface puis à quelques dizaines de µm d'épaisseur, ont permis d'obtenir deux diffractogrammes identiques. Deux hypothèses peuvent être émises : soit la zone 5 n'est pas présente sur l'échantillon observé en DRX, soit, la zone 4 et la zone 5 possèdent la même composition minéralogique en termes de phases cristallisées.

La composition au cœur des grains de laitier a été analysée chimiquement par EDS. Le Tableau 43 présente les résultats obtenus. La composition au cœur du laitier est stable quelle que soit la zone étudiée du matériau cimentaire dégradé.

Tableau 43 : Composition chimique au cœur des grains de laitier obtenue par EDS dans les différentes zones du matériau lixivié

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**MgO**	**SO_3**
Zone 1 (%mass)	44,28 ± 1,08	34,72 ± 0,56	10,76 ± 0,67	6,49 ± 0,41	2,34 ± 0,26
Zones lixiviées (zone 2 à 5) (%mass)	43,81 ± 1,81	34,64 ± 1,02	11,13 ± 0,69	6,31 ± 0,46	2,43 ± 0,18

1.1.3. Influence de l'état de surface de l'échantillon

L'essai de lixiviation présenté précédemment a été réalisé sur un échantillon possédant une surface polie. Le polissage de l'échantillon vise à éliminer la fine couche correspondant à la peau de la pâte cimentaire, formée au contact de la paroi du coffrage. Cette zone a une microstructure différente du cœur de l'échantillon, du fait notamment, de l'effet de paroi imposant un arrangement des grains de ciment spécifique, des phénomènes de séchage différentiels entre la peau et le cœur, d'une carbonatation même peu intense de la matrice cimentaire. L'objectif de ce polissage est donc d'éliminer l'hétérogénéité de surface des échantillons visible sur la Figure 97.

Sur l'image MEB, en mode électrons rétrodiffusés, de l'échantillon moulé témoin, la couche externe en surface présente un aspect différent du matériau plus en profondeur, elle semble plus poreuse et plus irrégulière. La conséquence également de ce polissage est une mise à nu des anhydres résiduels qui ne sont plus protégés par une fine couche hydratée à leur surface comme le montre l'image MEB de l'échantillon poli témoin en Figure 97. Les grains anhydres se retrouvant directement présents en surface contribuent à des mécanismes de dissolution distincts de ceux de la pâte hydratée. Un essai de lixiviation semi-dynamique a donc également été réalisé sur un échantillon moulé (non poli), afin d'analyser l'influence de la préparation de la surface sur la lixiviation de la pâte cimentaire. L'objectif de cet essai est également de voir si le polissage de la surface influence le mécanisme de lixiviation et est responsable du léger changement de pente observé pour les courbes de concentration en solution du calcium et du silicium en fonction du temps lors de la lixiviation à l'eau ultra pure de l'échantillon poli.

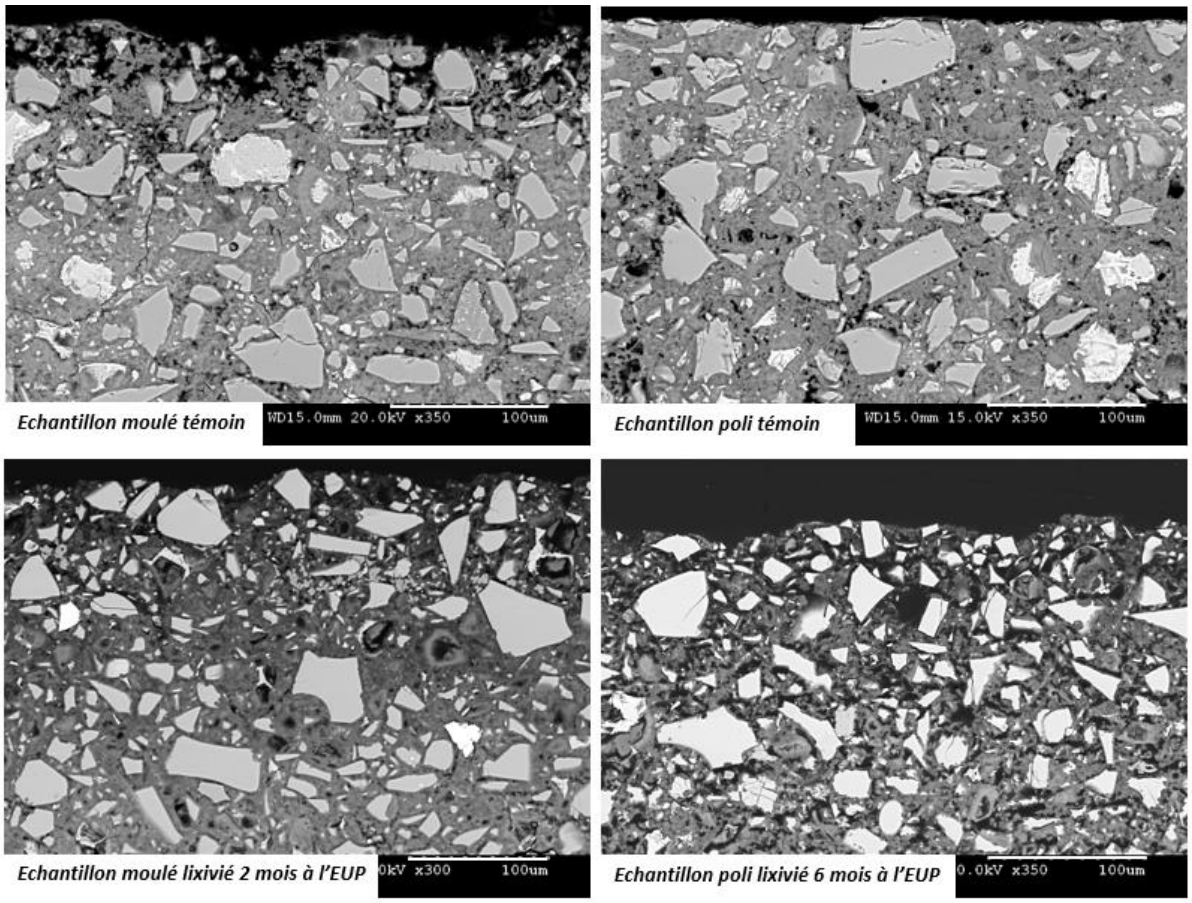


Figure 97 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés de la surface des échantillons moulés (lixivié et témoin) et des échantillons polis (lixivié et témoin)

L'échantillon moulé a été lixivié pendant deux mois à l'eau ultra pure à température ambiante. Dans cette partie, seuls les résultats obtenus lors de l'analyse des lixiviats seront présentés. L'analyse du matériau moulé lixivié étant similaire à celle obtenue pour le matériau poli, elle ne sera pas détaillée dans le manuscrit.

Les résultats obtenus lors de l'analyse des solutions de lixiviation sont présentés en Figure 98. Sur cette figure, les résultats obtenus pour la lixiviation à l'eau ultra pure de l'échantillon moulé et de l'échantillon poli sont comparés. La quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps obtenue lors de la lixiviation de l'échantillon moulé est disponible en Annexe 8 (Figure 8.2).

L'allure des courbes de concentrations cumulées en calcium et en silicium est semblable à celle obtenue pour l'échantillon poli lixivié pendant 6 mois à l'eau ultra pure : le même léger changement de pente est observé à partir du 4ème renouvellement. Concernant les quantités lixiviées, l'échantillon poli relargue plus de calcium que l'échantillon moulé (valeur respective en fin de test pour le Ca : 10,11 mg/cm² et 8,13 mg/cm²). Le changement de préparation de surface n'a pas d'influence sur les quantités de silicium lixiviées.

Pour le magnésium, les courbes ont également la même allure quelle que soit la surface de l'échantillon, elles sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps. Néanmoins, les concentrations cumulées sont plus importantes pour l'échantillon poli que pour l'échantillon moulé (valeur respective en fin de test pour le Mg : 0,11 mg/cm² et 0,07 mg/cm²).

Pour les alcalins et l'aluminium, l'allure des courbes est similaire pour les échantillons polis et pour les échantillons moulés. Néanmoins, les concentrations cumulées obtenues diffèrent fortement dès les premiers renouvellements : une lixiviation de ces éléments plus importante est observée pour l'échantillon poli pendant les 10 premiers jours du test, puis les concentrations analysées diminuent pendant la suite de l'essai. Le Tableau 44 ci-dessous compare les concentrations cumulées obtenues après 10 jours de lixiviation pour les échantillons polis et moulés. Dès le troisième renouvellement, correspondant à 10 jours de test pour l'échantillon moulé, les concentrations obtenues pour l'échantillon poli sont 2 à 3 fois supérieures que celles obtenues pour l'échantillon moulé.

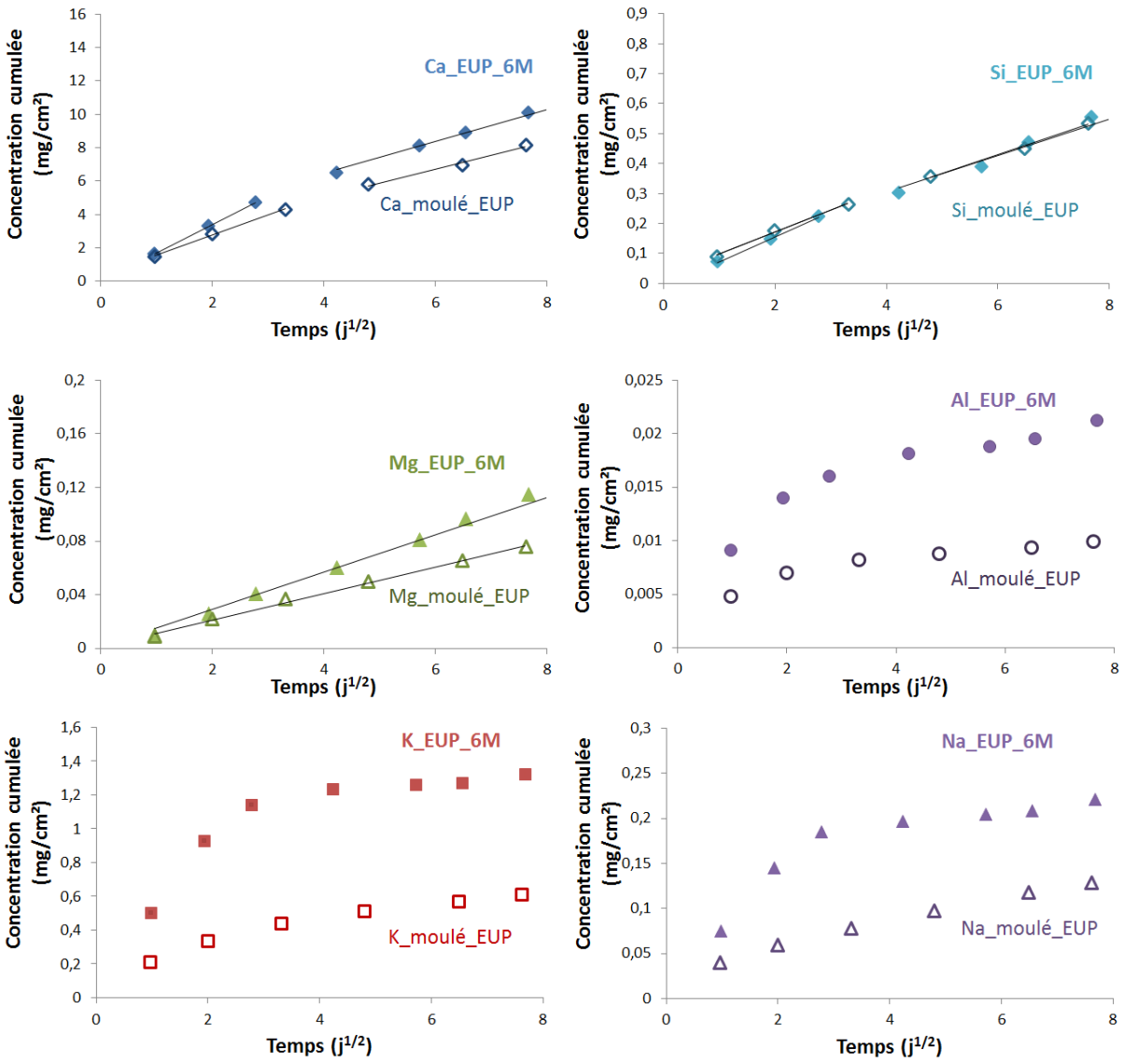


Figure 98 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenus lors de la lixiviation de l'échantillon moulé par l'eau ultra pure pendant 2 mois (formes pleines) et lors de la lixiviation d'un échantillon poli lixivié à l'eau ultra pure pendant 6 mois (formes vides) en fonction de la racine carrée du temps

Tableau 44 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues au troisième renouvellement pour l'échantillon poli et l'échantillon moulé

Concentrations cumulées des éléments	Echantillon poli	Echantillon moulé
Aluminium (mg/cm²)	0,016	0,008
Sodium (mg/cm²)	0,185	0,077
Potassium (mg/cm²)	1,141	0,442

La comparaison de ces tests semble montrer que l'état de surface de l'échantillon a une influence importante sur les quantités d'éléments relarguées notamment au début du test. En effet, les anhydres mis à nu lors du polissage sont également lixiviés lors de l'essai. Deux mécanismes sont possibles pour la lixiviation de ces anhydres : soit l'anhydre est directement dissout, soit il est hydraté et les hydrates formés sont ensuite lixiviés [150]. Cela dépend de la vitesse de précipitation des hydrates une fois l'anhydre dissout : plus la précipitation de l'hydrate est lente, plus les éléments chimiques correspondants seront lixiviés, ce qui n'exclut pas une reprécipitation ensuite au sein du lixiviat (et donc pas dans la pâte de ciment) si les durées entre chaque renouvellement sont longues et si le lixiviat est sursaturé par rapport à certains minéraux.

Les essais présentés dans la suite du chapitre ont été menés exclusivement sur des échantillons possédant une surface polie.

1.2. Lixiviation de la pâte cimentaire CEM III à l'eau minéralisée

En parallèle au test mené sur l'eau ultra pure, un test à l'eau minéralisée, plus proche de l'eau circulant dans les canalisations, a été réalisé sur échantillon poli. Ce test permet de se placer dans une condition plus réaliste concernant la solution de lixiviation. La composition de l'eau potable dépend fortement des régions. Aussi, une eau commerciale faiblement minéralisée a été utilisée pour réaliser ce test. Cet essai a été réalisé à deux températures différentes : à température ambiante et à 30 °C. Ces tests visent à observer l'influence d'une légère hausse de la température sur la lixiviation. Dans cette partie, les résultats obtenus pour l'analyse de ces lixiviats ainsi que pour le matériau dégradé sont présentés.

1.2.1. Analyse des lixiviats

Les résultats d'analyses élémentaires des solutions de lixiviation pour l'essai réalisé à l'eau minéralisée sont présentés en Figure 99. Pour ce test, la fréquence des renouvellements a été augmentée au cours de l'essai et les renouvellements ont alors été effectués tous les 30 mL d'HNO_3 au début de l'essai, puis tous les 20 mL ajoutés jusqu'à la fin de l'essai. Ce changement de fréquence a été réalisé afin d'intensifier l'altération du matériau. Il est indiqué sur les graphiques par la ligne pointillée rouge.

Pour Ca, Si, Mg, K et Na, les concentrations cumulées corrigées et non corrigées sont représentées. Lorsque que la concentration est corrigée, cela signifie que la concentration moyenne (chapitre II tableau 13) des éléments initialement présents dans l'eau minéralisée utilisée a été soustraite à la concentration obtenue dans la solution de lixiviation, afin de ne considérer que la concentration en

éléments lixiviés. Pour rappel, il n'y a pas d'aluminium dans l'eau minéralisée utilisée pour cet essai de lixiviation.

La Figure 100 compare les concentrations cumulées obtenues lors de la lixiviation à l'eau ultra pure pendant 6 mois avec les concentrations cumulées corrigées obtenues pour la lixiviation à l'eau minéralisée pendant 3 mois. Afin de compléter ces résultats, la quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est présentée en Annexe 8 (Figure 8.3).

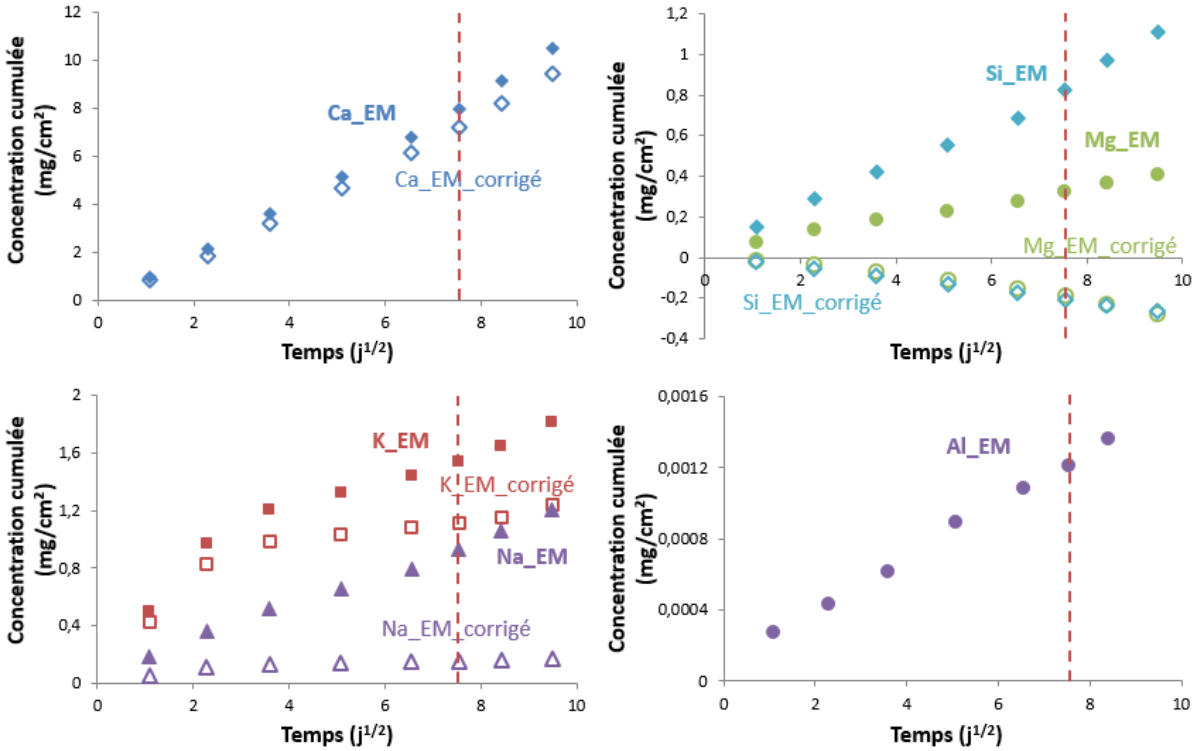


Figure 99 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau minéralisée en fonction de la racine carrée du temps

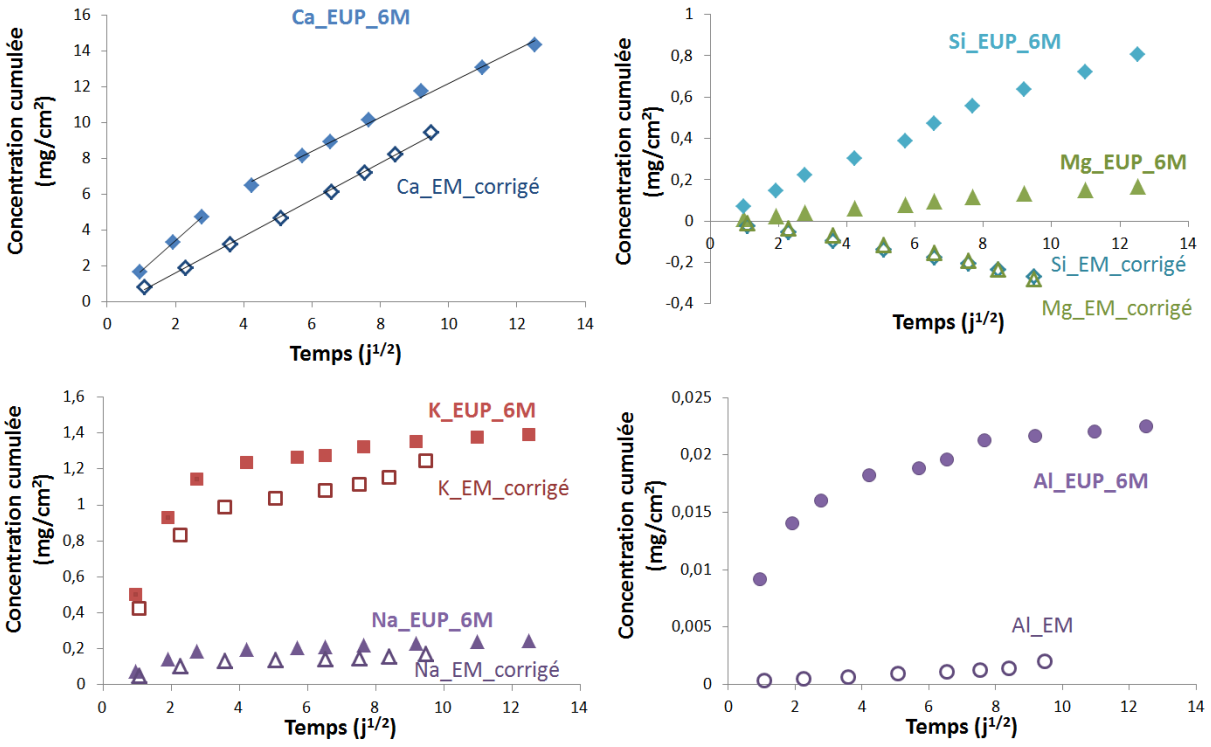


Figure 100 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues lors de la lixiviation à l'eau ultra pure et de la lixiviation à l'eau minéralisée (valeurs corrigées)

Les courbes de concentration du potassium et du sodium dans la solution de lixiviation à l'eau minéralisée sont similaires à celles obtenues pour la lixiviation à l'eau ultra pure : les alcalins sont de moins en moins lixiviés au cours du temps. Pour le calcium, les quantités obtenues sont légèrement plus faibles pour l'eau minéralisée que pour l'eau ultra pure. Une droite en fonction de la racine carrée du temps est obtenue pour le calcium suggérant que la lixiviation de cet élément est régie par un mécanisme de diffusion. Contrairement à l'eau ultra pure, la rupture de pente après le 3ème renouvellement n'est pas observée. Cette différence pourrait provenir de la présence des ions dans l'eau minéralisée et qui impacterait faiblement le début de l'essai. En effet seule la présence des ions en solution diffère d'un essai à l'autre. L'hypothèse suivante peut être faite : le gradient de concentration entre la solution de lixiviation et la solution porale est plus faible dans le cas d'une eau minéralisée, ce qui limiterait la lixiviation des ions par rapport à une lixiviation à l'eau ultra pure. Ce phénomène est amplifié au début de test car le gradient est plus important à ce moment-là.

Pour le magnésium et le silicium, les courbes de concentrations cumulées sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps. Cependant, les concentrations corrigées obtenues sont négatives. Il y a moins de silicium et de magnésium dans les solutions de lixiviation analysées que dans l'eau minéralisée initialement utilisée. Ces résultats supposent qu'une réaction entre la matrice cimentaire et le magnésium et silicium présents dans l'eau minéralisée s'est produite et qu'une ou plusieurs

phases minéralogiques ont précipité. Dans la littérature, plusieurs études ont montré la présence de zones riches en magnésium lorsque le matériau cimentaire est au contact d'une source de magnésium (analyses d'ouvrages anciens en contact avec de l'eau minéralisée, attaque par du sulfate de magnésium ou interactions entre une matrice cimentaire et de l'argile) [151]–[154]. Ce dernier, en présence de silicium, peut former des M-S-H. Deux hypothèses ont été émises concernant le mécanisme réactionnel : 1) le remplacement du calcium présent dans les C-S-H par du magnésium, 2) la précipitation directe de M-S-H. Néanmoins, des études ont montré que l'incorporation de calcium dans les M-S-H avait été observée contrairement à l'incorporation de Mg dans les C-S-H. La formation séparée des phases M-S-H et C-S-H a été observée, privilégiant ainsi fortement la seconde hypothèse [155]–[158]. Dans certaines de ces études, la formation de brucite ($Mg(OH)_2$) a également pu être observée lors de la synthèse de M-S-H en laboratoire et lors de l'analyse du matériau dégradé pour des pH élevés.

L'évolution de la concentration cumulée en aluminium est ici linéaire en fonction de la racine carrée du temps, contrairement aux résultats obtenus à l'eau ultra pure. Ce résultat montre que la cinétique de lixiviation est régie par la diffusion. Ce changement de mécanisme a également été observé par Hartwich (2017) lors de la lixiviation de matrice de CEM I à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée [85]. Il a ainsi observé un mécanisme de diffusion pour l'eau minéralisée et un mécanisme de dissolution pour l'eau ultra pure. Il suppose la précipitation de phases riches en aluminium en surface du matériau lors de la lixiviation à l'eau minéralisée. Les analyses du matériau, détaillées dans la partie suivante, n'ont pas mis en évidence la présence de telles phases.

Un second test de lixiviation de la pâte cimentaire CEM III à l'eau minéralisée a été réalisé à une température de 30 °C. Les résultats des analyses chimiques des solutions de lixiviation sont présentés en Figure 101. Pour Ca, Si, Mg, K et Na, les concentrations cumulées corrigées (composition moyenne utilisée, tableau 15 du chapitre II) vis-à-vis des apports par l'eau minéralisée et les concentrations cumulées non corrigées sont représentées. La quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est présentée en Annexe 8 (Figure 8.4).

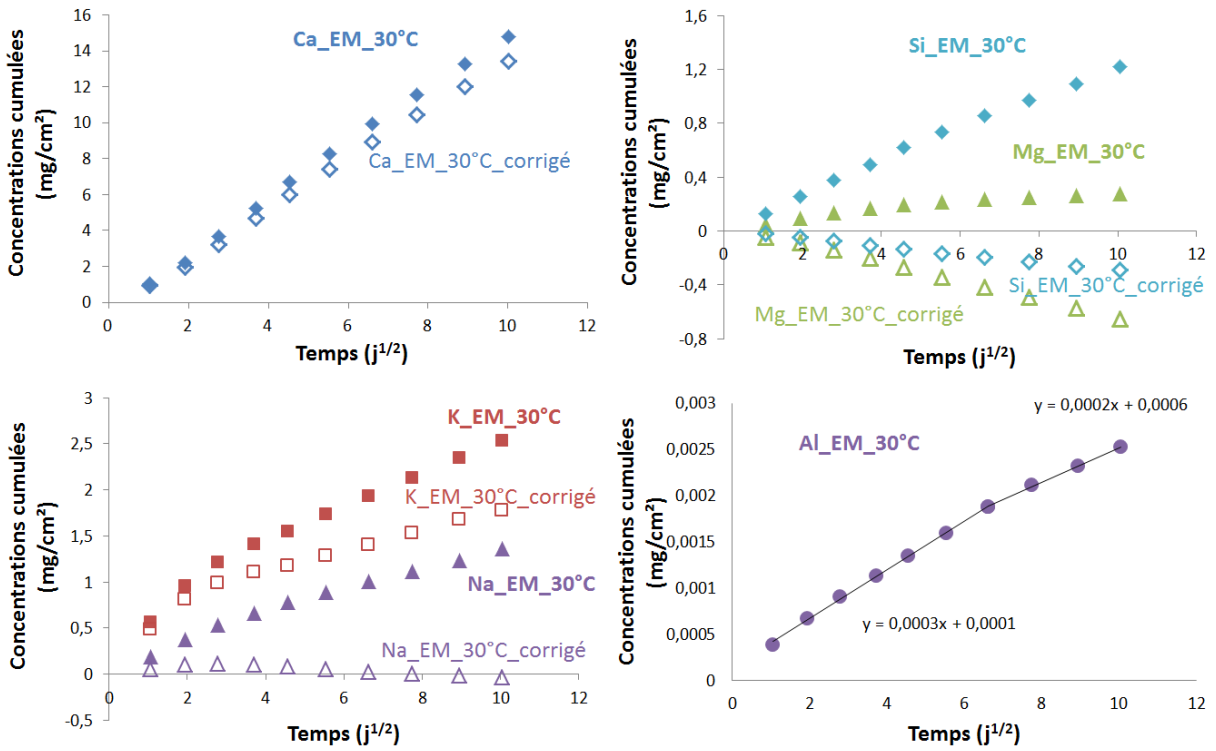


Figure 101 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau minéralisée pendant 3 mois à 30 °C en fonction de la racine carrée du temps : Forme pleines : données brutes ; Formes vides : données corrigées

Les courbes obtenues pour le calcium, le potassium et le sodium sont similaires à celles obtenues pour la lixiviation à l'eau minéralisée à température ambiante : le relargage en solution du calcium est contrôlé par un mécanisme de diffusion et les alcalins sont de moins en moins lixiviés au cours du temps. La courbe du sodium corrigée diffère puisque les concentrations corrigées obtenues sont légèrement négatives à partir du milieu de l'essai, ce qui pourrait provenir d'une erreur analytique.

Pour le silicium, la courbe de concentrations cumulées est linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Pour le magnésium, deux régimes différents peuvent être observés avec en début de test une lixiviation rapide de l'élément et une lixiviation plus lente à partir du 6ème renouvellement. Cependant, pour ces deux éléments, les concentrations corrigées obtenues sont négatives. Il y a moins de silicium et de magnésium dans les solutions de lixiviation analysées que dans l'eau minéralisée initialement utilisée. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à température ambiante. Ils suggèrent qu'une interaction entre la matrice cimentaire et le magnésium ainsi que le silicium présents dans l'eau minéralisée a eu lieu.

L'évolution de la concentration cumulée en aluminium est ici linéaire en fonction de la racine carrée du temps, mais selon deux pentes possédant des valeurs très proches : la première partie de la courbe semble posséder une pente de 0,0003 mg/(cm².√t) et la seconde partie semble avoir une pente de

0,0002 mg/(cm².√t). Cette différence entre les deux pentes est très faible, et les concentrations analysées sont basses et proches de la limite de quantification. Ces deux pentes peuvent être liées à la dissolution successive d'hydrates contenant de l'aluminium qui auraient des solubilités proches mais aussi par une différence de contribution de la dissolution du laitier au fur et à mesure que l'hydratation dernier se poursuit [40].

La Figure 102 compare les concentrations cumulées non corrigées obtenues pour les tests de lixiviation réalisés à température ambiante et à 30 °C. Cette figure permet ainsi d'observer l'influence de la température sur la lixiviation. Pour le calcium, le potassium et l'aluminium, l'augmentation de la température entraîne une intensification des phénomènes de lixiviation : les quantités lixiviées sont généralement plus importantes certainement en relation, pour une partie, avec une augmentation du coefficient de diffusion. Le calcium et le potassium sont 1,4 fois plus lixiviés à 30 °C et l'aluminium est 1,6 est fois plus lixivié. Néanmoins, l'effet de la température sur les solubilités des minéraux et donc leur vitesse de précipitation / dissolution peut également impacter les quantités lixiviées. Cette différence engendrée par l'écart de température provient de l'augmentation de la solubilité des hydrates avec la température. En effet, les phases AFm et l'ettringite ont une solubilité plus importante lors d'une élévation de la température [90], [128]. Néanmoins, une augmentation de la température produit l'effet inverse sur la portlandite qui a alors une solubilité plus faible alors que les C-A-S-H ne semblent pas être impactés par une faible augmentation de la température [74], [93], [94]. Toutefois, les régimes de lixiviation restent inchangés. Pour le silicium et le sodium, l'influence de la température n'est pas aussi marquée puisqu'en fin de test, les quantités lixiviées sont quasiment identiques à température ambiante et à 30 °C. En revanche, pour le magnésium, l'augmentation de la température a l'effet inverse puisque les quantités de magnésium cumulées en solution sont plus importantes à température ambiante. Ce résultat est peut-être dû à une fixation du magnésium plus importante à 30 °C qu'à température ambiante [129], [159].

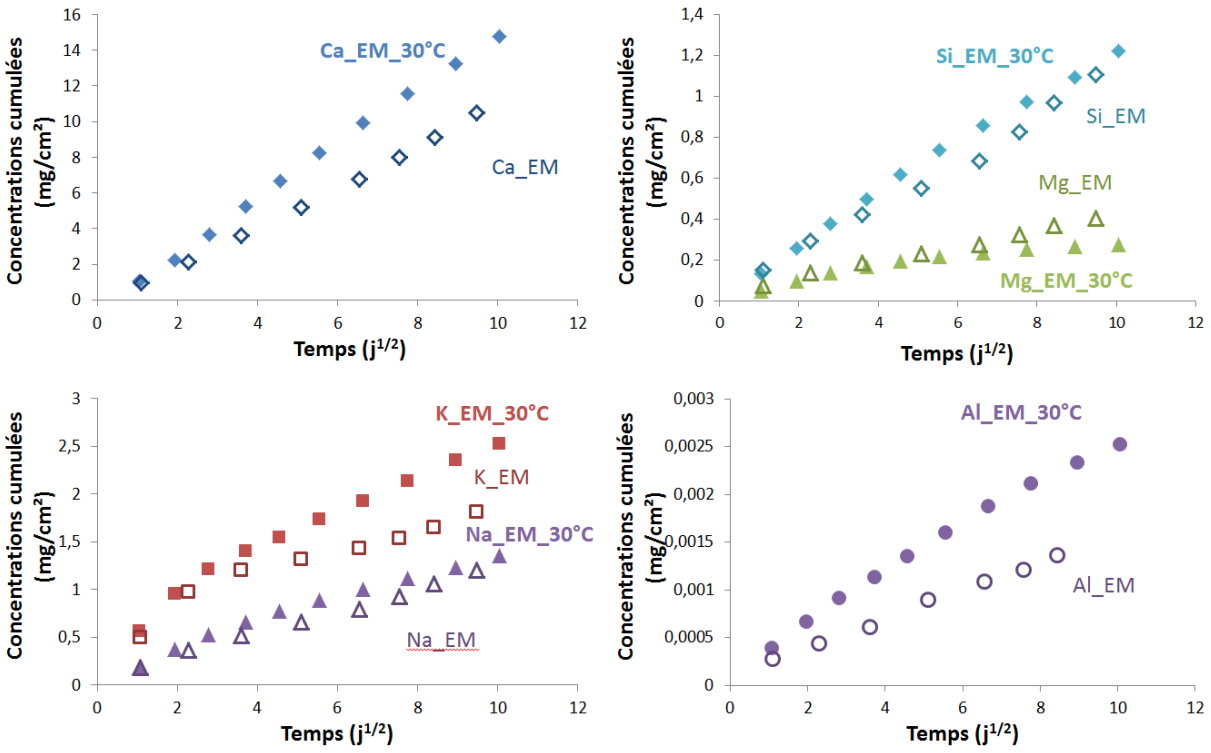


Figure 102 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenus lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C (formes pleines) et lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à température ambiante (formes vides) en fonction de la racine carrée du temps

1.2.2. Analyse du matériau lixivié

Les mêmes analyses ont été réalisées sur le matériau lixivié à l'eau minéralisée à température ambiante et à 30 °C. Les résultats étant similaires, seule l'analyse du matériau lixivié à température ambiante sera détaillée. La Figure 103 montre une image MEB, acquise en mode électrons rétrodiffusés, du matériau altéré. Depuis l'intérieur vers la surface en contact avec la solution lixiviante, quatre zones de lixiviation sont observées :

- La Zone 1 correspond, ici, au cœur de l'échantillon. La quantité d'anhydres est élevée. Sa densité et son aspect sont similaires à ceux d'une pâte saine.
- La Zone 2, de densité similaire à la Zone 1, montre de nombreux pores de diamètre moyen de 20 µm qui permettent de la distinguer visuellement de la zone 1. La densité surfacique des pores augmente à proximité de la zone 3. L'épaisseur de cette zone est variable : entre 250 µm et 400 µm suivant l'endroit du matériau analysé. La ligne pointillée sur la Figure 103 représente la taille minimale observée pour cette zone.
- La zone 3, de 100 µm d'épaisseur, se distingue difficilement de la zone 2. Cependant, elle possède une densité légèrement supérieure à la zone 2 et très peu de pores sont observés.

- La zone 4 est la zone la plus lixiviée. Elle possède une épaisseur d'environ 100 µm. Sa densité est faible et de nombreux pores semblent présents. Les grains anhydres de laitier sont conservés.

L'épaisseur totale des zones lixiviées (Zones 2, 3 et 4) est d'environ 600 µm au maximum. Une épaisseur similaire a été observée lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C.

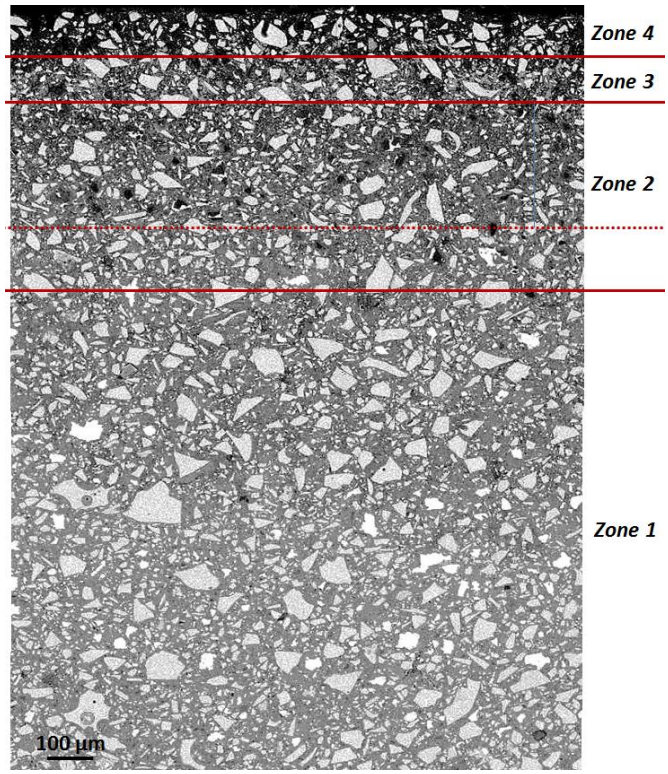


Figure 103 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones altérées après 3 mois de lixiviation à l'eau minéralisée

La Figure 104 présente le profil EDS réalisé pour le matériau lixivié à l'eau minéralisée pendant 3 mois. Cette figure est complétée par l'analyse EDS effectuée en moyennant des pointés EDS réalisés dans la pâte cimentaire (Figure 105). Ces deux analyses permettent de suivre l'évolution de la composition chimique du matériau cimentaire lixivié suivant les zones observées :

- En zone 1, la composition de la pâte cimentaire est stable. Elle est composée à 52,5 % de CaO, 28 % de SiO_2, 7,7 % d'Al_2O_3, 7,5 % de SO_3 et 3,6 % de MgO selon les pointés EDS réalisés dans la pâte cimentaire.
- De la zone 2 à la zone 4, le profil EDS montre une diminution du Ca et du S et une augmentation du Mg, de l'Al et du Si. Ces résultats se retrouvent sur les histogrammes des compositions avec une baisse du CaO qui passe de 49 % en zone 2 à 17 % en zone 4, du SO_3 qui passe de 7 % à

0,1 %. Ces pourcentages étant normalisés, ces diminutions entraînent une augmentation des pourcentages de Si, Al et de Mg. Sur le profil, la zone 2 débute à 430 µm de profondeur ; ce qui correspond à l'épaisseur minimale observée pour cette zone au MEB.

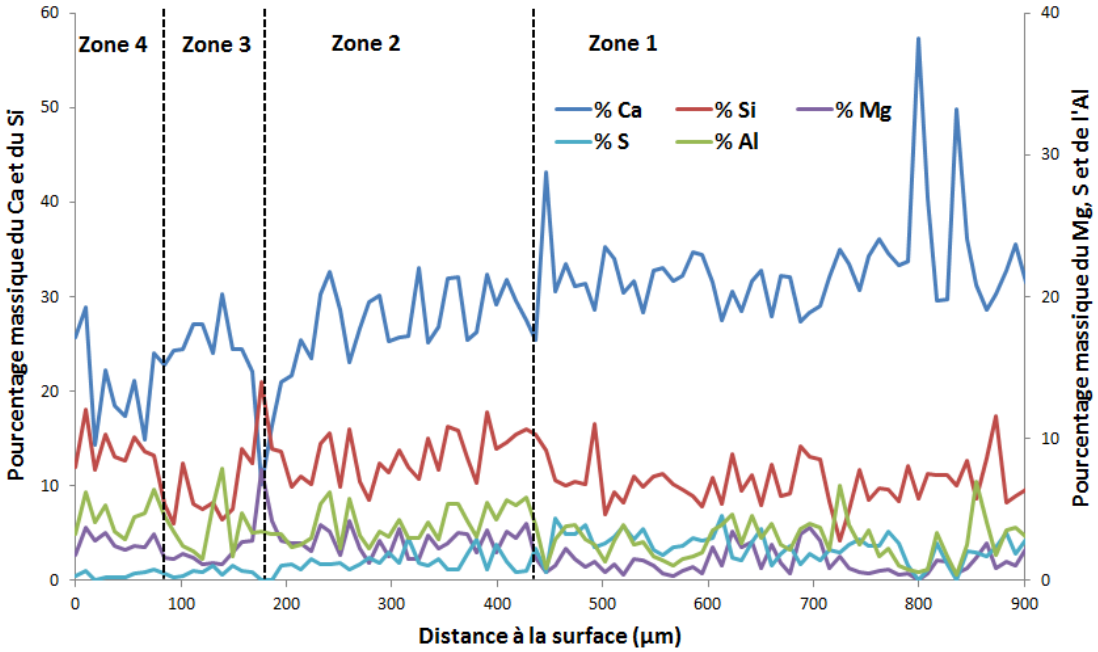


Figure 104 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau altéré à l'eau minéralisée

Les cartographies réalisées pour le Ca, S, Si, Al et Mg permettent de compléter les précédentes analyses réalisées. Sur la Figure 106, les cartographies de ces éléments sont effectuées entre les zones 2 et 4. L'analyse du Ca et du S confirme la lixiviation progressive de ces deux éléments entre les zones 2 et 4. La lixiviation des autres éléments (Si, Mg, Al) est difficile à évaluer dans ces zones. Il semblerait néanmoins que la cartographie du Si mette en évidence une légère lixiviation du Si en zone 4. Le magnésium et l'aluminium sont également lixiviés, mais les moyens utilisés pour analyser le matériau dégradé ne permettent pas de le détecter.

Comme pour l'eau ultra pure, une analyse chimique a été réalisée à cœur dans les grains de laitier. Elle n'a pas montré d'altération au cœur des grains de laitier. Les résultats sont similaires à ceux du Tableau 43.

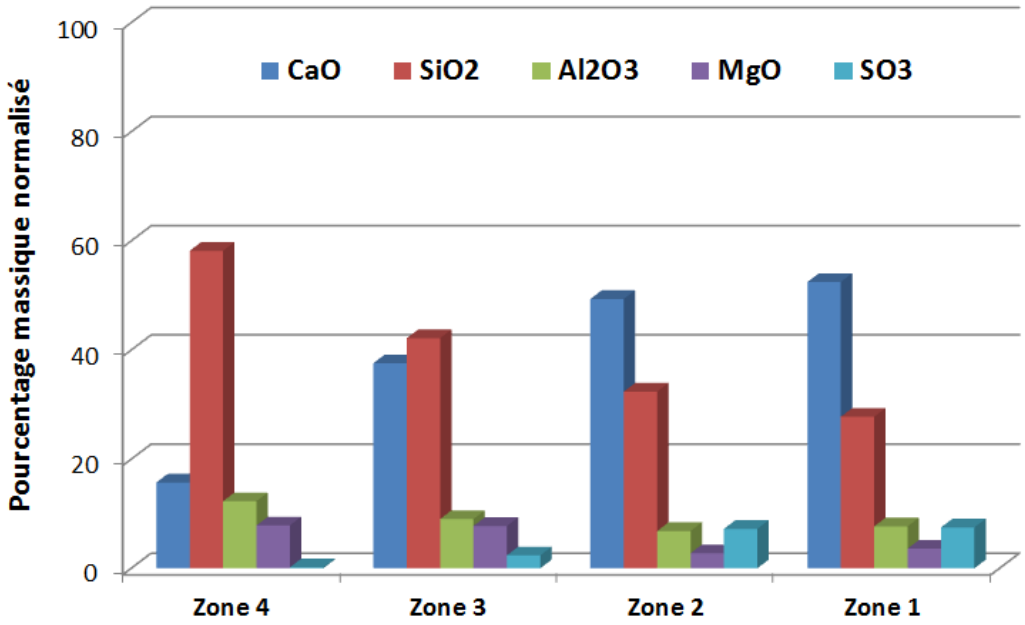


Figure 105 : Analyses chimiques par EDS des zones lixiviées à l'eau minéralisée à température ambiante

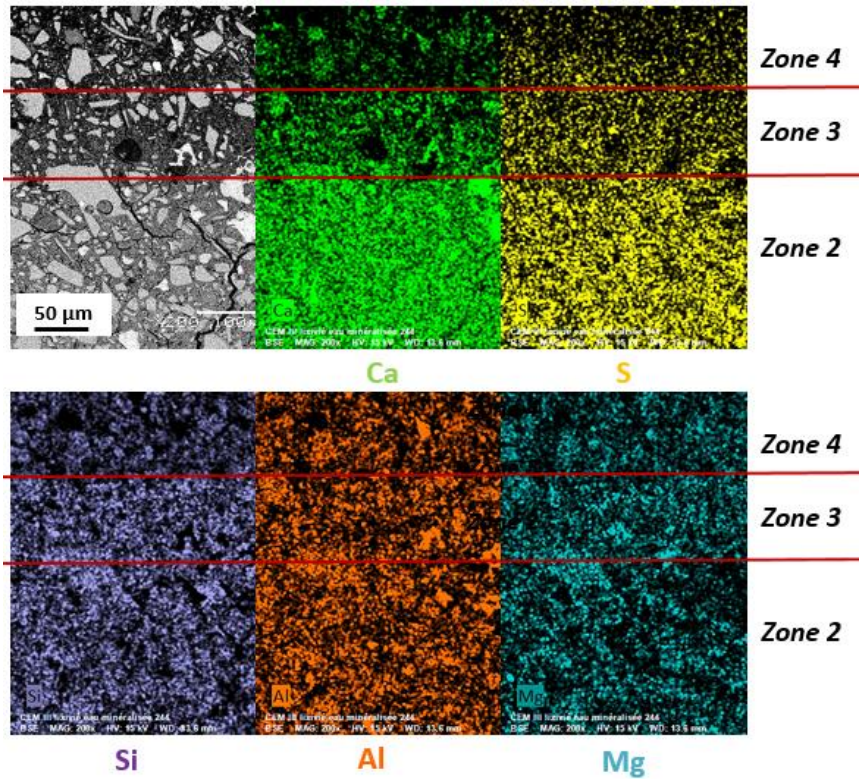


Figure 106 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg lixiviés par l'eau minéralisée

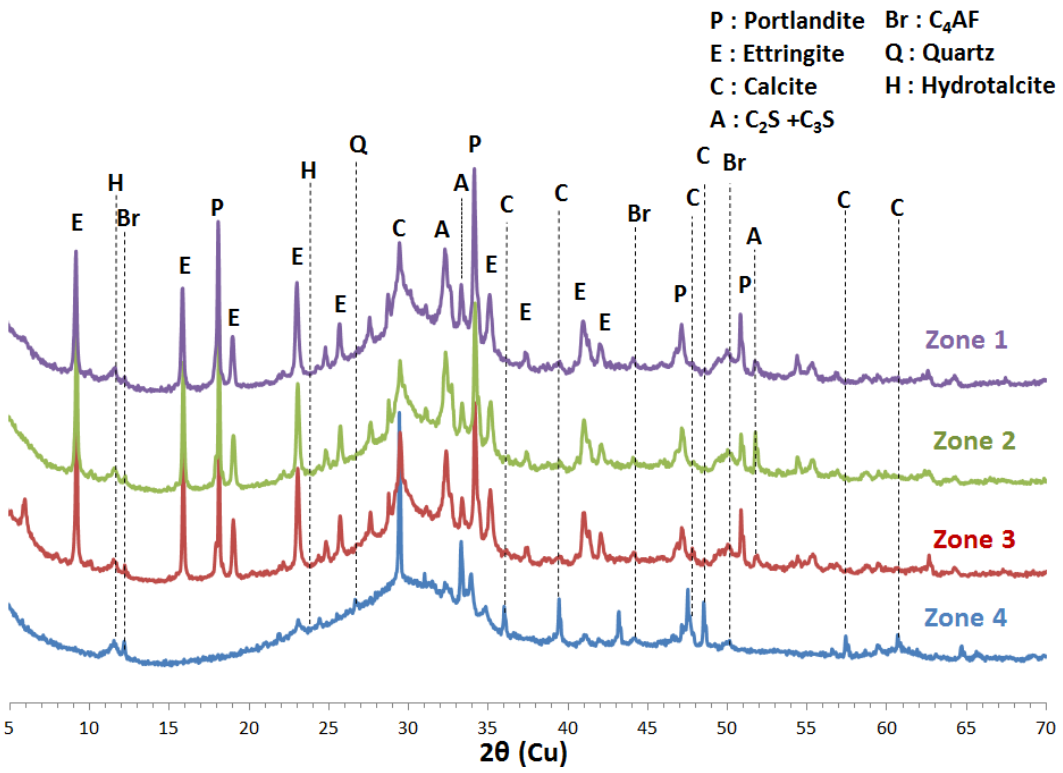


Figure 107 : Analyse minéralogique par DRX des différentes zones de l'échantillon lixivié à l'eau minéralisée

Comme pour la lixiviation à l'eau ultra pure, des analyses minéralogiques par DRX ont été effectuées dans les zones lixiviées (Figure 107) :

- En zone 1, le diffractogramme obtenu permet d'identifier les phases cristallisées d'une pâte saine : portlandite et ettringite ainsi que les anhydres de la pâte cimentaire (C_2S, C_3S, C_4AF) et de la calcite. Les diffractogrammes obtenus pour les zones 2 et 3 permettent d'identifier les mêmes phases minéralogiques qu'en zone 1.
- En zone 4, toute la portlandite et toute l'ettringite ont été lixiviées. Les phases anhydres du laitier (phases amorphes présents entre 25° et 35°) et le C_4AF du CEM I sont encore présentes.

Les analyses chimiques réalisées sur le matériau ont permis de mettre à jour des zones riches en magnésium et en silicium. Elles sont principalement présentes dans les zone 3 et 4 et parfois en zone 2. Des cartographies et des pointés EDS ont été réalisées sur ces zones et sont présentés respectivement en Figure 108 et en Tableau 45. Ces analyses montrent une forte concentration de magnésium et de silicium dans ces zones. En comparaison avec la composition moyenne de la pâte cimentaire saine, ces zones sont relativement bien plus riches en magnésium et silicium et sont fortement appauvries en calcium.

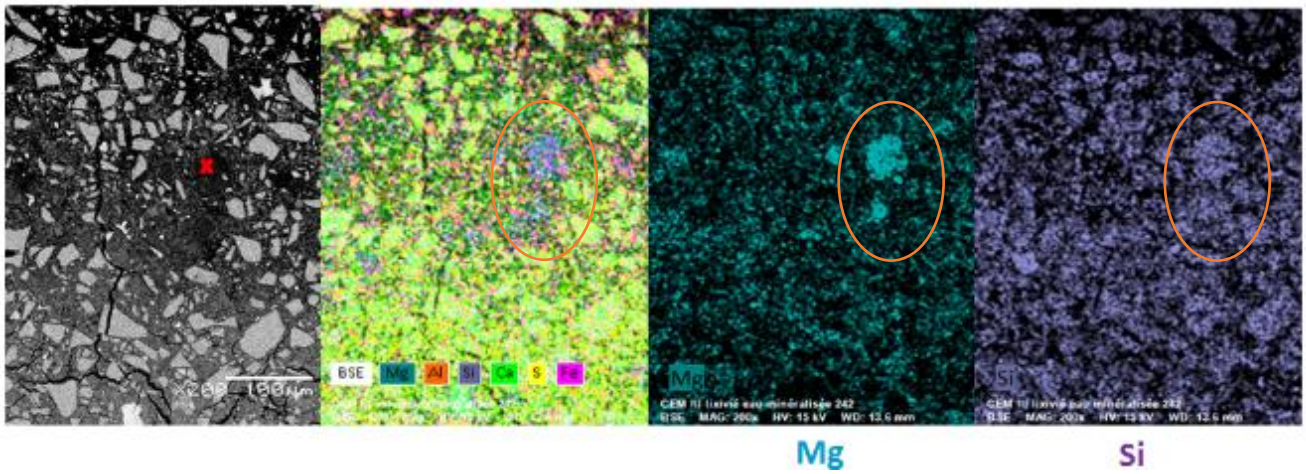


Figure 108 : Cartographies EDS des zones riches en Mg présentes dans le matériau lixivié à l'eau minéralisée

Tableau 45 : Compositions chimiques des zones riches en Mg réalisées par pointés EDS

Elément	MgO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
Composition 1 (%masse)	20,04 ± 3,97	59,74 ± 2,87	12,04 ± 3,45	2,04 ± 0,76	6,12 ± 4,13
Composition de la pâte lixiviée en zone 3 (%masse)	7,75 ± 1,11	42,17 ± 3,33	37,58 ± 1,24	0,37 ± 0,15	9,03 ± 0,11
Composition de la pâte saine (%masse)	1,29 ± 0,76	28,91 ± 4,05	55,44 ± 2,82	1,26 ± 0,75	4,83 ± 1,53

L'analyse de ces zones corrobore les résultats de l'analyse des lixiviats qui ont suggéré une interaction entre la solution de lixiviation (eau minéralisée contenant en moyenne 8,2 mg/L de Mg et 16,1 mg/L de Si) et la pâte cimentaire. Dans ce cas, il peut y avoir une formation de brucite ($Mg(OH)_2$) et de M-S-H (silicates de magnésium hydratés) [136], [151], [152], [160]. Cependant, les diffractogrammes obtenus par l'analyse des échantillons cimentaires lixiviés (Figure 107) ne permettent pas de distinguer la brucite (qui est une phase cristallisée) des autres pics. Les M-S-H sont des phases semi-amorphes et sont donc difficilement identifiables notamment dans une pâte cimentaire riche en phases cristallisées. Les zones riches en magnésium ont des rapports molaires Mg/Si = 0,5 et Ca/Si = 0,2 (rapport massique Mg/Si = 0,4 et Ca/Si = 0,3). Dans la littérature, les synthèses de M-S-H réalisées ont abouti à des rapports molaires Mg/Si allant de 0,6-0,7 à 1,5 [129], [157], [158]. Pour des rapports Mg/Si inférieurs à 0,6-0,7 de la silice amorphe est présente et pour des rapports supérieurs à 1,5, de la brucite a été observée. Les rapports obtenus suite à l'analyse MEB sont légèrement inférieurs à ceux synthétisés dans les études citées. Néanmoins, plusieurs différences sont à noter entre ces rapports et ceux de la littérature. Les analyses sont réalisées sur une pâte cimentaire, non sur phase pure et la méthode

d'analyse utilisée peut être imprécise : les pourcentages chimiques sont normalisés, la poire d'interaction de l'EDS utilisé pour réaliser les pointés est volumique. Ainsi, les pourcentages obtenus sont dus à la zone pointée mais peuvent également être biaisés par une phase minéralogique sous cette zone et non visible. Ces écarts induits par l'analyse des zones peuvent laisser supposer que ces zones riches en Mg sont des M-S-H.

2. Influence de la présence d'ions en solution sur la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III

L'essai de lixiviation réalisé à l'eau minéralisée a mis en lumière une interaction entre le magnésium et le silicium de l'eau et la pâte cimentaire. Lors de ce test, un changement de mécanisme de lixiviation de l'aluminium a également été observé. On peut supposer que les ions présents dans l'eau puissent être à l'origine de cette phénoménologie de lixiviation de l'Al modifiée. Afin d'explorer cette hypothèse, un test de lixiviation avec une solution de $MgCl_2$ a été réalisé.

Après la mise en place des tuyaux, un traitement de ces derniers est effectué selon le fascicule 71 relatif au fourniture et pose de conduite d'adduction et de distribution d'eau [161]. Ce traitement comporte un lavage à l'eau de la canalisation, une désinfection, à l'aide de chlore, puis un rinçage du revêtement interne du tuyau. Par ailleurs, en amont dans les stations de traitement des eaux, un sel d'aluminium peut être utilisé comme agent coagulant pour traiter l'eau et faciliter l'élimination des matières en suspension et des colloïdes lors des étapes de coagulation/floculation. Suite à ces étapes, de l'aluminium résiduel pourrait être présent dans l'eau de consommation [16]. De plus, une des hypothèses émises lors d'une lixiviation avec une solution riche en aluminium serait que l'aluminium apporté par la solution de lixiviation permette de stabiliser l'aluminium de la pâte cimentaire en précipitant un hydrate riche en aluminium et peu soluble, tel que l'hydrotalcite. Ainsi, l'aluminium lixivié suite à la dissolution des AFm et de l'ettringite précipiterait sous forme d'hydrotalcite. Afin d'explorer ces hypothèses, un test de lixiviation avec une solution d'Al a été mis en œuvre. Ce test va permettre de vérifier ou non cette hypothèse.

Ces deux essais ont été réalisés à 30 °C, afin d'accélérer légèrement les cinétiques de lixiviation sans en perturber les mécanismes.

2.1. Etude des mécanismes de lixiviation : influence du Mg

Ce test a pour but d'observer l'influence du magnésium sur la lixiviation de l'aluminium et de répondre aux questions suivantes soulevées lors du test de lixiviation réalisé à l'eau minéralisée : pourquoi y a-t-il un phénomène de lixiviation différent lorsque la pâte cimentaire est lixiviée à l'eau minéralisée ? Quel ion présent dans l'eau minéralisée est responsable de ce comportement différent ? Puisqu'il a été mis en évidence que le magnésium présent dans l'eau minéralisée réagissait avec la matrice cimentaire, l'influence de cet ion a été testée en premier.

2.1.1. Analyse des lixiviats

Dans cette partie, les résultats obtenus lors de la lixiviation de la pâte de ciment CEM III par une solution de $MgCl_2$ (à une concentration de 8,2 mg/L, similaire à celle du magnésium dans l'eau minéralisée) à 30 °C pendant 1,5 mois sont détaillés.

La Figure 109 compare les résultats obtenus pour ce test à ceux obtenus lors de l'essai de lixiviation réalisé à l'eau minéralisée pendant 3 mois à 30 °C (concentrations brutes et corrigées) et lors de l'essai de lixiviation réalisé à l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante. Pour le magnésium, la courbe corrigée pour le test réalisé avec $MgCl_2$ est également présentée. La quantité d'acide nitrique ajoutée lors du test de lixiviation avec une solution de $MgCl_2$ en fonction de la racine carrée du temps est disponible en Annexe 8 (Figure 8.5).

Les courbes de concentrations cumulées obtenues pour le calcium et le silicium sont proportionnelles à la racine carrée du temps, la cinétique des relargages du calcium et du silicium est régie par la diffusion. Les concentrations cumulées du silicium sont similaires à celles obtenues pour l'eau ultra pure. Les concentrations pour le calcium lixivié sont en revanche plus élevées que les autres tests effectués (à l'eau minéralisée et à l'eau ultra pure). Le potassium et le sodium sont fortement lixiviés pendant les premiers jours de l'essai avant d'être de moins en moins lixivié au cours de l'essai. Ce phénomène est plus marqué pour le sodium que pour le potassium. Les courbes du potassium et du sodium obtenues pour l'essai réalisé avec une solution de $MgCl_2$ sont également similaires à celles obtenues lors de la lixiviation à l'eau ultra pure. Le potassium lixivié est proche de la courbe corrigée obtenue pour la lixiviation à l'eau minéralisée. Cependant, comme observé précédemment, un comportement différent est obtenu pour la lixiviation du sodium à l'eau minéralisée à 30 °C. Les quantités lixiviées pour le silicium et les alcalins sont supérieures lors de la lixiviation à l'eau minéralisée par le fait de l'apport d'ions par la solution de lixiviation.

Les courbes de concentrations cumulées obtenues pour le magnésium, corrigées et non corrigées, montrent que lors de ce test il y a également une réaction entre la matrice cimentaire et le magnésium contenu dans la solution de lixiviation. Ainsi, les courbes corrigées du magnésium pour l'eau minéralisée et la solution de $MgCl_2$ ont des valeurs similaires, les concentrations initiales en magnésium sont identiques pour l'eau minéralisée et la solution de $MgCl_2$.

La cinétique de relargage de l'aluminium pourrait être imposée par la combinaison de phénomènes diffusifs et réactionnels (dissolution et précipitation). Les concentrations d'aluminium relarguées et les cinétiques de lixiviation sont différentes pour la lixiviation à l'eau minéralisée et pour la lixiviation par la solution de $MgCl_2$. En effet, le mécanisme de lixiviation de l'aluminium et les concentrations relarguées obtenues pour le test de lixiviation par la solution de $MgCl_2$ sont similaires à ceux obtenus pour la lixiviation à l'eau ultra pure. Ainsi, la présence de magnésium n'influe pas sur la cinétique de lixiviation de l'aluminium. Le magnésium et le chlore (également présent dans la solution) ne sont donc pas responsables du changement de cinétique observé pour l'aluminium lorsque de l'eau minéralisée est utilisée comme solution de lixiviation. Ce test nous permet également d'écarter l'hypothèse d'une augmentation significative de la précipitation d'hydrates riches en Mg et Al, tels que l'hydrotalcite, suite à l'apport de magnésium qui aurait ainsi permis de piéger l'aluminium.

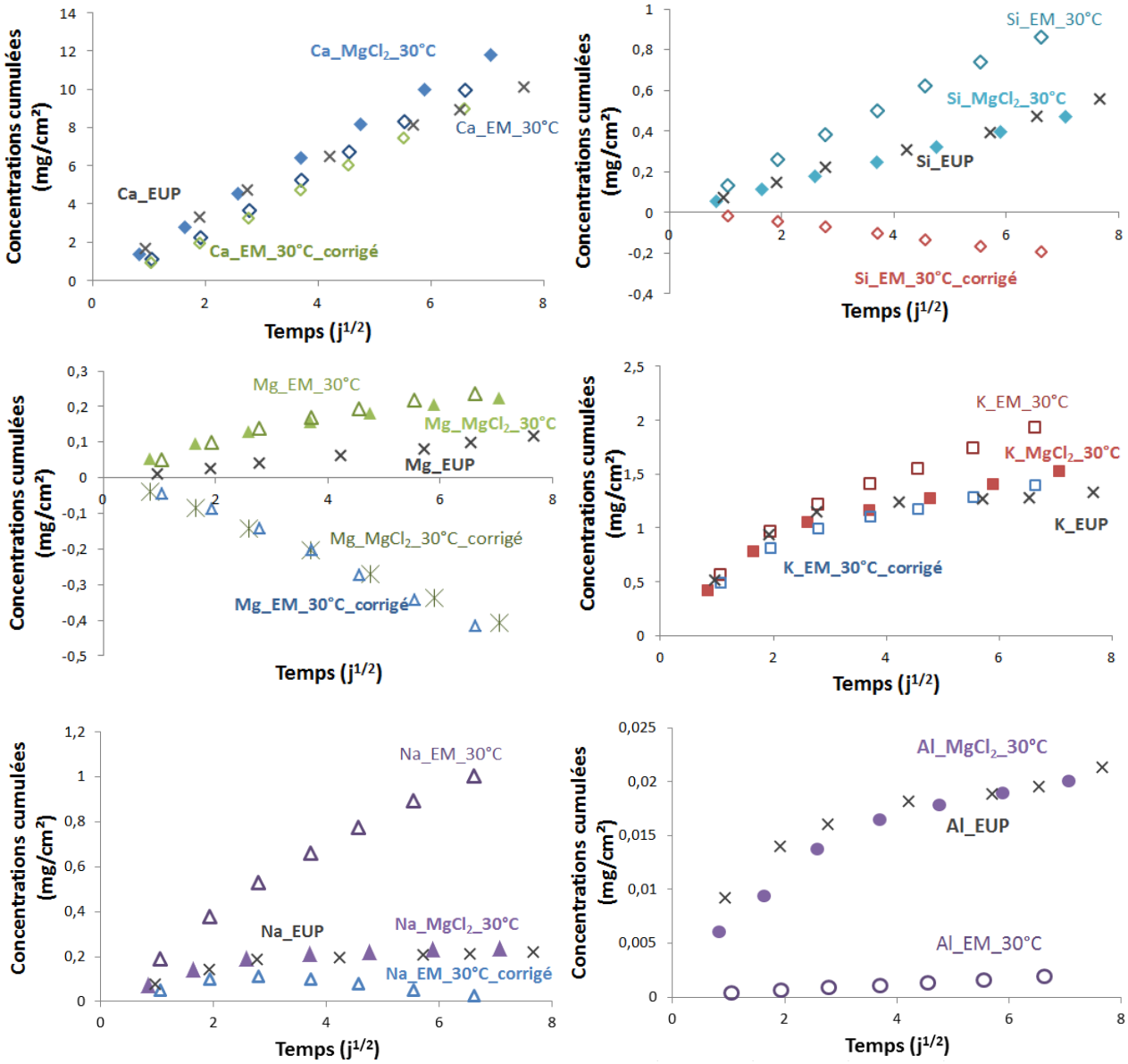


Figure 109 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenus lors de la lixiviation par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C (formes pleines), lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C (formes vides) et lors de la lixiviation à l'eau ultra pure à température ambiante (croix noires) en fonction de la racine carrée du temps

Les autres ions également présents dans l'eau minéralisée et susceptibles d'influencer la lixiviation de l'aluminium sont les alcalins, le Si, S et les carbonates. Néanmoins, l'influence individuelle de ces ions n'a pas pu être testée au cours de cette thèse.

2.1.2. Analyse du matériau lixivié

La Figure 110 montre une observation MEB, en mode électrons rétrodiffusés, des différentes zones dégradées par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C pendant 1 mois. Quatre zones de lixiviation sont identifiées :

- La zone 1 correspond au cœur de l'échantillon. Sa densité et son aspect sont similaires à ceux d'une pâte saine. De nombreux anhydres, de clinker et de laitier, sont présents dans cette zone. Les points noirs observables sont dus à la porosité de la matrice cimentaire.
- La zone 2 semble plus dense que la première zone. Elle mesure environ 300 µm d'épaisseur et les anhydres de clinker présents montrent des signes de lixiviation. Des zones de plus faible densité (plus sombres) sont observées, elles possèdent un diamètre maximal d'environ 50 µm. Ces zones sont similaires à celles observées sur l'échantillon lixivié à l'eau minéralisée à 30 °C.
- La zone 3 est fortement lixiviée. Elle est moins dense que la zone 2 et les grains anhydres présents sont des grains de laitier. Cette zone possède une épaisseur d'environ 80 µm.
- La zone 4, d'environ 50 µm d'épaisseur, est la zone la plus lixiviée de l'échantillon. Les grains de clinker anhydres ne sont plus observés dans cette zone, les grains de laitier sont eux toujours présents. La zone 3 ne se distingue pas visuellement de la zone 4 seules les analyses chimiques réalisées ont permis de distinguer cette zone.

L'épaisseur totale dégradée est d'environ 430 µm.

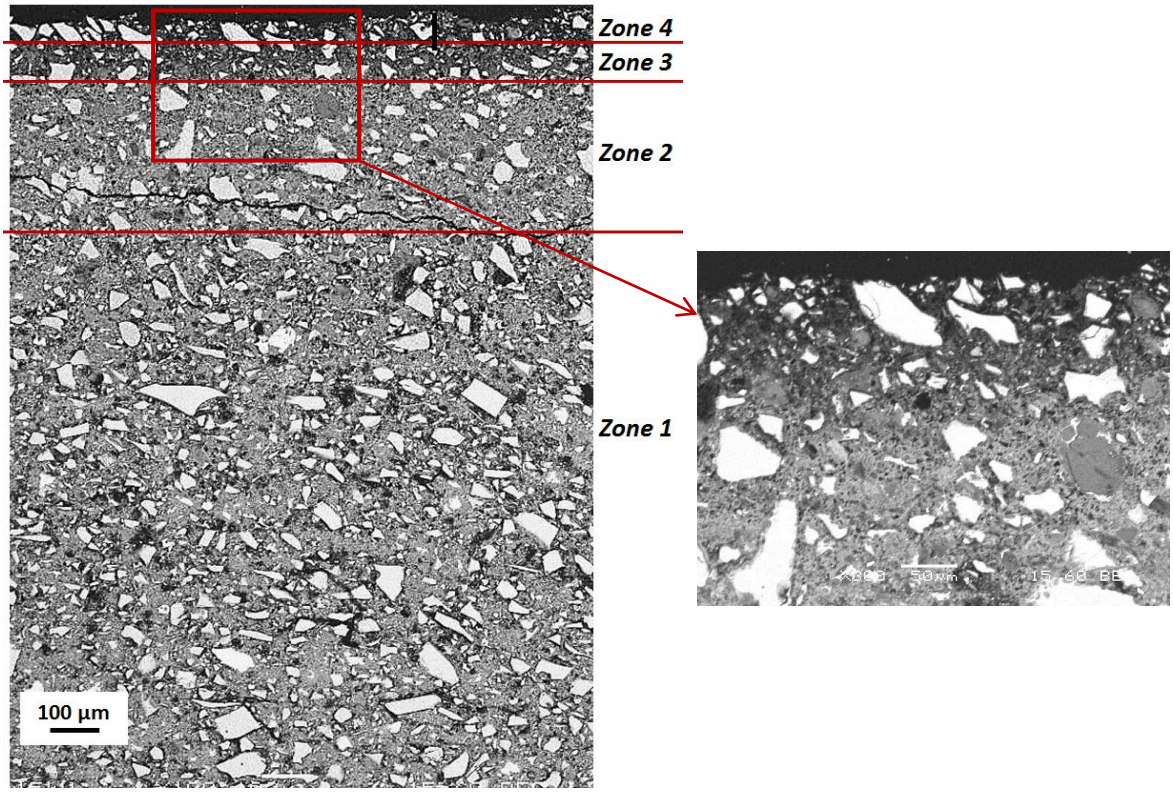


Figure 110 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones altérées après 1 mois de lixiviation par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C

Le profil EDS (Figure 111) ainsi que les pointés EDS réalisés dans la pâte cimentaire (Figure 112) montrent une décalcification progressive à travers les zones lixiviées :

- En zone 1, la composition est proche de celle d'une pâte saine (53,8 % de CaO, 31,5 % de SiO_2, 5,5 % d'Al_2O_3, 2,5 % de MgO et 6 % de SO_3).
- De la zone 2 à la zone 4, une lixiviation progressive de la pâte cimentaire est observée. Le calcium a un pourcentage massique de 52 % en zone 2 puis de 26 % en zone 4, le soufre passe de 3 % à 1 %. De par la nature de l'analyse effectuée (composition relative de la pâte cimentaire), cette diminution entraîne en parallèle une augmentation des autres éléments, tels que le silicium (de 30 % à 50 %) et l'aluminium (de 7 % à 13 %).

Les cartographies présentées en Figure 113 confirment la lixiviation du calcium et du soufre de la zone 2 à la zone 4. Néanmoins, elles ne permettent pas d'observer la lixiviation du silicium et de l'aluminium.

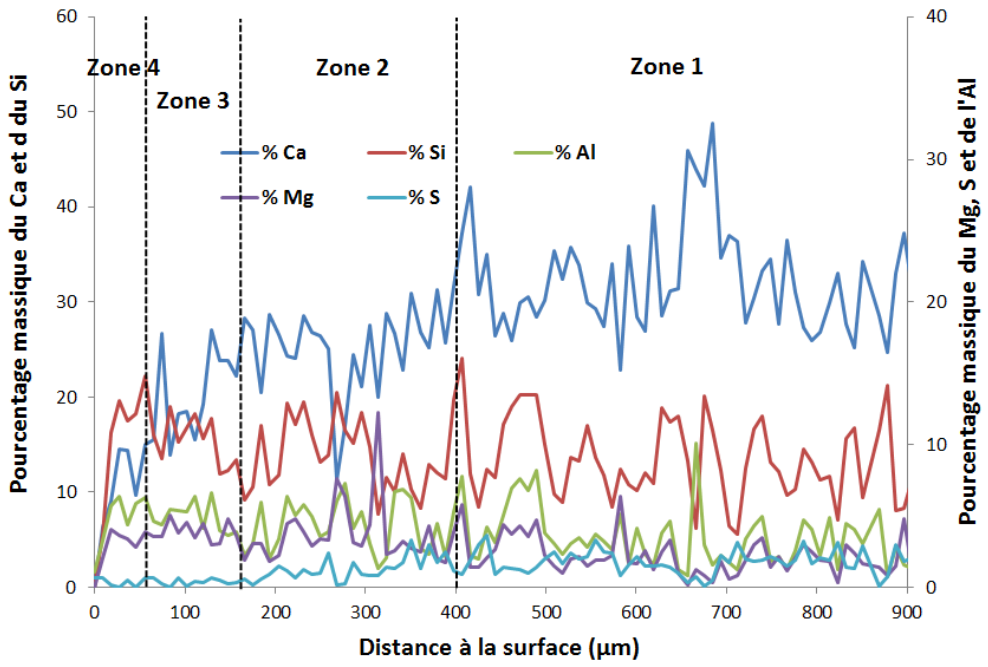


Figure 111 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau lixivié par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C

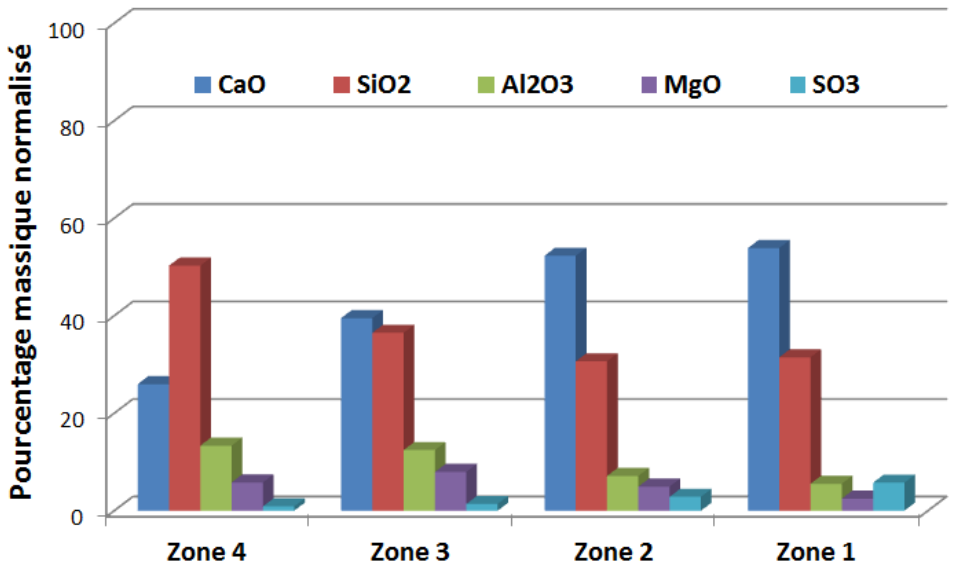


Figure 112 : Analyses chimiques par EDS des zones lixiviées par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C

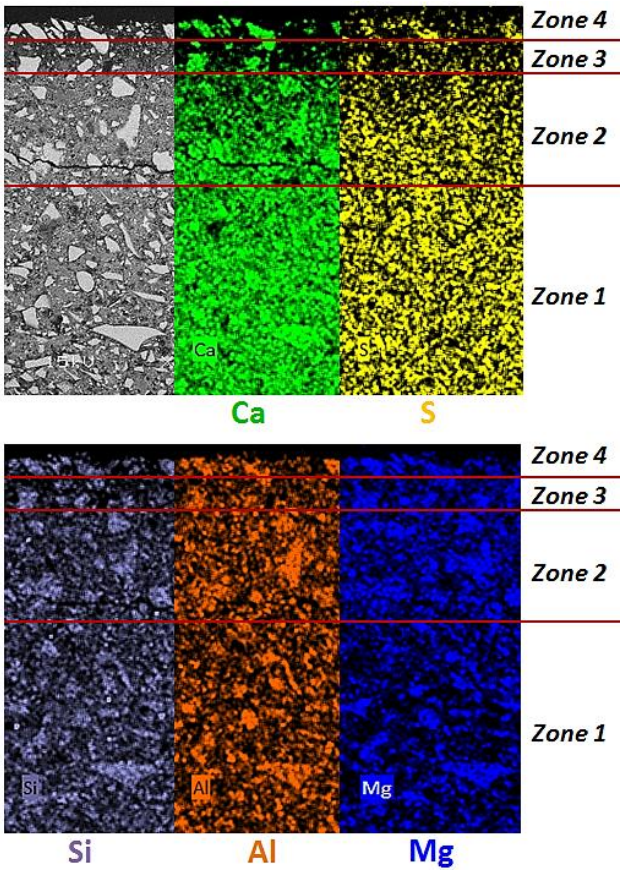


Figure 113 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg lixiviés par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C

La Figure 114 présente l'analyse minéralogique réalisée sur le matériau lixivié. Comme pour les précédentes analyses, une lixiviation progressive des hydrates est observée avec en premier la lixiviation de la portlandite puis celle de l'ettringite. En zone 4, l'hydrotalcite semble être le dernier hydrate cristallisé observé, des phases anhydres sont néanmoins toujours présentes, tels que C_4AF, C_3S et C_2S. Ces dernières phases n'étaient plus observées sur l'observation MEB de la zone 4. L'analyse minéralogique n'a pas montré la présence de sels de Friedel (sels de chloroaluminate de calcium) qui aurait pu se former avec l'apport de chlore par la solution de $MgCl_2$ [162], [163]. Néanmoins, le principal pic de DRX pour les sels de Friedel est proche de celui de l'hydrotalcite et pourrait être confondu avec ce pic.

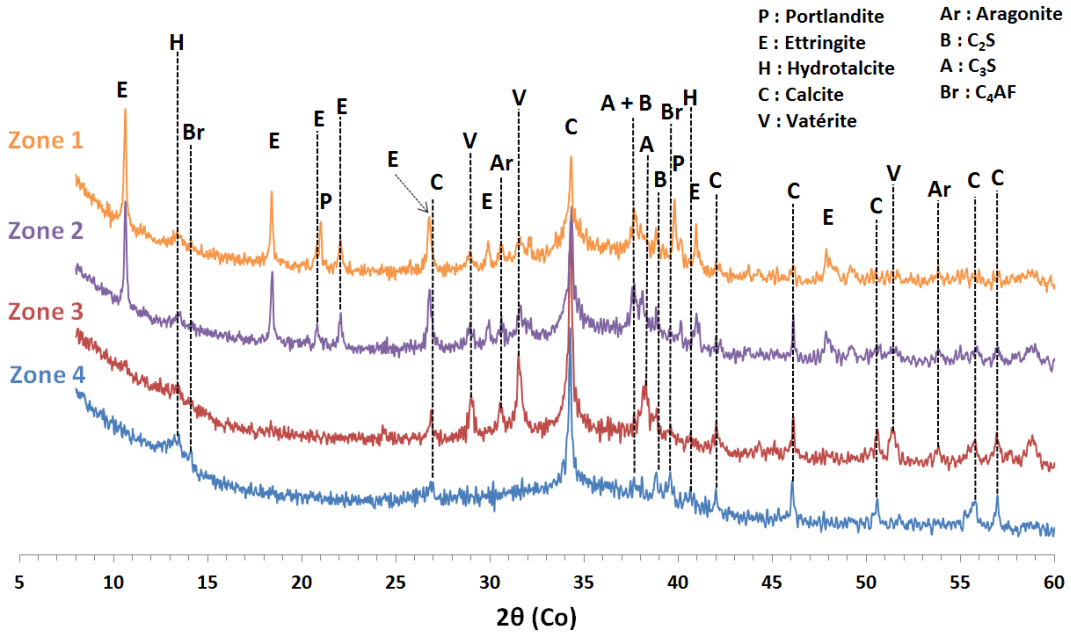


Figure 114 : Analyses minéralogiques par DRX des différentes zones de l'échantillon lixivié par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C

Comme pour l'échantillon lixivié à l'eau minéralisée, des zones riches en magnésium ont été identifiées lors de l'observation MEB. La Figure 115 montre des cartographies de ces zones. Elles sont présentes dans les trois zones lixiviées. Des pointés EDS réalisés dans ces zones ont mis en évidence deux compositions différentes qui sont détaillées dans le Tableau 46. La composition 1 peut être rapprochée de la composition obtenue pour la lixiviation à l'eau minéralisée (Tableau 45). Elle est composée principalement à 17 % de MgO et 55 % de SiO_2. Elle possède également du calcium (13,7 % de CaO) et de l'aluminium (11,6 % d'Al_2O_3). La seconde composition est moins riche en magnésium et en silicium puisqu'elle n'est composée qu'à 7,7 % en MgO et à 45,4 % en SiO_2. Cette composition est néanmoins beaucoup plus riche en calcium (29,5 % de CaO). Les observations MEB effectuées laissent supposer que ces composées riches en Mg et en Si précipitent dans les porosités du matériau initialement présentes dans la pâte cimentaire et dans celles créées suite à la dissolution de phases anhydres du clinker (C_2S et C_3S). Le rapport Mg/Si obtenu pour la composition 1 est de 0,4. Il est proche de celui obtenu pour les zones riches en magnésium lors de la lixiviation à l'eau minéralisée (Mg/Si = 0,5). En revanche, le rapport Mg/Si pour la composition 2 est de 0,25, ce qui est plus bas que les synthèses de M-S-H effectuées dans la littérature. Le rapport Ca/Si étant de 0,7 pour cette composition, on pourrait supposer que la zone analysée est composée de M-S-H et d'un hydrate riche en calcium (C-S-H). Si l'on suppose que ces zones précipitent dans les pores créés suite à la dissolution du clinker, la composition 2 pourrait être un mélange de M-S-H et de clinker en train d'être lixivié.

Rosenqvist et al. (2017) ont également identifié des zones riches en magnésium lors de l'analyse d'un béton à base de ciment Portland altéré pendant 55 ans par l'eau d'une rivière dans le cas d'un barrage [151]. Ces zones sont observées dans la zone externe du matériau, celle en contact direct avec l'eau. Comme pour le matériau lixivié par une solution de $MgCl_2$, ces zones ont des contours assez bien définis et semble avoir une densité différente à celle de la pâte cimentaire environnante. Les zones observées par Rosenqvist sont composées à 31 % de MgO, 56 % de SiO_2 et 3 % de CaO et 6,5 % d'Al_2O_3. Elles sont plus riches en magnésium que celles observées dans notre étude avec une solution de lixiviation (eau de rivière) composée à 0,8 mg/L en magnésium. Néanmoins, la durée d'exposition est beaucoup plus importante (55 ans vs. 1,5 mois) et la composition initiale de la pâte de ciment est différente (Portland vs. CEM III) ce qui pourrait expliquer cette différence de composition observée entre les zones riches en magnésium des deux études.

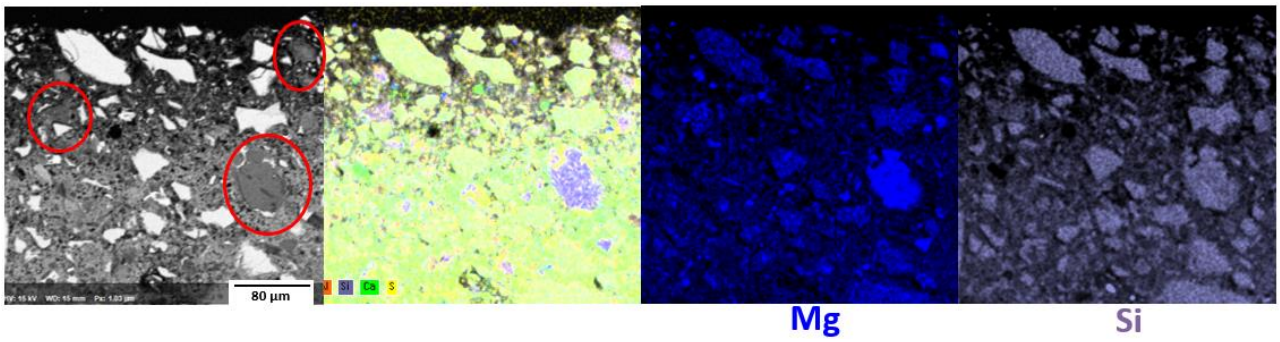


Figure 115 : Cartographies EDS des zones sombres présentes dans le matériau lixivié par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C

Tableau 46 : Compositions chimiques des zones sombres réalisées par pointés EDS

Elément	MgO	SiO_2	CaO	SO_3	Al_2O_3
Composition 1 (%masse)	16,8 ± 1,9	54,9 ± 2,8	13,7 ± 1,8	0,3 ± 0,2	11,6 ± 2,3
Composition 2 (%masse)	7,7 ± 1,6	45,4 ± 3,9	29,5 ± 1,6	2,1 ± 1,2	11,1 ± 3,4
Composition de la pâte lixiviée en zone 2 (%masse)	5,1 ± 1,3	30,1 ± 4,7	52,4 ± 5,5	2,8 ± 0,9	7,3 ± 2,0
Composition de la pâte saine (%masse)	1,3 ± 0,7	28,9 ± 4,1	55,4 ± 2,8	6,4 ± 2,5	4,8 ± 1,5

2.2. Etude de l'influence de l'aluminium sur la lixiviation

Un essai de lixiviation de la pâte cimentaire CEM III par une solution $AlCl_3$ (à 250 µg/L) à 30 °C a été mené pendant 1,5 mois, afin de compléter le test précédent réalisé avec l'ajout de magnésium. L'objectif de ce test est d'observer l'influence de la présence d'aluminium dans la solution de lixiviation comme cela peut être le cas lorsque de l'aluminium est présent dans l'eau potable suite au traitement effectué en station de traitement de l'eau. Il a également pour but de répondre à la question suivante : l'ajout d'une très faible quantité d'aluminium à la solution de lixiviation peut-il favoriser la précipitation de phases alumineuses ? En effet, on peut se demander si l'apport d'aluminium à la pâte cimentaire permettrait d'atteindre la sursaturation pour des phases riches en aluminium, par exemple l'hydrotalcite, conduire à leur précipitation, et ainsi stabiliser l'aluminium dans des phases moins solubles.

2.2.1. Analyse des lixiviats

Les résultats obtenus lors de l'analyse des concentrations des ions dans la solution de lixiviation d'$AlCl_3$ sont présentés sur la Figure 116. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus lors de la lixiviation à l'eau ultra pure pendant 6 mois à température ambiante et lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C (résultats bruts et corrigés). Pour l'aluminium, les résultats bruts et corrigés sont présentés. Un test de lixiviation a été réalisé à l'eau ultra pure à 30 °C pendant une semaine afin de compléter les résultats obtenus pour l'aluminium. La quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est disponible en Annexe 8 (Figure 8.6).

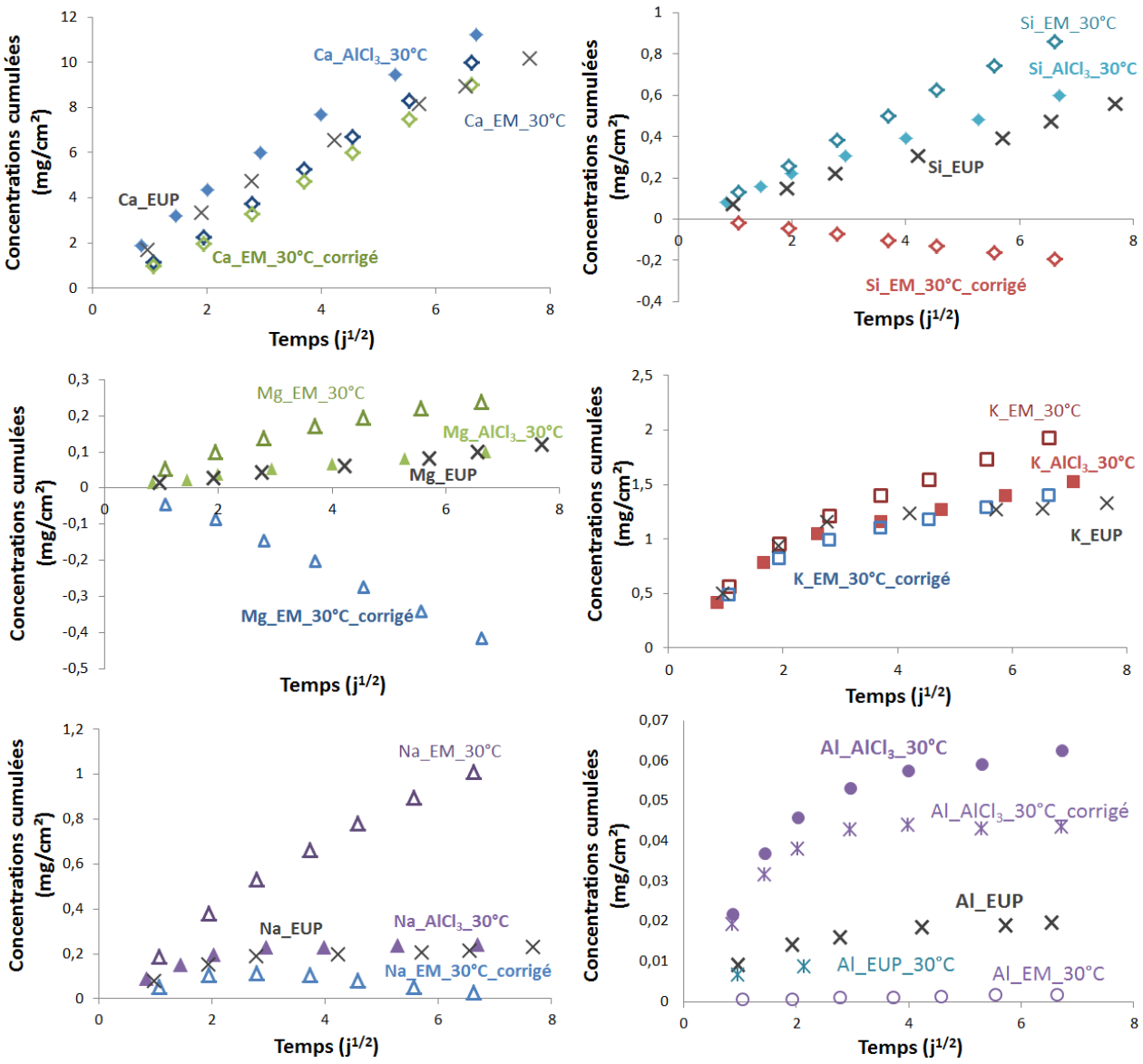


Figure 116 : Comparaison des concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenus lors de la lixiviation par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C (formes pleines), lors de la lixiviation à l'eau minéralisée à 30 °C (formes vides) et lors de la lixiviation à l'eau ultra pure à température ambiante (croix noires) en fonction de la racine carrée du temps

Les courbes de concentration cumulée du calcium, du silicium et du magnésium sont quasi-linéaires en fonction de la racine carrée du temps. Comme pour la lixiviation à l'eau ultra pure, deux pentes distinctes sont observées pour le calcium et le silicium, ce qui correspondrait à la dissolution de phases différentes avec dans un premier temps une contribution majoritairement due à la dissolution de la portlandite, puis, dans un second temps, une contribution majoritairement due la décalcification progressive des C-(A)-S-H et la dissolution des phases AFm et de l'ettringite [64], [96], [106].

La courbe de concentration cumulée du sodium est similaire à celle obtenue pour l'eau ultra pure, le sodium est fortement lixivié au début de l'essai puis la lixiviation de l'élément stagne. Pour le potassium, la cinétique de lixiviation est également très proche de celle obtenue pour l'eau ultra pure. Néanmoins, une légère différence est observée à la fin de l'essai : pour le test effectué à l'eau ultra pure, la lixiviation du potassium stagne à la fin de l'essai alors qu'en présence d'aluminium la lixiviation du potassium semble se poursuivre, plus faiblement, jusqu'à la fin du test. Elle présente des similitudes avec la courbe corrigée obtenue pour le potassium lixivié à l'eau minéralisée à 30 °C.

L'ajout d'aluminium dans la solution de lixiviation ne modifie pas l'allure de la cinétique de lixiviation de l'aluminium. Néanmoins, la cinétique de lixiviation et la quantité d'aluminium lixiviée sont beaucoup plus importantes que pour l'eau ultra pure, que ce soit pour les résultats bruts ou pour les résultats corrigés. L'augmentation seule de la température n'explique pas la différence observée. En effet, les résultats obtenus pour l'aluminium lors du test de lixiviation à l'eau ultra pure à 30 °C sont inférieurs à ceux obtenus lors de la lixiviation avec de l'$AlCl_3$. Néanmoins, ces résultats sont également inférieurs à ceux obtenus à température ambiante alors que de manière générale une hausse de la température entraîne une hausse des concentrations lixiviées comme cela a pu être observé dans la littérature ou dans les tests menés au cours de cette thèse (tests à l'eau minéralisée à température ambiante et à 30 °C). Or, ce test (à l'eau ultra pure et 30 °C) n'a été fait qu'une fois ; ce qui ne permet pas de confirmer ces résultats et ce comportement inhabituel. Le test réalisé en présence d'une solution d'$AlCl_3$ a en revanche été fait une seconde fois et les résultats obtenus confirment le comportement observé pour l'aluminium sur la Figure 116. La température n'est donc pas à l'origine de cette augmentation. L'ajout d'Al en solution semble promouvoir le relargage de l'aluminium présent dans la matrice cimentaire. Ce résultat est surprenant, on pourrait s'attendre à ce que la lixiviation de l'aluminium soit proche de celle de l'eau ultra pure ou inférieure comme ce fut le cas pour la lixiviation à l'eau minéralisée. Ces résultats suggèrent que la présence d'aluminium dans la solution de lixiviation augmente la solubilité de phases cimentaires ou du laitier.

Des simulations de dissolution réalisées avec PhreeqC n'ont pas montré une plus forte solubilité des phases testées dans la solution d'$AlCl_3$ que dans l'eau ultra pure. Concernant le laitier, des tests de dissolution de verre de composition proche du laitier ont été effectués en présence d'ions, notamment d'aluminium, à pH 13 par Snelling [130]. Les résultats ont montré que le taux de dissolution des verres diminuait avec une solution enrichie en aluminium. D'autres études ont analysé l'influence de l'aluminium sur la silice amorphe et sur du quartz et ont montré un effet inhibant de l'aluminium , sous forme d'$Al(OH)_4^-$ à des pH élevés, sur la dissolution de ces composés [164]–[166]. Ces analyses semblent en contradiction avec les résultats obtenus pour ce test. Néanmoins, les pH testés dans la littérature sont basiques (pH > 11) contrairement à celui de l'essai qui est maintenu à 7 et les matériaux

testés peuvent être plus ou moins proches, concernant la composition et la minéralogie, du laitier, l'étude de Snelling est celle dont le matériau utilisé se rapproche au mieux du laitier (verre de synthèse composé d'Al_2O_3, SiO_2 et de CaO). Ces différences ne permettent ainsi pas de conclure sur le comportement du laitier à pH 7 dans une solution d'$AlCl_3$. Afin d'étudier plus en profondeur l'action de l'aluminium sur la pâte de CEM III ; des tests complémentaires pourraient être réalisés : la lixiviation du laitier par une solution d'$AlCl_3$ à comparer avec celle réalisée à l'eau ultra pure au chapitre précédent, la dissolution de phases cimentaires pures dans de l'eau ultra pure et dans une solution d'$AlCl_3$. On pourrait également changer la source d'aluminium par un autre sel d'aluminium comme $Al(NO_3)_3$.

2.2.2. Analyse du matériau lixivié

Les derniers résultats présentés portent ici sur l'étude d'une pâte cimentaire CEM III lixiviée à 30 °C par une solution d'$AlCl_3$ pendant un mois. La Figure 117, ci-dessous, montre une observation MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones dégradées après un mois de lixiviation par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C. Quatre zones de lixiviation distinctes sont observées :

- La zone 1 correspond à la zone saine du matériau, elle n'a pas été lixiviée. Des anhydres, de clinker et de laitier, sont observés, ils ne semblent pas altérés par la lixiviation.
- La zone 2 mesure environ 120 µm d'épaisseur. Elle n'est visuellement pas différenciable de la zone 1 seule l'analyse chimique réalisée permet de la distinguer. Les grains de clinker et de laitier sont observés et ne semblent pas dégradés par la lixiviation.
- La zone 3, d'épaisseur d'environ 170 µm, est à un stade de dégradation plus avancé que la zone 2. Sa densité est plus faible et il reste très peu de grains de clinker, du C_4AF semble être observé.
- La zone 4 correspond à la zone la plus lixiviée du matériau. Mesurant environ 110 µm d'épaisseur, cette zone possède une faible densité. Les grains de laitier sont toujours présents dans cette zone ainsi que du C_4AF.

L'ensemble des zones dégradées (zones 2, 3 et 4) possède une épaisseur d'environ 400 µm.

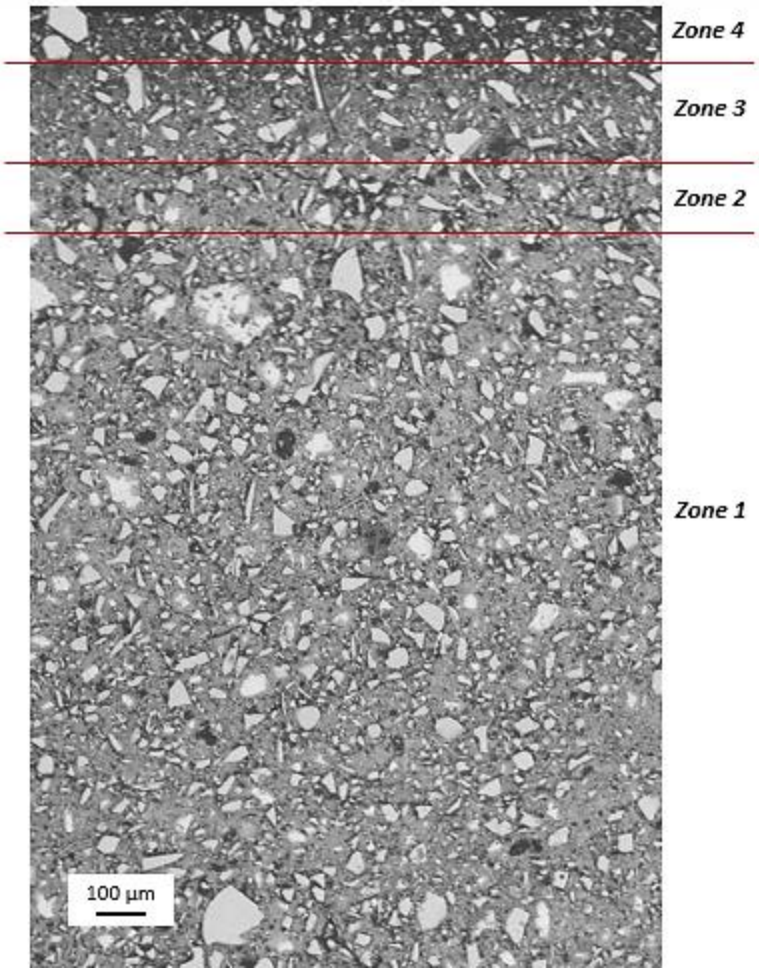


Figure 117 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des différentes zones altérées après 1 mois de lixiviation par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C

La présence d'$AlCl_3$ dans la solution de lixiviation ne modifie pas de manière détectable, avec les outils analytiques utilisés, la composition minéralogique et chimique de la matrice altérée comparativement à l'eau ultra pure. Ainsi, l'analyse chimique du matériau effectuée à l'aide de profils EDS (Figure 118) et de pointés EDS réalisés dans la pâte cimentaire en moyennant plusieurs pointés (Figure 119) montre que :

- En zone 1, les profils des différents éléments sont stables. La pâte cimentaire a la composition d'une zone saine avec un pourcentage de 52,9 % de CaO, 27,7 % de SiO_2, 6,2 % d'Al_2O_3, 1,9 % de MgO et 8,3 % de SO_3.
- En zone 2, une très légère baisse de calcium est observée, accompagnée d'une légère augmentation du silicium. Les pourcentages obtenus sont cohérents avec les profils réalisés.
- De la zone 3 à la zone 4, une décalcification plus importante de la pâte cimentaire est observée aussi bien pour le profil que pour les histogrammes (de 44 % en zone 3 à 27 % en zone 4). Une

lixiviation du soufre est observée notamment entre les zones 2 et 3 où il passe de 7,6 % de SO_3 (en zone 2) à 1,7 % en zone 3.

Les cartographies réalisées sur les quatre zones du matériau confirment les précédents résultats pour le calcium et le soufre. La zone 2 se distingue plus facilement sur la cartographie du calcium réalisée. Ainsi, la lixiviation du calcium et du soufre est observée de la zone 2 à la zone 4. La lixiviation du silicium, de l'aluminium et du magnésium est difficile à distinguer sur les cartographies réalisées. Une faible lixiviation de ces éléments semble être visible entre les zones 3 et 4.

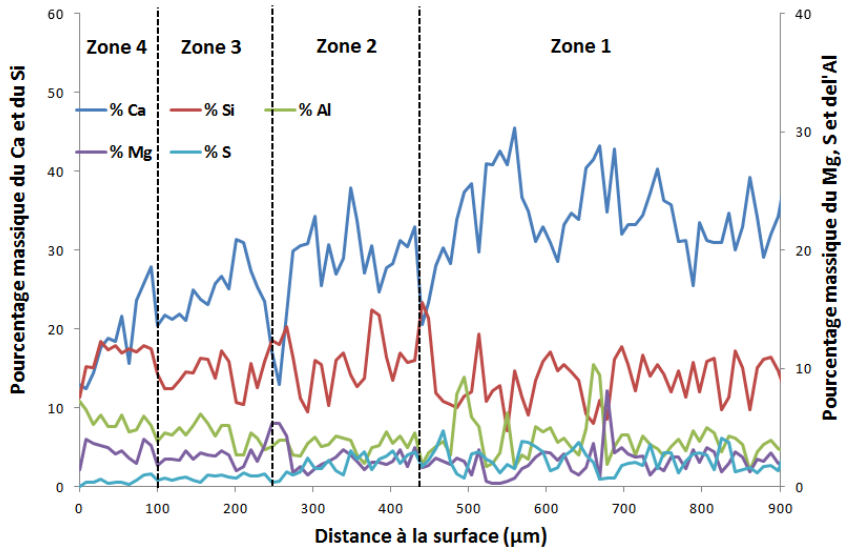


Figure 118 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau altéré par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C

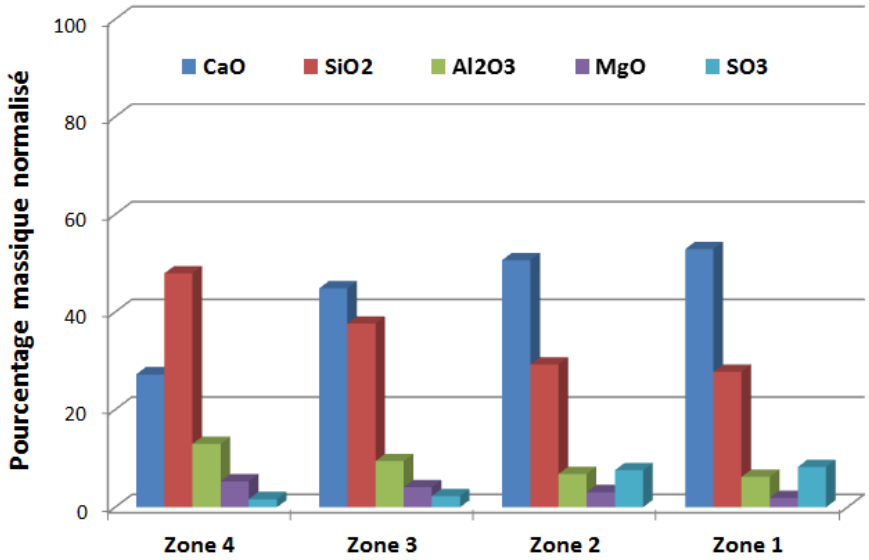


Figure 119 : Analyses chimiques par EDS des zones lixiviées par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C

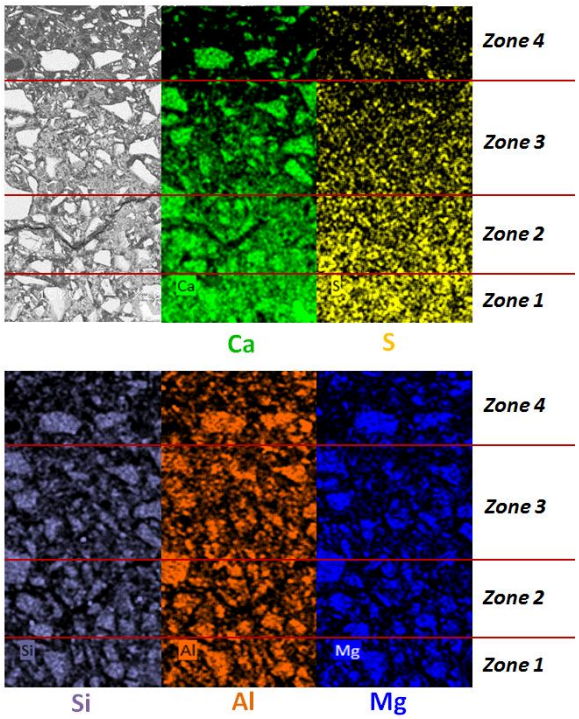


Figure 120 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg lixiviés par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C

L'analyse minéralogique est détaillée en Figure 121. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors de la lixiviation à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée. La lixiviation du matériau a entraîné une dissolution progressive des hydrates cimentaires, tels que la portlandite et l'ettringite. Ainsi, en zone 2 la portlandite a été lixiviée, l'ettringite est toujours observée. L'hydrotalcite est le seul hydrate cimentaire cristallisé présent dans les zones 3 et 4. La présence d'anhydres du CEM I, notamment de le C_4AF, est visible dans les 4 zones.

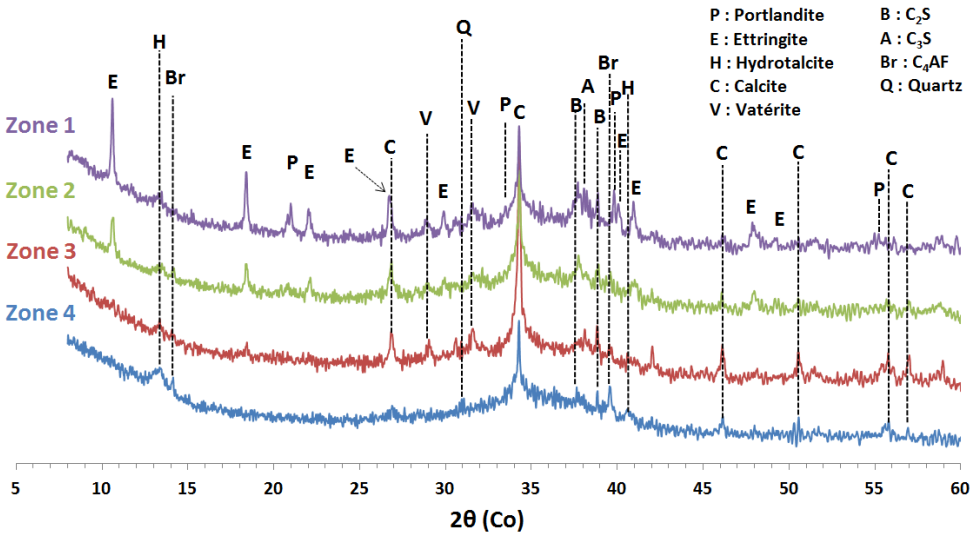


Figure 121 : Profil de composition chimique EDS réalisé sur le matériau altéré par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C

3. Discussion

3.1. Comparaison des essais de lixiviation

Comme pour les essais de lixiviation réalisés sur matériaux broyés, un coefficient de lixiviation a été calculé en utilisant la formule détaillée dans le chapitre III et rappelée ci-dessous [167]. Pour le calcul de ces coefficients, la masse des échantillons lixiviée est considérée constante. Pour les concentrations corrigées négatives, l'élément est considéré comme non lixivié.

$$LC(t) = \sum_{i=Ca,Al,Si,Mg} \left[\frac{quantité\ de\ l'élement\ i\ lixivié\ (mmole) à\ un\ temps\ t}{quantité\ initiale\ de\ l'élément\ i\ dans\ la\ pâte\ de\ ciment\ (mmole)} \times \frac{\%\ molaire\ de\ l'élément\ i}{\sum pourcentage\ molaire\ de\ Ca, Al, Si, Mg} \times 100 \right]$$

Le Tableau 47 compare les coefficients de lixiviation calculés obtenus pour les différents essais de lixiviation menés à un temps d'essai proche de 42 jours. Cette échéance n'a pas toujours été respectée car les renouvellements sont effectués à volume d'acide nitrique ajoutés et non à des temps fixés. Ces coefficients correspondent à la lixiviation des quatre éléments principaux choisis (Ca, Al, Si et Mg). Pour chaque coefficient, la part de chaque élément est ajoutée. Pour rappel, les tests de lixiviation semi-dynamique ont été menés sur des échantillons polis sauf pour l'échantillon moulé.

Cette comparaison permet d'observer l'influence de la solution de lixiviation. En effet, en comparant les essais réalisés à température ambiante à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, l'influence des ions en solution est visible sur la lixiviation du matériau. La lixiviation est plus avancée dans le cas de la lixiviation à l'eau ultra pure.

Ce tableau permet également de mettre en évidence l'influence d'une faible augmentation de la température sur les tests réalisés à l'eau minéralisée. Le coefficient de lixiviation passe en effet de 0,81 à température ambiante à 1,13 à 30 °C. Une légère augmentation de la température permet donc une accélération de la lixiviation sans pour autant changer les mécanismes de lixiviation.

Concernant les deux autres essais (lixiviation par des solutions de $MgCl_2$ ou d'$AlCl_3$), les coefficients de lixiviation montrent une dégradation plus importante du matériau dans les deux cas. L'augmentation de la température est un élément expliquant cette différence. Néanmoins, l'influence du Mg et de l'Al ne peut pas être négligée. En effet, l'ajout d'aluminium favorise la lixiviation de ce dernier et augmente les concentrations d'aluminium relarguées par la matrice cimentaire. L'ajout de magnésium a une

influence sur la lixiviation du magnésium et induit la précipitation de phases riches en magnésium, probablement des M-S-H. Toutefois, l'ajout de magnésium n'influe pas sur la lixiviation du silicium et sur le mécanisme de lixiviation de l'aluminium contrairement à ce qui a pu être observé pour la lixiviation à l'eau minéralisée. Dans tous les tests de lixiviation réalisés, le calcium est l'élément le plus fortement lixivié.

Tableau 47 : Comparaison des coefficients de lixiviation pour des échéances de lixiviation proches

	Lixiviation à l'EUP 3 mois	**Lixiviation à l'EUP 6 mois**	**Lixiviation à l'EUP 2 mois échantillon moulé**	**Lixiviation à l'EM 3 mois**	**Lixiviation à l'EM 3 mois à 30 °C**	**Lixiviation par une solution de $MgCl_2$ à 30 °C**	**Lixiviation par une solution d'$AlCl_3$ à 30 °C**
Coefficient de lixiviation total	1,302	1,278	1,321	0,809	1,1314	1,572	1,567
Coefficient de lixiviation lié au Ca	1,185	1,165	1,189	0,809	1,1310	1,484	1,430
Coefficient de lixiviation lié au Si	0,093	0,088	0,110	0	0	0,085	0,108
Coefficient de lixiviation lié à l'Al	0,005	0,004	0,002	0,0002	0,0004	0,004	0,008
Coefficient de lixiviation lié au Mg	0,019	0,0210	0,018	0	0	0	0,021
Jours	41,75	42,88	41,96	42,91	43,95	49,92	45,05
Nombre de renouvellement	6	6	5	5	7	7	7

Les résultats mis en évidence dans ce tableau (influence d'une solution chargée en ions comme l'eau minéralisée et influence de la température) sont des résultats déjà connus et exploités dans la bibliographie [74], [85], [93], [95], [96], [168], [169]. Néanmoins, il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus sur matériaux broyés. Le Tableau 48 présente ces différents résultats. En comparant les essais réalisés à 30 °C à l'eau minéralisée, on peut observer que le matériau broyé est 66 fois plus lixivié au bout de 3 mois d'essai comparativement au matériau monolithique. Différents facteurs permettent d'arriver à des coefficients si élevés : la quantité de matériau introduite dans un litre de solution de lixiviation et l'état du matériau. En broyant le matériau, la diffusion est minimisée, le rapport solide/liquide et la surface lixiviée sont plus élevés, permettant ainsi d'atteindre un stade de lixiviation plus avancé.

Ces résultats nous permettent également de comparer, à l'aide de la Figure 122, les stades de lixiviation entre échantillons monolithique et broyé. On peut ainsi observer qu'à la fin du test sur l'échantillon monolithique, l'aluminium possède un coefficient de lixiviation (LC) plus faible que celui obtenu au second renouvellement pour l'échantillon broyé. En broyant la pâte de CEM III, l'influence des propriétés de transfert, qui peuvent impacter fortement les cinétiques d'une formulation (monolithe vs. broyée) à l'autre sont minimisées, permettant d'obtenir des coefficients de lixiviation comparables pour des échéances de temps très différentes. Avec ces deux essais, on pourrait ainsi se demander si lors de la lixiviation de l'échantillon monolithique une augmentation de la lixiviation de l'aluminium pourrait également être observée pour des temps de lixiviation plus longue, comme pour l'échantillon broyé, ou si une stabilisation de la lixiviation de l'aluminium de la matrice cimentaire se produit lorsque les phénomènes de diffusion ne sont pas minimisés.

Tableau 48 : Comparaison des coefficients de lixiviation suivant l'état du matériau (monolithique ou broyé)

	Lixiviation à l'EUP 3 mois	**Lixiviation à l'EM 3 mois**	**Lixiviation à l'EM 3 mois à 30 °C**	**Lixiviation à l'EUP à 30 °C échantillon broyé**	**Lixiviation à l'EM à 30 °C échantillon broyé**
Coefficient de lixiviation	1,11	0,61	0,94	45,23	40,24
Jours	28,02	25,89	30,71	29,03	28,97

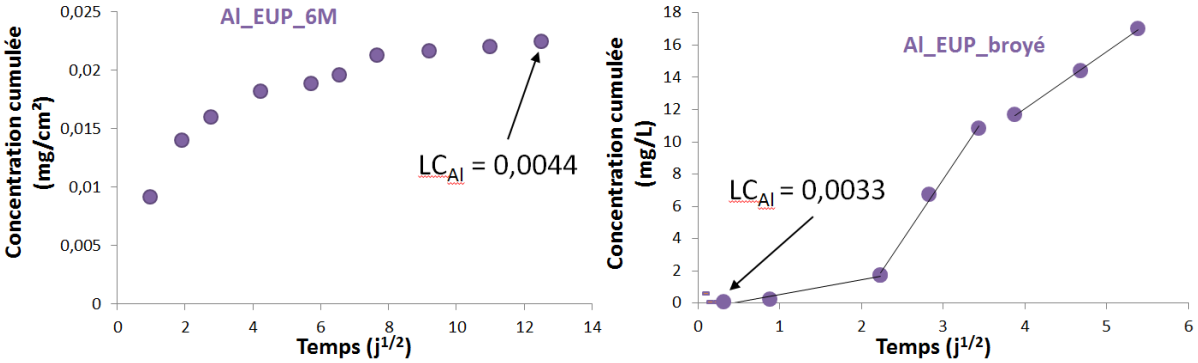


Figure 122 : Courbes de concentration cumulées en fonction de la racine carrée du temps obtenues pour l'aluminium lors de la lixiviation de l'échantillon monolithique (à gauche) et de l'échantillon broyé (à droite)

3.2. Lixiviation de l'aluminium

3.2.1. Mécanisme de lixiviation

Plusieurs solutions de lixiviation ont été utilisées au cours des différents tests de lixiviation réalisés sur la pâte cimentaire CEM III. La Figure 35 compare les concentrations cumulées pour l'aluminium lixivié par différentes solutions de lixiviation. Deux types de comportement ont pu être observés pour l'aluminium :

- La concentration cumulée de l'aluminium est linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Dans ce cas, le mécanisme de lixiviation correspond à un mécanisme de diffusion comme cela a été observé pour les essais de lixiviation réalisés à l'eau minéralisée à température ambiante et à 30 °C.
- La lixiviation de l'aluminium se produit en deux temps : en premier lieu, une lixiviation forte et rapide de l'élément pendant les trois premiers renouvellements, puis en second lieu, une lixiviation plus faible jusqu'à la fin de l'essai, entraînant changement de pente marqué au cours de l'essai. Le mécanisme associé à ce comportement est alors un mélange de dissolution et de diffusion.

La cinétique et le mécanisme de lixiviation varient suivant la solution de lixiviation utilisée. La présence de plusieurs ions, comme c'est le cas pour l'eau minéralisée, va influencer le mécanisme de lixiviation ainsi que les quantités lixiviées : il y a dix fois plus d'aluminium lixivié lors de la lixiviation à l'eau ultra pure que pour l'eau minéralisée. Cependant, les tests mis en œuvre n'ont pas permis d'identifier quel ion est responsable de ce changement de mécanisme. S'agit-il d'un seul ion ou de l'action combinée de plusieurs ions qui influent sur le mécanisme de lixiviation de l'aluminium ?

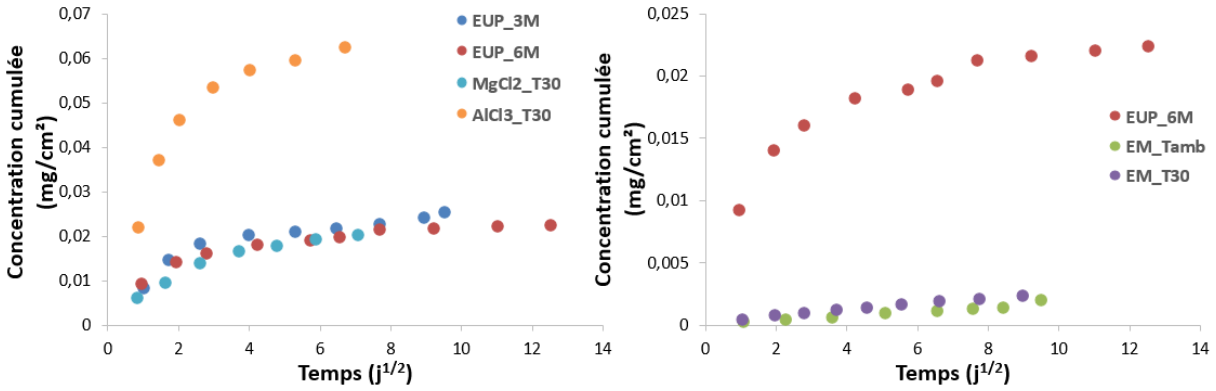


Figure 123 : Concentration cumulée de l'aluminium lixiviée en fonction de la racine carrée du temps suivant des conditions de lixiviation différentes

Hartwitch et Vollpracht (2017) ont étudié l'influence de la composition de la solution de lixiviation sur des bétons de CEM I [85]. Des Tank tests de 64 jours ont été réalisés avec de l'eau ultra pure et des eaux souterraines fortement minéralisées. Ils ont observé des tendances similaires pour la lixiviation de l'aluminium à l'eau ultra pure (fortement lixivié les premiers jours puis lixiviation plus douce de l'élément) et à l'eau minéralisée comparativement à notre étude. A 64 jours d'essai, l'aluminium est 60 fois plus lixivié à l'eau ultra pure que pour des eaux souterraines fortement minéralisées. Ils ont ainsi attribué un mécanisme de dissolution pour l'aluminium lors de la lixiviation à l'eau ultra pure et un mécanisme de diffusion lors de la lixiviation à l'eau minéralisée, en comparant les concentrations lixiviées aux concentrations de la solution porale (obtenues par compression de la pâte cimentaire, à l'aide d'une presse, puis par analyse chimique des solutions porales récupérées) permettant d'évaluer si un gradient de concentration se crée entre le lixiviat et la solution porale. Néanmoins, la nature du test de lixiviation, des matériaux utilisés et le pH des lixiviats (pH de 12 pour les lixiviats obtenus lors du test à l'eau ultra pure) rend difficile une comparaison des mécanismes de lixiviation avec les essais de cette étude.

Müllauer et al. (2015) ont réalisé des tests similaires de lixiviation Tank test sur différents types de liant dont un ciment CEM III à 70 % de laitier lixivié à l'eau ultra pure [73]. Ils tirent, des conclusions similaires à Hartwich, sur la lixiviation de l'aluminium : à pH compris en 11 et 12, la lixiviation de l'aluminium est régie par une dissolution surfacique due à la lixiviation des AFm et de l'ettringite.

Schiopu (2007) a réalisé des essais de lixiviation sur des dalles de béton à base de CEM I [117]. Deux types d'essais ont été réalisés : un test de lixiviation dynamique avec des renouvellements fixes du lixiviat et un test de lixiviation dynamique avec un renouvellement continu du lixiviat. Ces tests ont été réalisés à l'eau ultra pure pendant 3 mois, le pH des lixiviats étant compris entre 11 et 12. Ils ont montré que le mode de renouvellement du lixiviat pouvait avoir un impact sur le comportement à la lixiviation de certains éléments. Pour l'aluminium, un mécanisme de lessivage surfacique associé à de la diffusion a été supposé pour le relargage de cet élément.

Ces différents résultats montrent que les mécanismes de lixiviation associés aux éléments lixiviés dépendent fortement des paramètres des essais de lixiviation : pH, solution de lixiviation, type de renouvellement… Le comportement de l'aluminium varie en fonction du pH : à pH 12, l'aluminium est plus disponible qu'à pH 7 [73], [117]. Ainsi, le pH peut être un paramètre essentiel pour la lixiviation de l'aluminium, les quantités lixiviées ainsi que le mécanisme peuvent être impactés.

Les simulations réalisées sur les pâtes de CEM III broyées et les travaux menés dans la littérature (Guillon, 2004, Faucon, 1996, 1997) permettent de proposer une évolution de l'assemblage des phases au cours de la lixiviation du matériau [64], [96], [106]. On peut ainsi supposer, lors de la lixiviation à

l'eau ultra pure, une lixiviation de la portlandite suivie par la décalcification de C-(A)-S-H. La lixiviation des AFm et de l'ettringite se produit en parallèle de la décalcification des C-(A)-S-H. Dans les zones les plus dégradées obtenues pour l'échantillon monolithique, l'hydrotalcite est toujours observée ainsi que des grains de laitier.

Pour la lixiviation à l'eau minéralisée, le même mécanisme peut être proposé avec la précipitation de phases riches en magnésium au cours de la lixiviation. Toutefois, le changement de mécanisme de lixiviation observé suggère que d'autres phénomènes se produisent. Hartwitch et Vollpracht (2017) ont supposé la précipitation de phases riches en aluminium en surface pour expliquer ce changement de mécanisme [85]. Néanmoins, les analyses réalisées dans ce chapitre n'ont pas permis d'observer ces phases. Ainsi, des essais complémentaires de lixiviation seraient à effectuer afin d'identifier les éléments impliqués.

3.2.2. Concentration de l'aluminium lixiviée

La Figure 124 présente les concentrations obtenues pour l'aluminium lixivié à chaque renouvellement en fonction du temps et compare les essais réalisés à l'eau ultra pure pendant 3 mois et 6 mois et à l'eau minéralisée pendant 3 mois. La ligne rouge à 0,2 mg/L représente la concentration limite établie par l'Union Européenne pour la teneur en aluminium dans l'eau potable. Les résultats obtenus permettent de constater que, lors des tests de lixiviation réalisés à l'eau ultra pure, qui est une solution de lixiviation plus agressive que l'eau potable, les concentrations en aluminium décroissent au fur et mesure des renouvellements. Pendant les premiers jours de l'essai les concentrations obtenues sont supérieures à celle recommandée mais rapidement, au bout de 18 jours, les concentrations sont inférieures à 0,2 mg/L. Pour le test réalisé à l'eau minéralisée, les concentrations sont, pendant toute la durée du test, inférieures à la limite conseillée. La nature de la solution de lixiviation de ce dernier test est plus proche des conditions réelles que l'eau ultra pure et est donc un meilleur indicateur pour évaluer l'efficacité du matériau cimentaire. La pâte cimentaire CEM III permet donc d'obtenir des revêtements très satisfaisants vis-à-vis de l'aluminium lixivié en présence d'eau minéralisée.

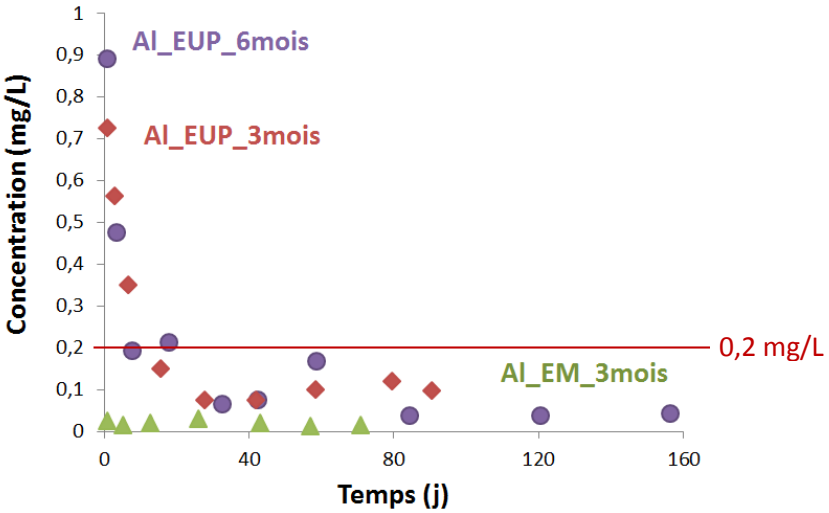


Figure 124 : Concentrations d'aluminium lixiviées en fonction du temps obtenu pour chaque renouvellement lors des essais à l'eau ultra pure (3 mois et 6 mois) et à l'eau minéralisée (3 mois) à température ambiante

3.2.3. Précipitation de gibbsite

Comme pour la lixiviation des matériaux broyés, une différence a été observée entre les concentrations d'aluminium obtenues pour les lixiviats acidifiés avant ou après filtration. L'acidification du lixiviat non filtré entraîne la dissolution de précipités riches en aluminium ; ce qui augmente la présence des ions aluminium dans le lixiviat. Une analyse chimique par EDS d'un filtre ayant servi à filtrer le lixiviat a été réalisé. Le dépôt présent sur le filtre est ainsi composé majoritairement d'Al_2O_3 (80 %) mais également de SiO_2 (20 %).

Une étude thermodynamique des lixiviats, menée à l'aide de PhreeqC, a montré une sursaturation des lixiviats vis-à-vis de la gibbsite $Al(OH)_3$. De plus, le pH de 7 utilisé pour les essais de lixiviation crée un environnement favorable à la précipitation d'$Al(OH)_3$ [170]. La précipitation de cette phase expliquerait ainsi les différences observées.

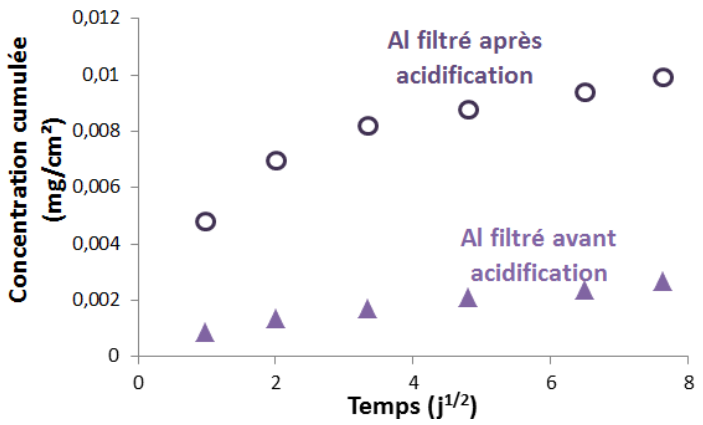


Figure 125 : Comparaison des différents types de préparation d'échantillon : lixiviats filtrés avant ou après acidification, exemple pour l'échantillon moulé lixivié à l'eau ultra pure

Conclusion

Les tests de lixiviation réalisés à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée ont permis d'obtenir les cinétiques de lixiviation des principaux éléments. Les cinétiques de lixiviation du calcium, du silicium et du magnésium sont régies par un phénomène de diffusion. La cinétique de lixiviation de l'aluminium dépend de la solution de lixiviation utilisée : pour la lixiviation à l'eau minéralisée, une cinétique de diffusion est obtenue alors que pour la lixiviation à l'eau ultra pure, la cinétique obtenue semble résulter d'une combinaison de phénomènes de dissolution et de diffusion. De plus, lors de la lixiviation à l'eau minéralisée, une interaction a été observée entre la matrice cimentaire et les éléments présents dans l'eau, qui s'est traduite par la formation de zones riches en magnésium et silicium, en périphérie des échantillons. Cette série de tests a permis de valider le protocole de lixiviation mis en place.

L'essai de lixiviation semi-dynamique mené sur des échantillons polis pendant 3 et 6 mois ont montré dans un premier temps que les tests réalisés à l'eau ultra pure sont répétables. Dans un second temps, ces tests ont montré que l'augmentation du temps de lixiviation (de 3 à 6 mois) ne met pas en évidence une cinétique de lixiviation de l'aluminium différente entre le 3ème et le 6ème mois de lixiviation. Cet élément est toujours très peu lixivié avec : une lixiviation rapide de l'élément durant la première semaine de l'essai puis une lixiviation très lente jusqu'à la fin du test. En effet, en fin de test, la concentration cumulée de l'aluminium est de 0,025 mg/cm² pour le test de 3 mois et de 0,022 mg/cm² pour le test de 6 mois. Les essais menés à l'eau minéralisée à température ambiante et à 30 °C ont également montré que la légère augmentation de la température (de 23 °C à 30 °C) a une influence sur les quantités lixiviées mais pas sur les régimes cinétiques de lixiviation.

L'ajout de magnésium dans la solution de lixiviation a permis de montrer que cet élément est bien responsable de la formation de zones décalcifiées riches en magnésium et en silicium lors de la

lixiviation à l'eau minéralisée. Cependant, cet ajout ne provoque pas un changement de régime cinétique de relargage de l'aluminium. Ce changement, observé lors de l'utilisation de l'eau minéralisée, peut provenir de la présence d'autres éléments présents dans l'eau minéralisée, tels que les carbonates ou les alcalins.

L'ajout d'aluminium dans la solution de lixiviation a entraîné une lixiviation plus importante de cet élément ainsi que la formation de zones riches en aluminium dans le matériau lixivié. L'ajout d'aluminium semble avoir un effet de pompe sur l'aluminium présent dans le matériau cimentaire. Néanmoins, ce phénomène n'a pas encore pu être expliqué par les analyses des lixiviats et du matériau lixivié. D'autres tests de lixiviation avec une solution d'aluminium, notamment sur le laitier, pourraient apporter des éléments de réponse.

L'essai de lixiviation mené sur des échantillons moulés a montré que la préparation de la surface du matériau (poli ou moulé) a une influence sur les quantités d'éléments lixiviés au début de l'essai, mais pas sur les régimes cinétiques de lixiviation des éléments étudiés (Ca, Si, Mg, Al, Na et K). Pour l'aluminium lixivié, les cinétiques sont globalement identiques à partir du 7ème jour de lixiviation.

Les essais de lixiviation réalisés ainsi que la simulation de la lixiviation des pâtes de CEM III broyées permettent de proposer un assemblage des phases qui diffère peu de celui obtenu pour les échantillons broyé. La modélisation cinétique des essais monolithiques, prenant en compte les phénomènes de transport réactif, reste néanmoins essentielle pour mieux comprendre l'assemblage des hydrates au cours du temps et pour prévoir à long terme l'évolution de la pâte cimentaire.

Afin de compléter l'étude expérimentale menée sur la lixiviation des pâtes cimentaires, le prochain chapitre présentera l'étude de revêtements cimentaires (matériaux réels) réalisée ainsi que les essais de lixiviation réalisés sur ces revêtements.

CHAPITRE VI : ETUDE DES REVETEMENTS CIMENTAIRES DE CANALISATIONS D'EAU POTABLE

Introduction

Les chapitres précédents visaient à évaluer les mécanismes et les cinétiques de lixiviation de matrices cimentaires « modèles » fabriquées en laboratoire, et préparées, d'une part, sous forme broyée (pour éliminer les phénomènes de diffusion), et, d'autre part, sous forme monolithique. Ce chapitre porte sur l'étude de matériaux réels, *i.e*. des revêtements cimentaires prélevés sur des tuyaux d'adduction d'eau potable en fonte. Ces revêtements sont composés de mortier à base de ciment CEM III mis en œuvre par centrifugation. La centrifugation crée une structuration spécifique du revêtement qui sera détaillée ci-après. L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer l'effet de cette structuration sur les caractéristiques microstructurales du revêtement suite au vieillissement lors de la conservation, du stockage et de l'utilisation du tuyau en service.

Dans la première partie du chapitre, les analyses microstructurale, minéralogique et chimique des revêtements cimentaires de trois tuyaux de canalisation d'eau potable ont été réalisées :

- Un tuyau neuf (diamètre 100 mm) fabriqué en 2016 à l'usine de Foug. Après sa fabrication, le tuyau, bouché, a été stocké en extérieur et a pu subir une carbonatation naturelle durant cette étape,
- Un tuyau (diamètre 100 mm) prélevé à Préaux (Retournac, 43130) suite à une période de service de 2 ans,
- Un tuyau (diamètre 200 mm) prélevé à Nantes et exposé pendant environ 35 ans.

L'ensemble des caractéristiques de ces revêtements est détaillé dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Caractéristiques des revêtements cimentaires analysés

Lieux	Usine de Foug (54570)	Retournac (43130)	Nantes (44000)
Référence	DN100	DN100 (Préaux)	DN200
Diamètre (en mm)	100 mm	100 mm	200 mm
Durée de service (en années)	0	2	35
Etat du revêtement	Neuf	Dégradé	Dégradé
Notation	TF	TP	TN

Suite à cette première étude, le revêtement cimentaire du tuyau neuf provenant de l'usine de Foug a été lixivié pendant 3 mois à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée selon le protocole de lixiviation semi-dynamique utilisé lors des précédents chapitres. Cet essai a été réalisé afin d'évaluer le relargage

provenant d'un revêtement n'ayant pas été mis en service. Les résultats de cette étude sont présentés dans la deuxième partie du chapitre.

1. Analyse des revêtements cimentaires de tuyaux neuf et usagés

Dans cette partie, les analyses microstructurales, chimiques et minéralogiques des différents revêtements cimentaires présentés dans le Tableau 49 vont être détaillées. Ces analyses ont été réalisées par MEB-EDS et par DRX.

1.1. Analyse du tuyau neuf de Foug

L'analyse microstructurale du tuyau neuf de Foug est présentée en Figure 127. Le tuyau n'ayant pas été lixivié, la structuration est le résultat (i) du mode de fabrication des tuyaux et (ii) du vieillissement initial lors du stockage en extérieur (carbonatation). Le tuyau est constitué de fonte ductile revêtue intérieurement par un mortier cimentaire mis en œuvre par centrifugation. Le mortier est introduit dans le tuyau en fonte qui est mis en rotation à grande vitesse. Le mortier est ensuite mûri à température et hygrométrie contrôlées. Après cette étape, un revêtement est appliqué sur l'extérieur du tuyau. Les tuyaux sont ensuite bouchés aux extrémités, conditionnés et stockés en extérieur jusqu'à l'expédition du produit (Figure 126) [171].

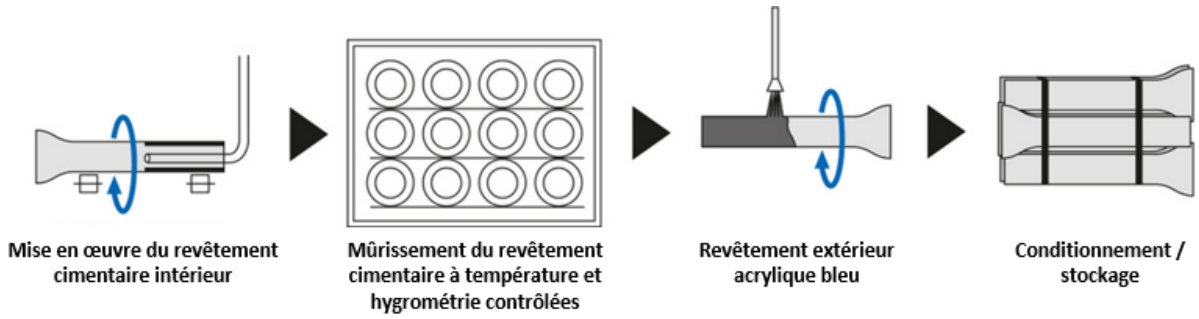


Figure 126 : Processus de fabrication des tuyaux, de l'application du mortier au stockage adapté de [171]

La mise en œuvre du mortier par centrifugation entraîne la ségrégation plus ou moins marquée des phases granulaires du mélange frais qui se traduit par la formation de deux zones dans l'épaisseur du revêtement cimentaire : une première zone en surface interne du revêtement, composée essentiellement de pâte cimentaire, appelée laitance, et une seconde zone, contre la paroi du tuyau composée de sable et d'une faible portion de pâte cimentaire. L'épaisseur relative de chacune de ces

zones dépend de différents paramètres : rapport E/C, diamètre du tuyau, quantité de mortier introduit, vitesse de rotation du tuyau…

La Figure 127 présente une observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés de la zone de pâte cimentaire, ou laitance, d'une section droite du revêtement. Cette figure est complétée par des analyses chimiques, réalisées par pointés EDS (Figure 128) et par cartographie (Figure 129), des analyses minéralogiques (Figure 130) de la laitance. Différentes zones peuvent être distinguées :

- La zone A, d'environ 500 µm d'épaisseur, contient une forte proportion de grains de laitiers anhydres, d'une taille inférieure à 80 µm. Quelques grains de clinker anhydres sont également observés. Elle possède une composition proche d'une pâte de ciment témoin non centrifugée (60 % CaO, 21 % SiO_2, 8 % Al_2O_3, 4 % MgO et 7 % SO_3). Cette composition chimique est également retrouvée dans la matrice cimentaire de la partie mortier du revêtement. Dans cette zone, de la portlandite, de l'ettringite et du C_3S sont identifiés par les analyses DRX. Cette zone peut être assimilée à la zone saine du revêtement cimentaire. L'analyse minéralogique a également montré la présence de quartz et laisse supposer la présence de muscovite. Ces phases minéralogiques sont généralement présentes dans le sable et peuvent provenir de grains de sable de faible granulométrie présents dans la zone.
- La zone B, d'environ 80 µm d'épaisseur, est moins dense que la Zone A. Des grains de laitier de faible granularité (inférieure à 5 µm) sont observés dans cette zone. Une diminution de la teneur en calcium et du soufre est observée (54 % CaO, 0,1% SO_3). Les cartographies réalisées montrent une diminution progressive des teneurs en calcium et en soufre dans la zone. Des phases cimentaires similaires à celles de la zone A sont observées (ettringite, C_3S) ainsi que de la calcite. La portlandite n'est pas présente sur le diffractogramme. Elle a été très probablement carbonatée et/ou a réagi avec le laitier présent en surface. Il s'agit d'une zone de transition.
- La zone C, d'environ 10 µm d'épaisseur, correspond à la zone en contact direct avec l'eau lors de son utilisation. Elle est très dense et aucun anhydre résiduel n'y est observé. Cette couche est principalement composée de CaO (93 %) et l'analyse minéralogique de la couche n'a permis de détecter que de la calcite en phase cristallisée. Une seconde analyse de la zone C, réalisée après une première abrasion montre la présence de calcite mais aussi de vatérite et d'aragonite, polymorphes métastables du carbonate de calcium. La formation de ces phases résulte de la carbonatation de la portlandite et des C-S-H présents en surface du matériau. La calcite, plus stable que la vatérite et l'aragonite à température ambiante, est préférentiellement formée sans exclure la présence des deux autres phases [101], [149]. Le pH, la température, le rapport C/S, le temps d'exposition de l'échantillon, la concentration en

dioxyde de carbone sont des paramètres influençant le(s) type(s) de carbonate de calcium formé(s). Cette couche résulte de la carbonatation du revêtement lors du stockage du tuyau.

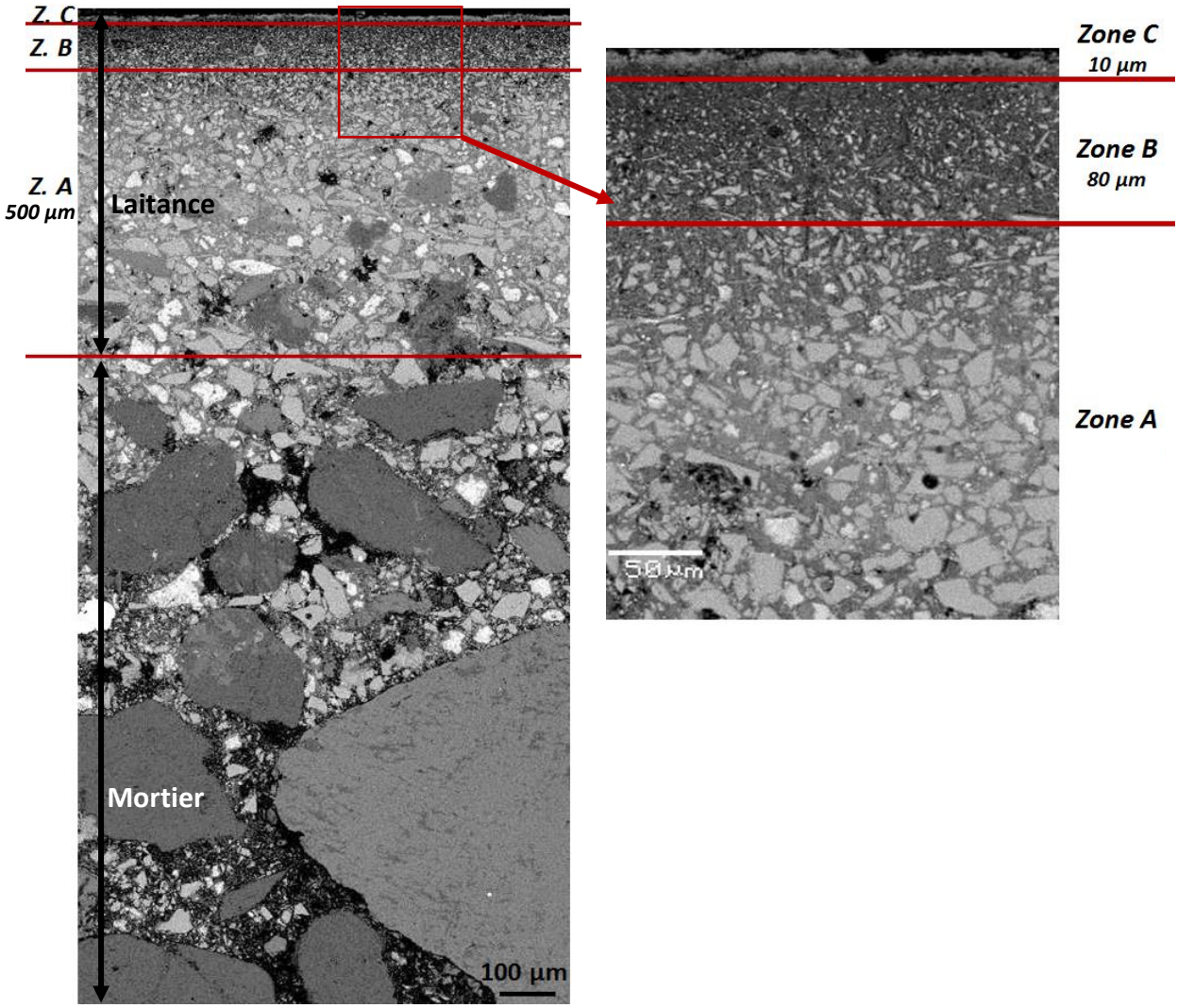


Figure 127 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire d'un tuyau neuf provenant de l'usine de Foug

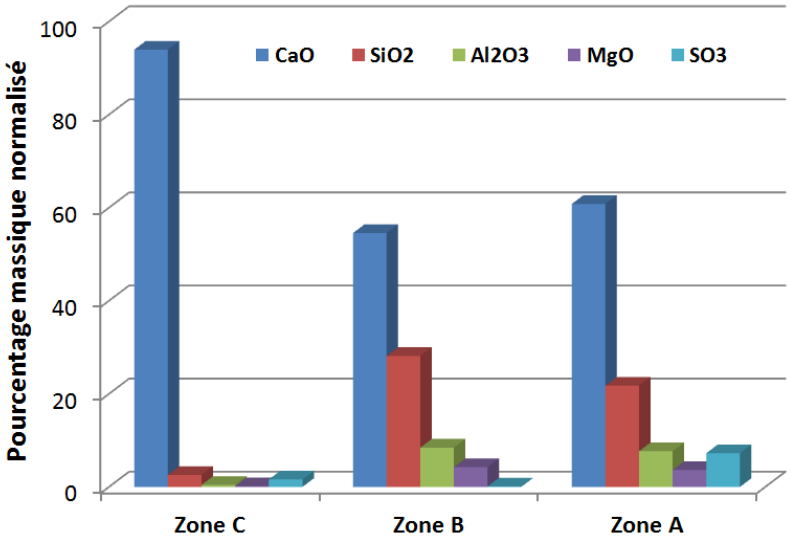


Figure 128 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones de la laitance, telles qu'identifiées sur la Figure 127, du tuyau neuf de Foug

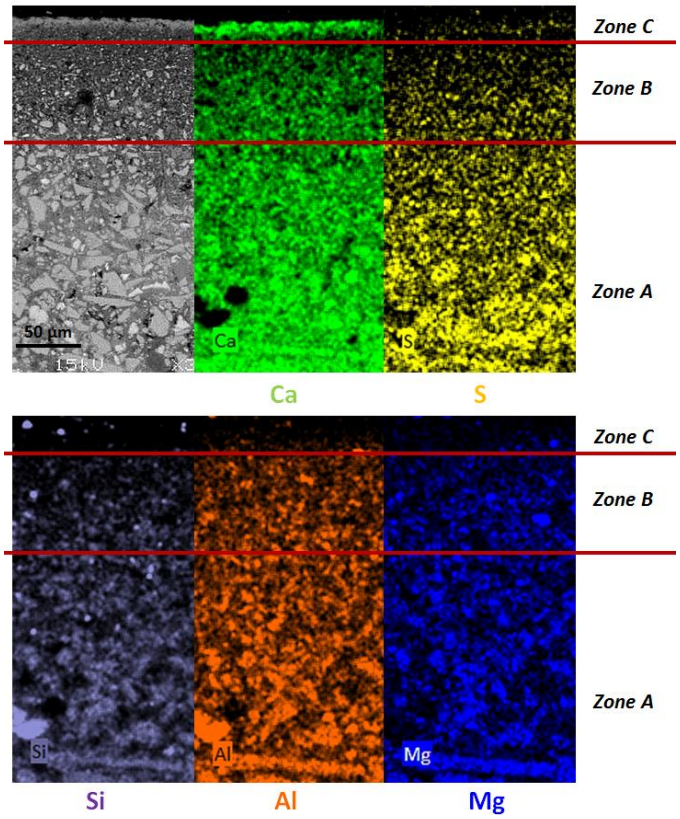


Figure 129 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg obtenues pour le tuyau neuf de Foug

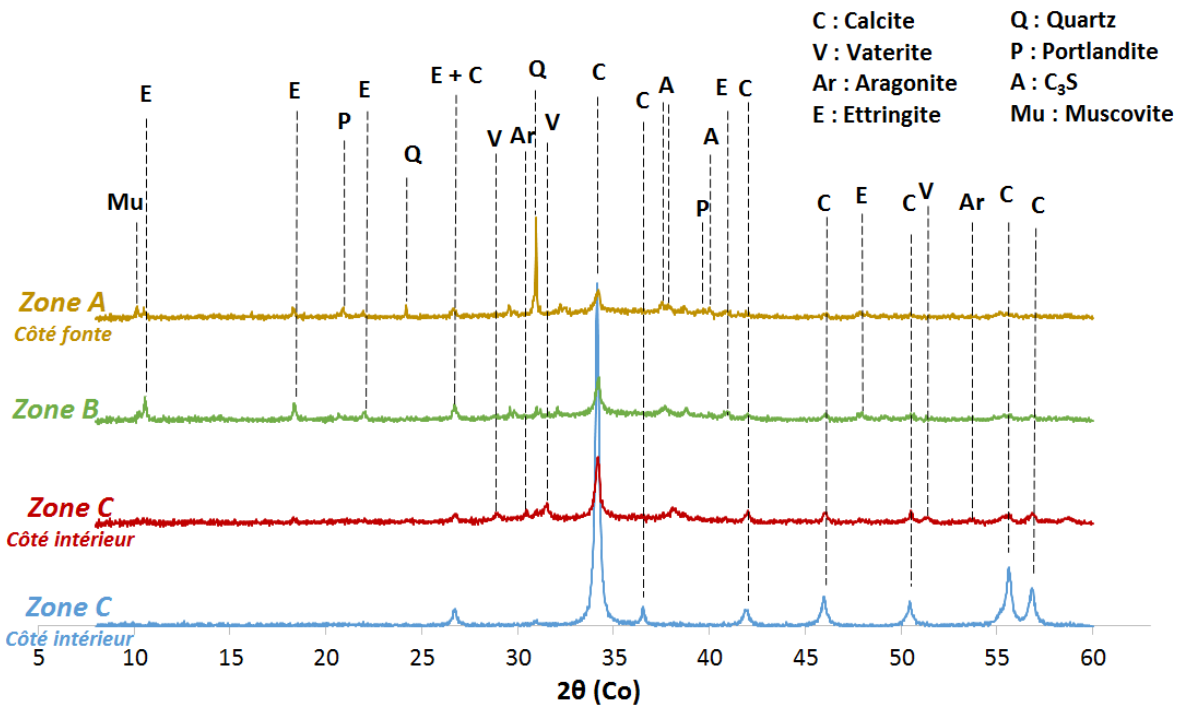


Figure 130 : Analyses minéralogiques obtenues par DRX du revêtement cimentaire provenant de Foug

La Figure 131 présente un schéma récapitulant les caractéristiques chimique, minéralogique et microstructurale du revêtement du tuyau neuf de Foug.

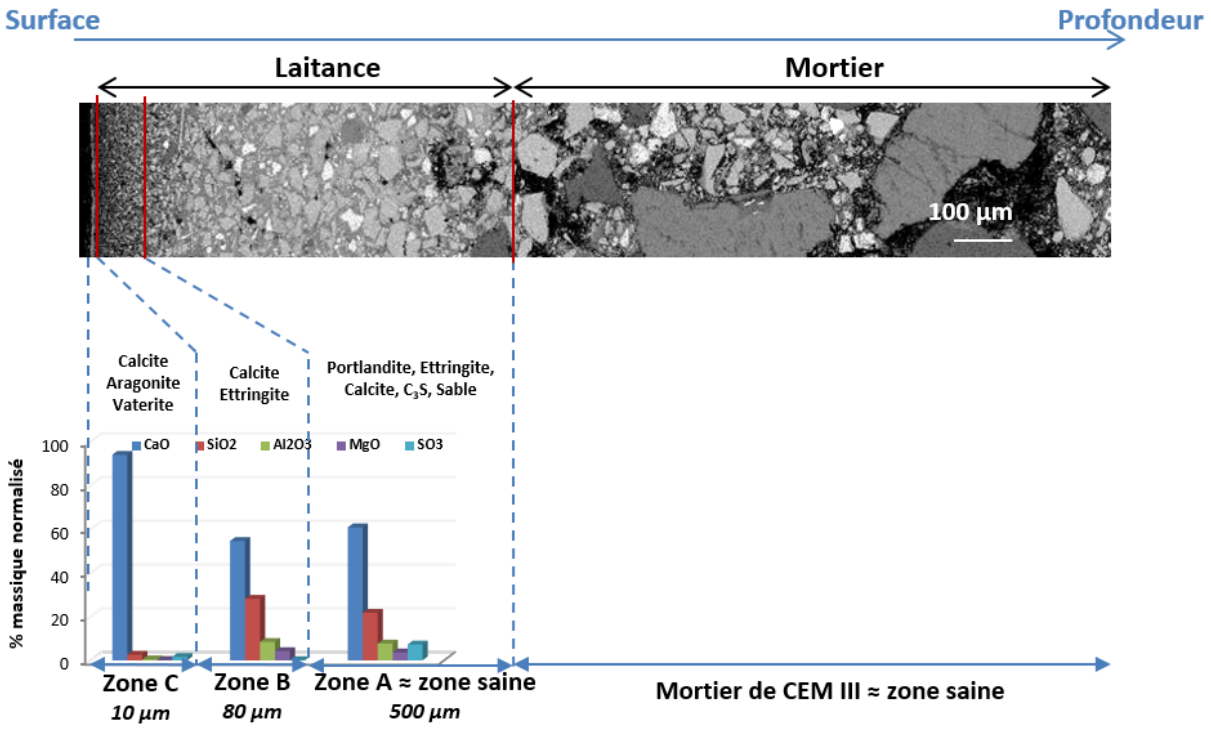


Figure 131 : Schéma récapitulatif du revêtement du tuyau neuf de Foug

1.2. Analyse du tuyau usagé provenant de Préaux

Le second tuyau étudié a été mis en service pendant 2 ans à Préaux, hameau de la ville de Retournac. La Figure 132 montre une observation MEB en mode électron rétrodiffusé d'une section droite et polie du revêtement cimentaire. Elle est complétée par une analyse chimique obtenue par pointés (Figure 133) et cartographies (Figure 134) EDS et par une analyse minéralogique par DRX (Figure 135). Plusieurs zones sont visibles, la zonation est complexe. Elle est due d'une part à la centrifugation du mortier et d'autre part à la lixiviation du tuyau. Il peut également y avoir eu une carbonatation du revêtement cimentaire lors du stockage du tuyau avant sa mise en service. Cinq zones différentes ont été identifiées :

- La zone A s'étend jusqu'à la fin de la laitance et mesure environ 1200 µm d'épaisseur. De nombreux grains de clinker et de laitier sont observés. Elle semble correspondre à la zone non dégradée du tuyau et sa composition est celle d'une pâte saine (52 % de CaO, 26 % de SiO_2, 8 % d'Al_2O_3, 4 % de MgO et 10 % de SO_3). Les phases observées dans la zone sont l'ettringite, la portlandite et la calcite.
- La zone B, d'environ 80 µm d'épaisseur, est moins dense que la zone A et est décalcifiée (33 % de CaO et 4 % de SO_3). Quelques grains de laitier sont observés dans cette couche. Cette zone est composée uniquement de gypse. La précipitation de gypse est favorisée lors d'un apport de soufre extérieur. Il peut provenir de l'eau de lixiviation ou peut être apporté par la dissolution de phases riches en soufre, comme le monosulfoaluminate [152], [172], [173]. Une précipitation de gypse a pu être observée lors d'attaque sulfatique du matériau cimentaire par des solutions de Na_2SO_4, K_2SO_4 ou de $MgSO_4$, ou lors d'une détérioration du matériau cimentaire sous l'action de bactéries sulfo-oxydantes entraînant la production d'acide sulfurique [174].
- La zone C mesure environ 30 µm d'épaisseur. Elle est très dense et est riche en calcium (65 % de CaO). Les phases minérales présentes sont la calcite ainsi que la vatérite et l'aragonite, polymorphes métastables des carbonates de calcium [101], [149].
- La zone D se retrouve à certains endroits en surface du revêtement lorsqu'elle n'est pas recouverte par la zone E. Son épaisseur est variable : entre environ 15 µm et 65 µm. Sa composition chimique est proche de celle de la zone C (68 % de CaO, 18 % de SiO_2, 7 % d'Al_2O_3, 3 % de MgO et 2 % de SO_3).
- La zone E, d'environ 50 µm d'épaisseur, est la zone externe du tuyau et est directement en contact avec l'eau de lixiviation. Cette zone n'est pas présente sur toute la surface du tuyau. Elle est légèrement décalcifiée par rapport à la zone D (47 % de CaO). La zone externe,

correspondant à la zone E ou D très riche en calcium, est composée de calcite. La zone de calcite est ici plus épaisse que celle du tuyau neuf provenant de Foug.

Une variation de densité est observée dans la zone A, signifiée par le trait rouge pointillé sur la Figure 132. Néanmoins, il n'y a pas de différence de compositions chimique et minéralogique de part et d'autre du trait et une seule zone a été ainsi définie.

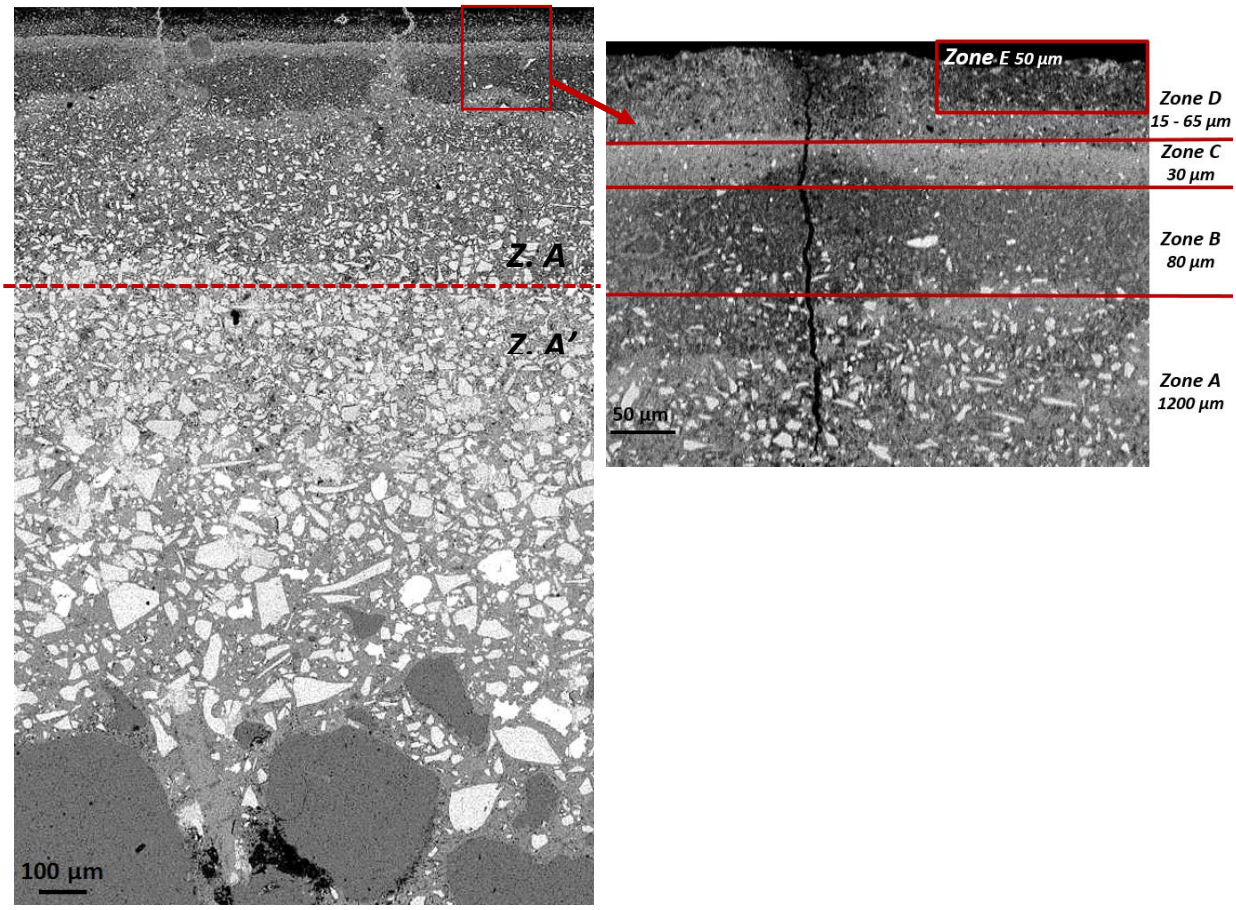


Figure 132 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire d'un tuyau usagé provenant de Préaux

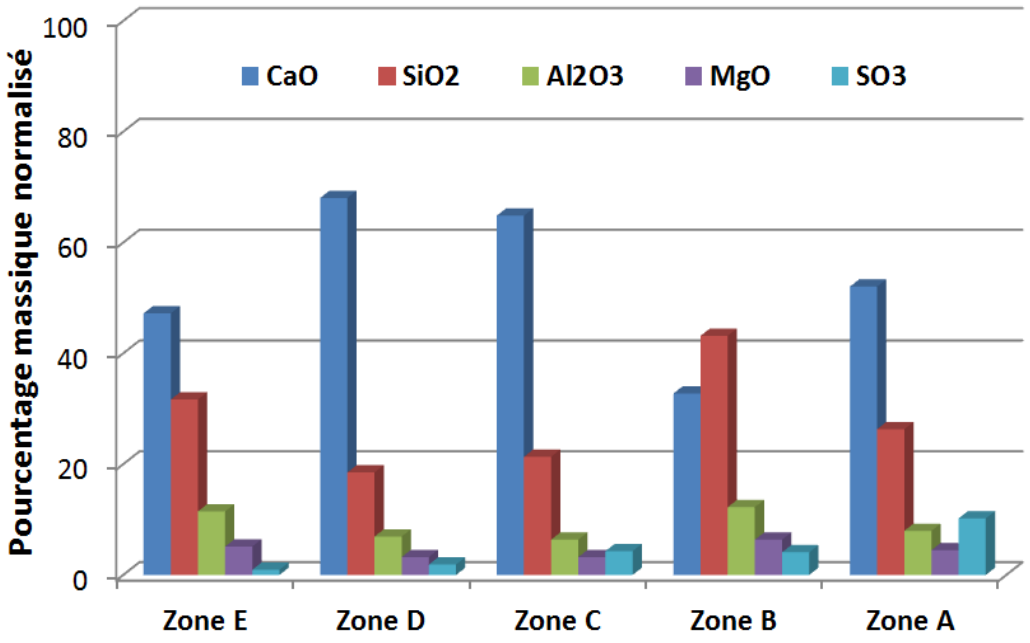


Figure 133 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones de la laitance, telles qu'identifiées sur la Figure 132, du tuyau usé provenant de Préaux

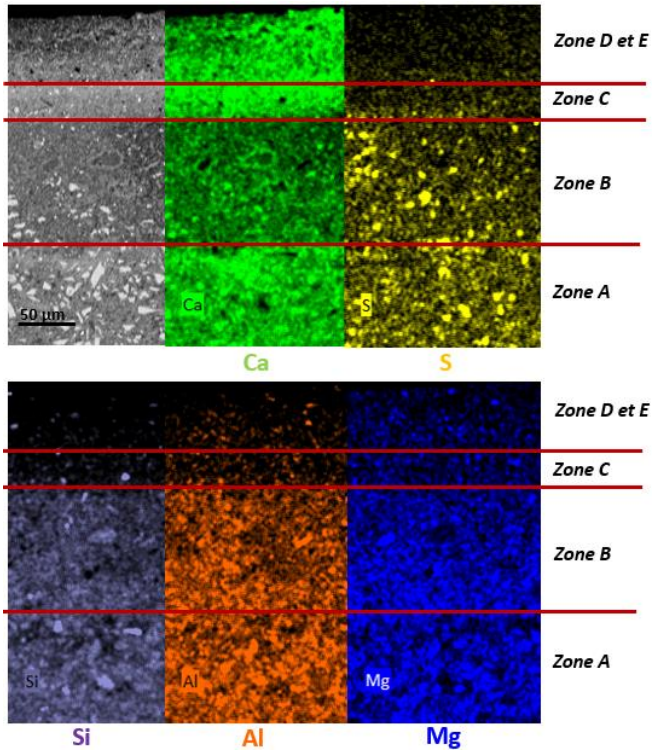


Figure 134 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Si, Al et Mg obtenues pour le tuyau usé provenant de Préaux

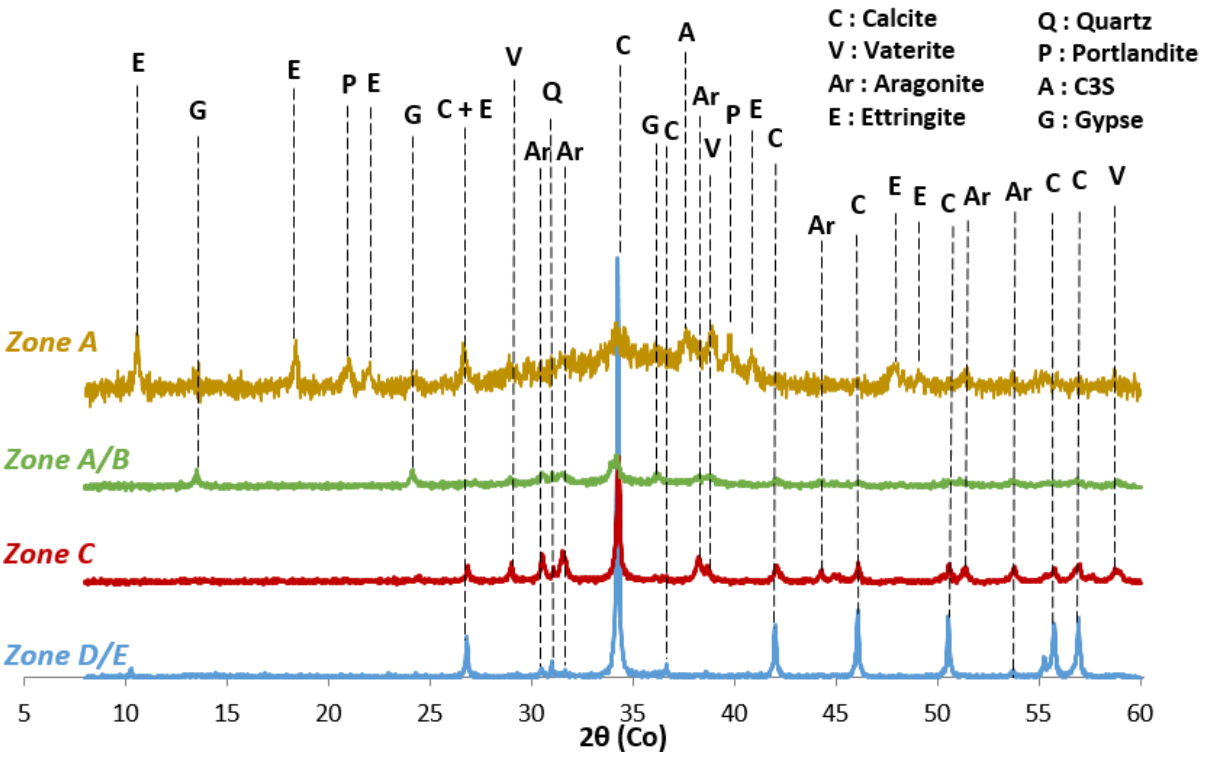


Figure 135 : Analyses minéralogiques obtenus par DRX du revêtement cimentaire provenant du tuyau usagé de Préaux

Des fissures sont observées le long du revêtement. Certaines de ces fissures sont colmatées. Dans ce cas, elles ont pu être formées avant la mise en service du tuyau puis être colmatées par des phénomènes d'auto-cicatrisation lors de la mise en contact avec l'eau transportée. Plusieurs mécanismes sont avancés dans la littérature pour expliquer ce phénomène : poursuite de l'hydratation du matériau cimentaire (hydratation des grains anhydres en bord de fissure en présence d'eau), carbonatation naturelle (formation de carbonate de calcium en présence d'eau et de CO_2), accumulation de dépôts minéraux exogènes, biocicatrisation si présence de bactéries biominéralisantes… [175]–[177]. La Figure 136 montre une cartographie d'une fissure colmatée. Les analyses EDS montrent qu'elle est principalement composée de calcium, laissant supposer la précipitation de calcite ou d'autres types de carbonate de calcium.

Certaines fissures, qui ne sont pas bouchées, ont pu être formées après l'utilisation du tuyau lors du transport ou lors de la préparation de l'échantillon (sciage) par exemple.

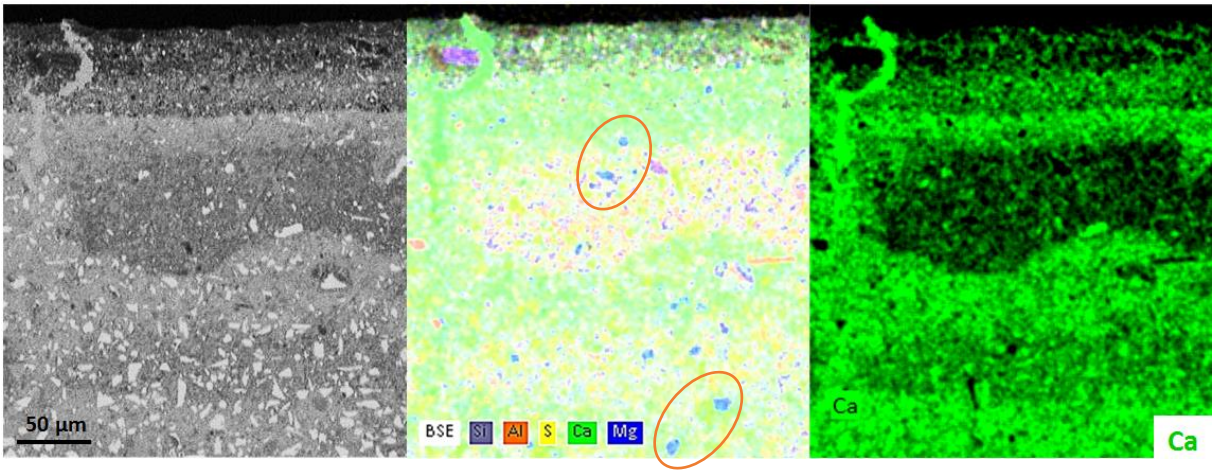


Figure 136 : Cartographie EDS d'une fissure colmatée et de zones riches en magnésium (entourées en rouge)

Les pointés EDS réalisés ont également permis de repérer quelques zones riches en magnésium dans les zones dégradées du revêtement (Figure 136). Les pourcentages massiques moyens obtenus dans ces zones sont présentés dans le Tableau 50. Le magnésium est deux fois plus concentré dans ces zones que dans la zone A qualifiée de zone saine du matériau.

Tableau 50 : Pourcentage massique moyen obtenu pour les zones riches en magnésium observées dans les zones du revêtement de Préaux

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**MgO**	**SO_3**	**Fe_2O_3**
Zone riche en Mg (%mass)	40,11 ± 9,72	35,02 ± 7,76	11,94 ± 3,06	9,74 ± 2,92	2,48 ± 1,42	0,71 ± 0,52
Zone A (%mass)	52,04 ± 9,69	26,31 ± 5,16	7,95 ± 2,77	4,47 ± 2,41	10,26 ± 3,7	1,96 ± 0,92

La composition de l'eau circulant à proximité de Retournac, analysée entre 2005 et 2013, est présentée au Tableau 51. Cette eau est très douce, c'est-à-dire que sa dureté, qui correspond à la quantité de calcium et de magnésium dans l'eau et s'exprime en degré ou en titre hydrotimétrique (°f ou °TH) est très faible. Sa valeur est de 1,3 °f [85], [178].

Elle contient 1,3 mg/L de magnésium, ce qui pourrait expliquer la présence de ces zones riches en magnésium. Elle contient également du soufre (2,2 mg/L) qui constituerait une source exogène pouvant conduire à la précipitation de gypse [172].

Tableau 51 : Concentration minéralogique de l'eau circulant à proximité de Retournac - moyenne réalisée pour des données obtenues entre 2005 et 2013

	Ca	Mg	K	Na	Al T	Silicates	SO_3	NO_3	Cl	CO_2 libre	pH
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L SiO_2	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L CO_2	/
Concentration	2,81	1,37	1,07	3,03	0,02	12,24	2,23	2,77	2,26	18,60	6,8
Ecart-type	0,94	0,75	0,08	0,37	0,01	0,49	0,42	0,23	0,51	5,68	0,13

T : total

1.3. Analyse du tuyau usagé provenant de Nantes

Le tuyau analysé provient de la ville de Nantes, où il a été en service pendant 35 ans. La Figure 137 montre la photographie d'une virole du tuyau ainsi que de son revêtement intérieur. Ce dernier a une couleur marron différente de la couleur grise d'origine. Des fissures sont également visibles en surface du revêtement. Elles peuvent être dues au séchage du revêtement, au transport et/ou à la découpe du tuyau. De plus, la partie externe de la laitance du revêtement est très friable et adhère peu au reste du revêtement cimentaire.

Le revêtement étant fortement lixivié, la zone mortier du matériau a également été étudiée.

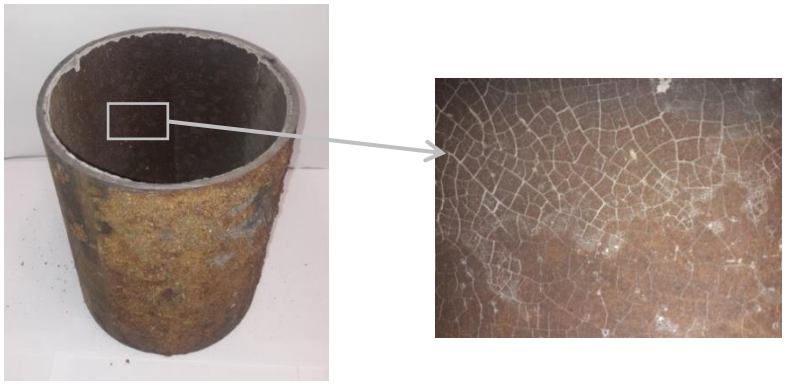


Figure 137 : Photographies d'une virole du tuyau de Nantes et de son revêtement intérieur

La Figure 138 présente des observations MEB, obtenues en mode électrons rétrodiffusés, du revêtement cimentaire dégradé à Nantes. Une analyse chimique de l'ensemble des zones du revêtement obtenues par pointés EDS ainsi qu'une cartographie des zones supérieures sont présentées, respectivement en Figure 139 et Figure 140. L'analyse minéralogique est présente en Figure 141.

Ce tuyau a été utilisé pendant plusieurs années et de nombreuses zones peuvent être observées dans la laitance du matériau mais également dans la partie mortier. Six zones peuvent être distinguées :

- La zone A correspond à la zone mortier. Cette zone s'étend sur toute la profondeur restante du revêtement, elle mesure 2800 µm d'épaisseur. Elle est composée à 42 % de CaO, 30 % de SiO_2, 10 % d'Al_2O_3, 4 % de MgO et 12 % de SO_3. L'analyse minéralogique n'est pas concluante pour ce qui concerne les phases cimentaires dont les diffractogrammes sont masquées par ceux des grains de sable qui diffractent intensément, le diffractogramme n'est pas présenté.
- La zone B, d'environ 80 µm d'épaisseur, est à la frontière de la zone mortier. Elle se distingue de la zone A par sa densité plus élevée. Cette zone est lixiviée, une chute de SO_3 est observée (2 %) avec une augmentation de la quantité de CaO (47 %).
- La zone C, d'environ 500 µm d'épaisseur, possède de nombreux grains de laitier anhydre de dimensions comprises entre 50 et 100 µm. Elle se distingue par une chute de la quantité de calcium (20 % de CaO) et l'augmentation relative de la teneur en silicium (48 %). De la calcite et du C_4AF sont observés ainsi que des phases caractéristiques du sable (muscovite, clinochlore, quartz).
- La zone D, d'environ 300 µm d'épaisseur, est peu dense et possède des grains résiduels anhydres (grains de laitier de diamètre plus faible). La zone D est fortement lixiviée (9 % de CaO et 0,8 % de SO_3). Elle se distingue par une hausse des pourcentages de SiO_2, d'Al_2O_3 et de MgO. Une hausse de fer est également observée (4 % de Fe_2O_3).
- La zone E, de 170 µm d'épaisseur, se différencie de la zone D principalement par la taille des grains de laitier résiduels, inférieure à 10 µm. Le pourcentage de fer continue d'augmenter (Fe_2O_3 : 8 %). Une augmentation de la teneur en aluminium et en magnésium est observée sur la cartographie et sur l'histogramme des pointés EDS. Les pourcentages massiques étant relatifs, cette augmentation entraîne une diminution de la teneur en SiO_2.
- La zone F, d'environ 10 µm d'épaisseur, est présente en surface du revêtement et semble dense. Elle est présente sur toute la surface du revêtement mais de manière non homogène. La cartographie et l'analyse EDS de la zone F montrent une décalcification importante (5 % de CaO). Elle est principalement composée d'aluminium et de silicium suggérant qu'elle est composée d'un gel silico-alumineux. Cette zone se distingue également par sa forte concentration en Fe_2O_3 (35 %) et en MnO (13 %). Ces deux éléments sont en très faible quantité dans la pâte de CEM III utilisée (Fe_2O_3 : 1,21 % et MnO : 0,27 %). La présence importante de fer en surface pourrait néanmoins expliquer la couleur extérieure (marron) du revêtement cimentaire. Cette concentration en fer est probablement due à une contamination par des eaux rouges, c'est-à-dire des eaux qui ont dissout des canalisations métalliques sans revêtement en amont.

Dans les zones D et F, les phases minérales cristallisées analysées sont le C_4AF et des phases présentes dans le sable (muscovite, clinochlore, quartz).

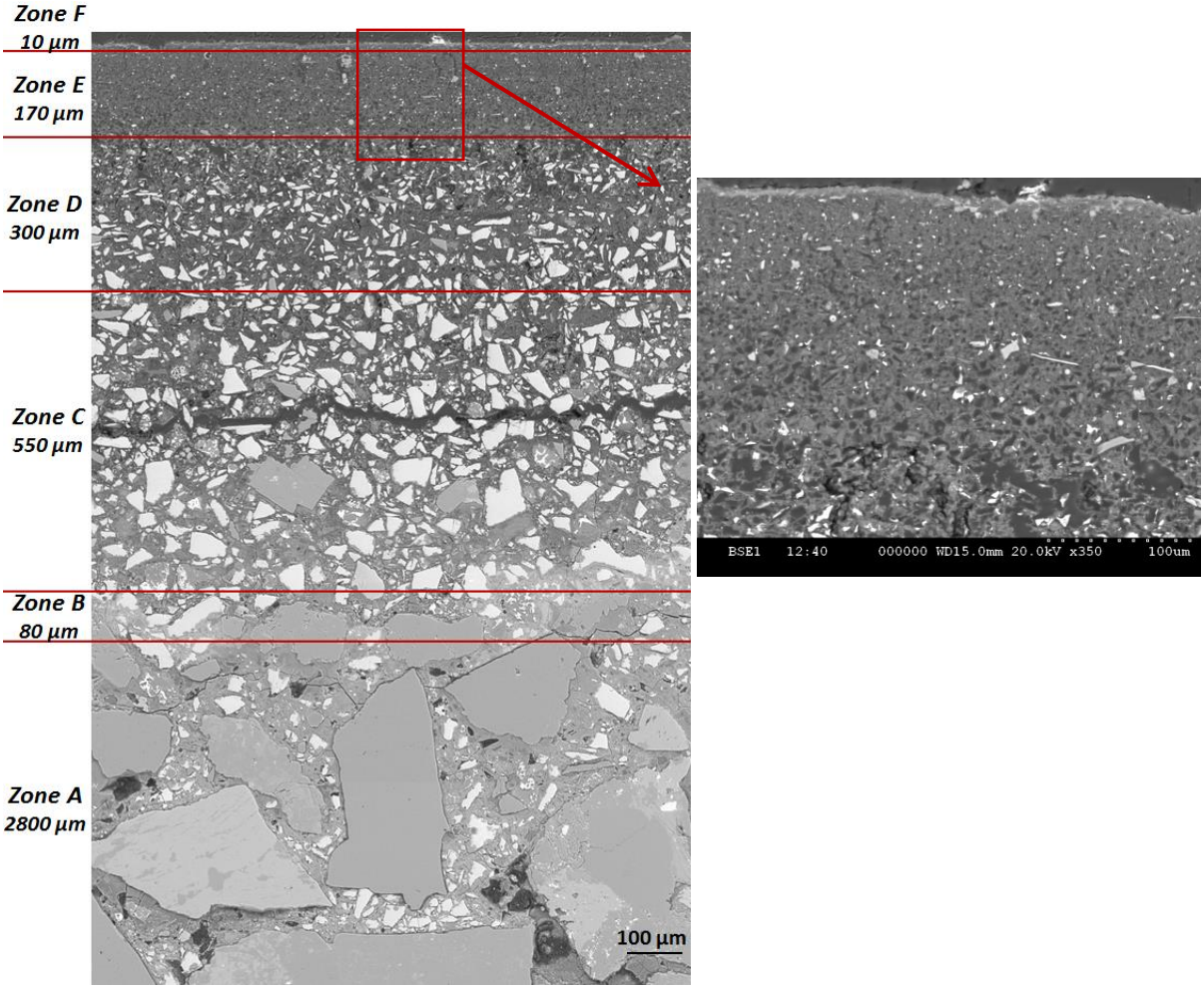


Figure 138 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire d'un tuyau dégradé provenant de Nantes

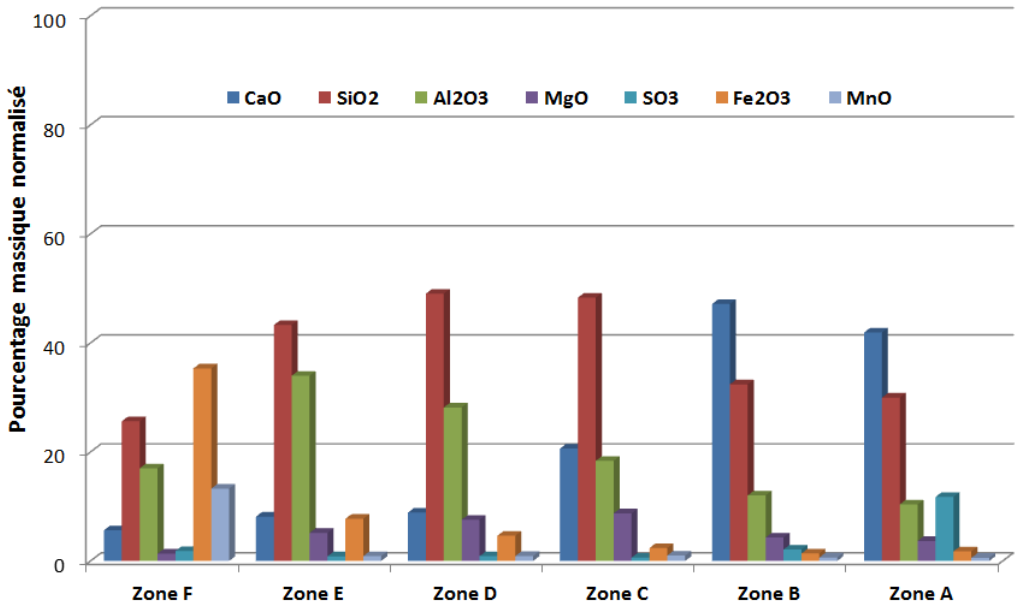


Figure 139 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones, telles qu'identifiées sur la Figure 138, du tuyau usagé provenant de Nantes

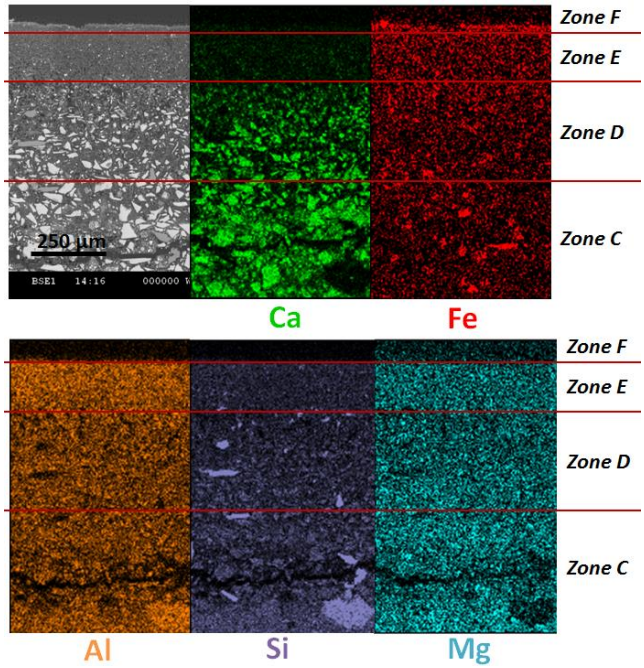


Figure 140 : Cartographies EDS des éléments Ca, Fe, A, Si et Mg obtenues pour le tuyau usé provenant de Nantes

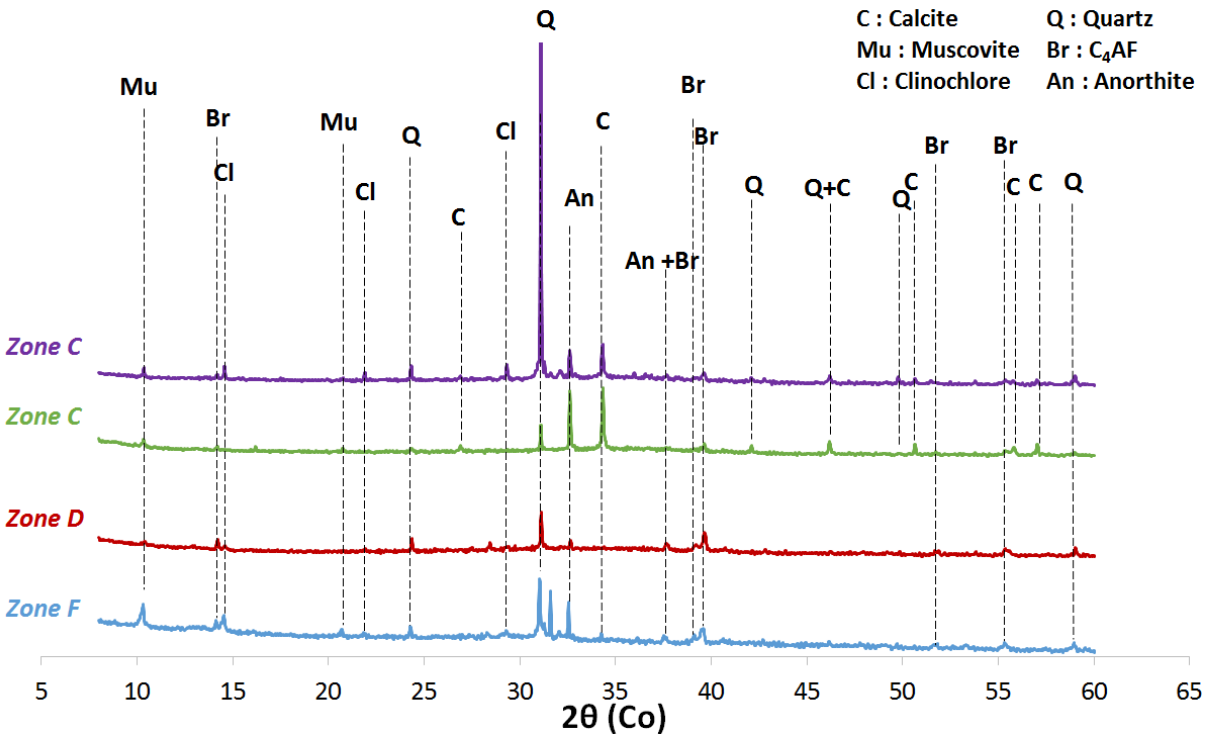


Figure 141 : Analyse minéralogique du revêtement cimentaire du tuyau de Nantes

1.4. Conclusions sur l'analyse des tuyaux neuf et usagés

Ces analyses ont donc été menées sur un tuyau neuf provenant de l'usine de Foug et sur deux tuyaux usagés.

L'analyse du tuyau neuf a permis de mettre en évidence la structuration d'un revêtement cimentaire centrifugé. Celle-ci est constituée de deux parties : la partie laitance située dans la partie interne du revêtement (côté air libre) et la partie mortier (située au contact du tuyau en fonte). L'analyse chimique a montré que la composition du revêtement est globalement homogène et possède la composition d'une pâte de CEM III. Seuls les 100 µm du revêtement en contact avec l'air, diffèrent, avec une zone légèrement décalcifiée par rapport à la zone saine et une couche de calcite présente en surface.

L'étude des tuyaux usagés a permis de distinguer deux types de scénarii.

Le premier type de scénario a été identifié sur le revêtement de Nantes, exposé pendant 35 ans. Les analyses chimiques, minéralogiques et microstructurales ont mis en évidence un phénomène relativement classique de lixiviation de la pâte cimentaire : (i) départ du Ca et du S et augmentation relative des teneurs en Si, Al et Mg, (ii) dissolution des hydrates cristallisés (portlandite, ettringite…) et précipitation de carbonates de calcium sur la couche périphérique du revêtement.

Le second type de scénario a été identifié sur les revêtements de Préaux, exposé pendant 2 ans à une eau douce. Une altération minéralogique et chimique plus complexe de ce tuyau a été observée, de nombreuses zones ont été identifiées. Les zones C, D et E proches de la surface étaient riches en calcium. Des fissures dont certaines étaient colmatées ont été observées dans le revêtement. La création de fissures avant la mise en service semble avoir impacté la lixiviation du tuyau.

La composition de l'eau potable circulant dans les canalisations influence les mécanismes d'altération des revêtements. La composition des eaux potables varie également suivant les régions, la dureté a un impact sur la lixiviation.

L'étape suivante est maintenant d'étudier la lixiviation des revêtements cimentaires des tuyaux en conditions contrôlées afin d'observer les différences obtenues entre un revêtement de tuyau à base de CEM III et une pâte cimentaire réalisée en laboratoire.

2. Lixiviation d'un revêtement cimentaire de tuyau d'eau potable

Afin d'évaluer le relargage d'éléments provenant de la matrice cimentaire de revêtements réels ayant une microstructure spécifique due au mode de fabrication du tuyau, un des revêtements caractérisés précédemment a été lixivié. Pour cela, des essais de lixiviation semi-dynamique, similaires aux essais mis en œuvre dans les chapitres III et V, ont été réalisés. Ce revêtement a été lixivié pendant 3 mois à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée. Le pH était maintenu à 7 par ajout d'acide nitrique à 0,25 mol/L. Contrairement aux tests réalisés sur monolithes, les renouvellements de solution ont été effectués tous les 15 mL d'acide nitrique ajouté (au lieu de 30 mL pour les essais sur monolithiques) de manière à accélérer les phénomènes de lixiviation. Parmi les différents revêtements étudiés, le tuyau neuf provenant de l'usine de Foug a été lixivié en laboratoire. Ces essais de lixiviation semi-dynamique ont eu pour but de quantifier les éléments lixiviés suite à la mise en service d'un tuyau neuf et ainsi d'observer l'influence de la mise en œuvre du matériau sur la lixiviation.

Les essais réalisés sur le tuyau neuf de Foug lixivié à l'eau ultra pure et l'eau minéralisée seront présentés dans cette partie. Pour chaque essai, l'analyse des lixiviats ainsi que du matériau dégradé est présentée.

2.1. Lixiviation du tuyau neuf de Foug à l'eau ultra pure

2.1.1. Analyse des lixiviats

Lors de la lixiviation du tuyau neuf, noté TF, à l'eau ultra pure à pH 7, six renouvellements de solution de lixiviation ont été effectués. Les résultats des analyses chimiques des lixiviats sont présentés en Figure 142. Cette figure donne les concentrations cumulées en fonction de la racine carrée du temps pour le Ca, Si, Mg, Al, Na et K. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus lors de la lixiviation à l'eau ultra pure de l'échantillon de pâte cimentaire CEM III pendant 6 mois (seuls les trois premiers mois de lixiviation sont présentés sur la figure). La quantité d'acide nitrique ajoutée, lors de la lixiviation du revêtement du tuyau neuf à l'eau ultra pure, en fonction de la racine carrée du temps est disponible en Annexe 10 (Figure 10.1). Au cours de ces essais de lixiviation, la zone interne du revêtement, partie laitance, est altérée à court terme. La composition, sans sable, de cette partie s'apparente à celle d'une pâte de ciment. Ainsi la lixiviation des pâtes et celle du revêtement peuvent être comparées sans considérer un éventuel facteur de dilution.

Pour le calcium, le silicium et le magnésium, les mécanismes de lixiviation sont similaires à ceux obtenus pour l'échantillon monolithique. En effet, les concentrations cumulées obtenues sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps. Ainsi, la lixiviation de ces trois éléments semble régie par un mécanisme de diffusion. La différence majeure entre les deux échantillons concerne les quantités lixiviées obtenues en fin d'essai. Le Tableau 52 rassemble les concentrations cumulées obtenues après 3 mois de lixiviation à l'eau ultra pure pour l'échantillon monolithique et pour le revêtement du tuyau neuf. Pour le revêtement cimentaire, il y a 3 fois moins de calcium lixivié, 1,4 fois moins de silicium lixivié et 3 fois moins de magnésium lixivié que pour l'échantillon monolithique. Les allures des courbes obtenues pour ces trois éléments sont similaires à celles obtenues pour l'échantillon monolithique. Toutefois, le léger changement de pente obtenu pour le calcium et le silicium lixivié à l'eau ultra pure pour l'échantillon monolithique n'est pas observé pour le revêtement cimentaire.

Pour l'aluminium relargué par le revêtement cimentaire, une droite est observée en fonction de la racine carrée du temps, un mécanisme de diffusion semble donc être mis en évidence. Ce résultat diverge de celui obtenu pour le monolithe où le mécanisme de lixiviation, plus complexe, combinait dissolution et diffusion. Par ailleurs, le relargage de cet élément est 10 fois moins élevé pour le revêtement cimentaire que pour l'échantillon monolithique.

Un comportement différent est également observé pour le sodium. Une droite est obtenue dans le cas du revêtement cimentaire contrairement à l'échantillon monolithique. Néanmoins, les concentrations cumulées pour le sodium sont identiques pour le tuyau et l'échantillon monolithique au bout de 3 mois de lixiviation, contrairement aux autres éléments.

Pour le potassium, un changement de pente est observé au 3ème renouvellement comme pour l'échantillon monolithique. Néanmoins, le phénomène n'est pas aussi marqué que pour la pâte cimentaire monolithique. Comme pour la majorité des éléments analysés, la quantité de potassium lixivié est moins élevée, 2 fois moins, pour le revêtement que pour le monolithe.

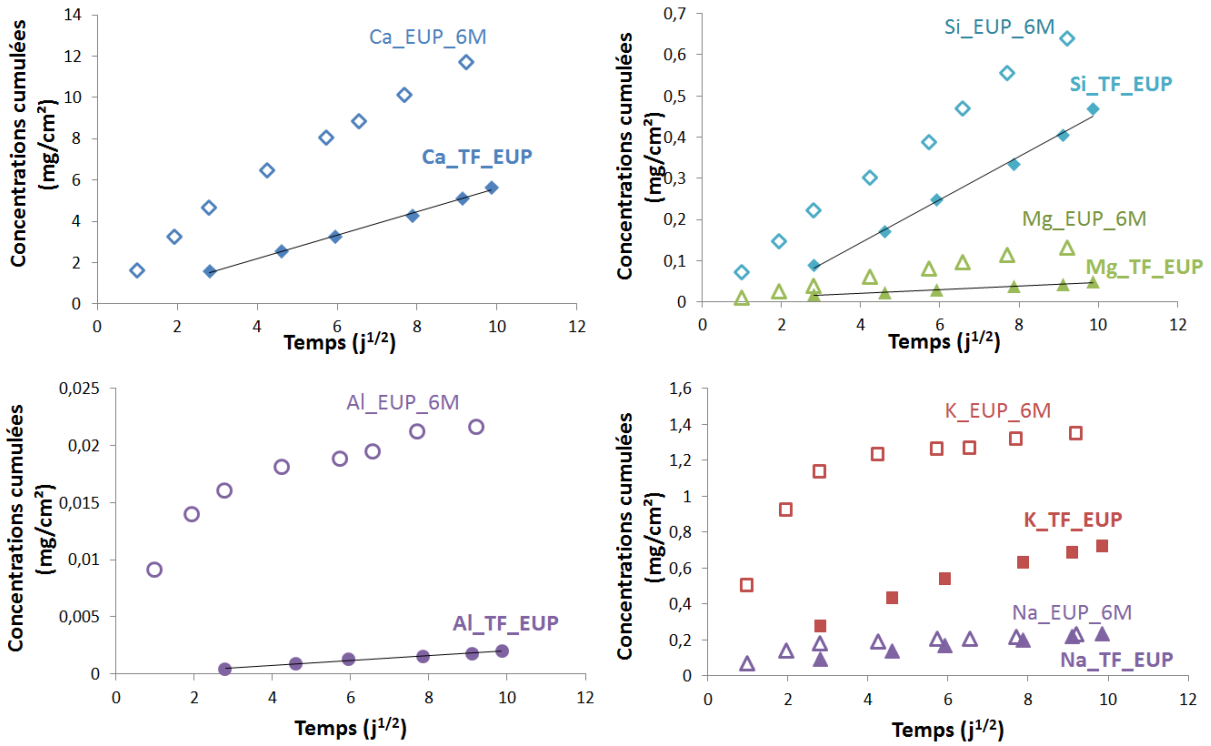


Figure 142 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau ultra pure en fonction de la racine carrée du temps lors des essais réalisés sur le revêtement du tuyau neuf (formes pleines) et sur l'échantillon monolithique pendant 6 mois (formes vides)

Tableau 52 : Concentrations cumulées obtenues après 3 mois de lixiviation à l'eau ultra pure pour l'échantillon monolithique et le revêtement du tuyau neuf

	Ca	Si	Mg	Al	K	Na
Echantillon monolithique (mg/cm²)	11,746	0,639	0,133	0,022	1,354	0,231
Tuyau neuf (mg/cm²)	5,663	0,467	0,047	0,0021	0,725	0,233

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ces différences entre le revêtement cimentaire et l'échantillon monolithique.

La première hypothèse est relative aux propriétés de transfert de la zone de laitance en contact avec la solution de lixiviation. Le processus de fabrication par centrifugation, très énergétique, pourrait

induire une microstructure et une distribution des pores plus fine que pour une pâte de ciment mise en œuvre classiquement par vibration dans un moule.

Afin de vérifier cette hypothèse, la distribution des pores a été étudiée. Elle a été analysée à l'aide d'un porosimètre mercure (Micrometrics Autopore V 9600). Ces essais ont été menés sur l'échantillon monolithique poli (utilisé pour la majorité des tests de lixiviation sur monolithe, chapitre V) et sur le revêtement cimentaire du tuyau neuf. La partie laitance a été séparée de la partie mortier de manière à obtenir la distribution des pores pour chaque partie du revêtement. Ainsi, pour le revêtement du tuyau neuf, trois échantillons ont été analysés : la partie laitance (TN laitance), la partie mortier (TN mortier) et le revêtement cimentaire complet (TN total). La Figure 143 présente le volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores pour le tuyau neuf et pour l'échantillon monolithique. Sur les trois échantillons du tuyau neuf, plusieurs familles de pores sont observées. Afin de faciliter la comparaison, les familles de pores discutées seront basées sur celles du revêtement du tuyau neuf total. Pour cet échantillon, deux familles de pores sont observées : une première entre 0,007 µm et 0,04 µm et une seconde entre 0,2 µm et 5 µm. Les pics associés à chaque famille sont larges avec un maximum d'intensité à 0,015 µm pour la première famille et à 0,5 µm pour la seconde famille. L'échantillon monolithique (noté monolithe) possède une population de pores comprise entre 0,04 et 1 µm.

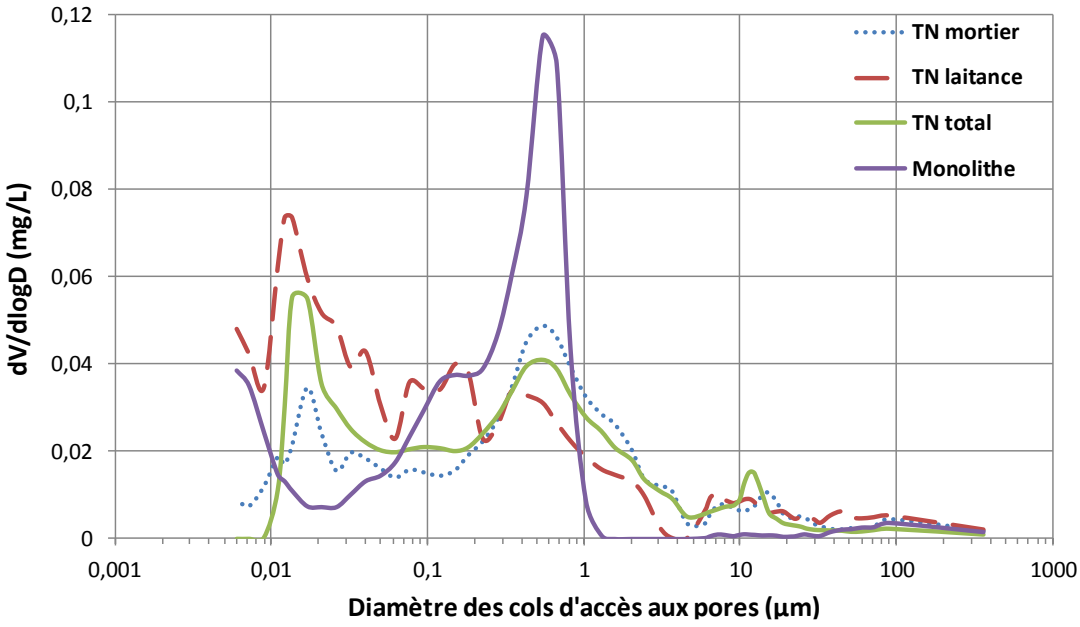


Figure 143 : Volume des pores en fonction du diamètre des cols d'accès aux pores

La Figure 144 présente le volume cumulé relatif en fonction du diamètre des cols d'accès des pores. Cette figure permet de déterminer le volume de pores associée à chaque famille de tailles de col d'accès aux pores. Ces pourcentages sont rassemblés dans le Tableau 53.

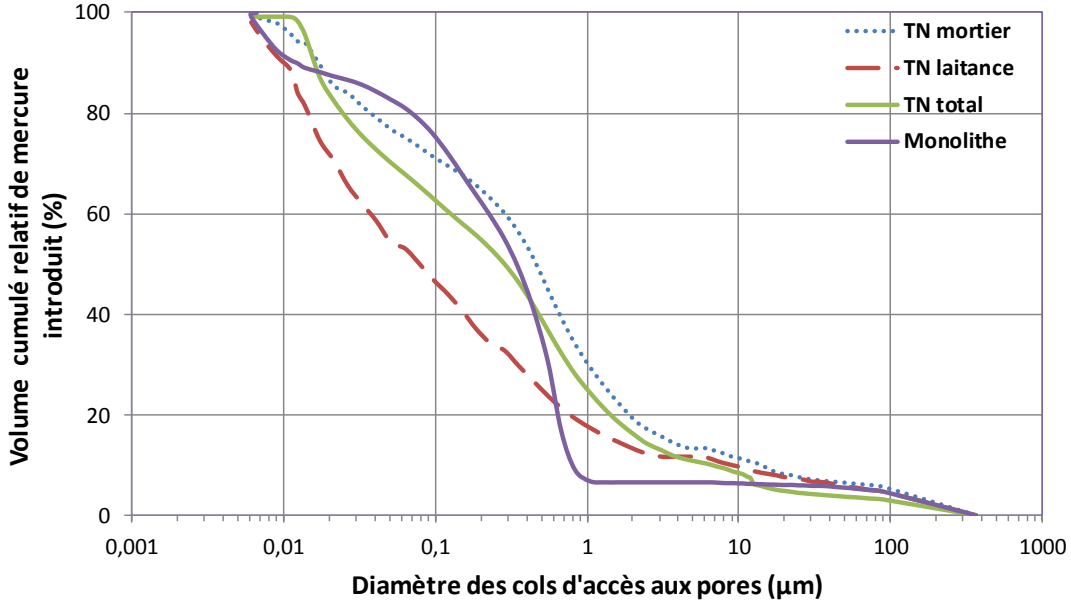


Figure 144 : Volume cumulé relatif en fonction du diamètre des cols d'accès des pores

Tableau 53 : Pourcentages obtenus pour chaque population de pores observée et porosité (obtenue par injection de mercure) pour les différents échantillons étudiés déterminée grâce à la Figure 143

		Monolithe	TN Laitance	TN mortier	TN total
Population (en µm)	**0,007 < x <0,04**	16 %	42 %	21 %	27 %
	0,04 < x < 0,2	22 %	22 %	14 %	18 %
	0,2 < x < 5	56 %	24 %	52 %	44 %
	5 < x < 400	6 %	12 %	13 %	11 %
Porosité		16,5 %	21,8 %	16,2 %	17,1 %

On peut ainsi observer que 42 % des pores de la laitance ont un col d'accès inférieur à 0,04 µm contre 16 % pour le monolithe et que 24 % des pores de la laitance ont un col d'accès compris en 0,2 et 5 µm contre 56 % pour le monolithe. Il y a une inversion des populations prédominantes entre le monolithe et la partie laitance du revêtement. Les pores de la laitance sont plus fins que ceux du monolithe. On retrouve la même tendance entre la partie mortier et la partie laitance : 21 % des pores de la partie mortier ont un col d'accès inférieur à 0,04 µm et 52 % des pores ont un col d'accès compris entre 0,2 et 5 µm. Néanmoins, le mortier possède plus de pores ayant un col d'accès inférieur à 0,04 µm que le monolithe. La centrifugation du mortier modifie, d'une part, la répartition des grains suivant leur taille

et, d'autre part, la distribution porale de la pâte cimentaire conduisant à former une laitance avec une plus grande quantité de pores plus fins. L'influence de la centrifugation sur un mortier a également été étudiée par Tang et al. (2017), qui ont montré que la laitance du revêtement étudié possède également une microstructure plus fine que la partie mortier [179].

Cette différence de distribution de pores entre la partie laitance du revêtement cimentaire du tuyau neuf et le monolithe peut permettre d'expliquer la différence de lixiviation observée entre ces deux échantillons.

Un second facteur peut intervenir et expliquer également cette différence. Il s'agit de la zone de calcite observée en surface du revêtement neuf et qui pourrait le protéger ou retarder en partie la lixiviation. Cette hypothèse permettrait ainsi de contribuer à expliquer la lixiviation lente du revêtement, et ce dès le début de l'essai, le premier renouvellement ayant lieu au bout de 15 jours, contrairement à l'échantillon monolithique qui voit sa solution de lixiviation renouvelée une première fois au bout de 24 heures. Un dernier facteur pourrait également jouer sur les quantités lixiviées. Il s'agit de la quantité de pâte cimentaire dans le revêtement qui est en partie composé de sable. Néanmoins, cette hypothèse peut être contestée car en surface du revêtement la centrifugation de ce dernier fait que la partie laitance peut être assimilée à une pâte cimentaire. L'essai ayant duré 3 mois, il est peu probable que la profondeur lixiviée ait atteint la partie mortier du revêtement. L'analyse du matériau lixivié permettra de confirmer ou infirmer cette hypothèse.

2.1.2. Analyse du revêtement de Foug lixivié à l'eau ultra pure

La Figure 145 compare le revêtement cimentaire du tuyau neuf avant (à droite) et après (à gauche) la lixiviation en laboratoire pendant 3 mois à l'eau ultra pure. On peut observer une différence significative au niveau de la laitance entre l'échantillon lixivié et l'échantillon non lixivié. Cet écart provient de la partie prélevée du revêtement. Ce dernier n'est pas homogène sur toute la circonférence du tuyau. Cinq zones sont formées au cours de la lixiviation. La Figure 146 permet de mieux visualiser ces zones dégradées. Les Figure 147 et Figure 148 présentent les analyses chimiques réalisées (pointés EDS et cartographie) sur le matériau dégradé et la Figure 149 présente l'analyse minéralogique. Les cinq zones observées sont les suivantes :

- La zone 1 correspond à la zone saine du revêtement. Elle correspond à la fin de la laitance du matériau et s'étend dans la zone mortier qui n'est pas altérée lors du test. L'analyse chimique permet de mettre en évidence que la zone n'est pas lixiviée et qu'elle a une composition quasi identique à celle de la zone A du tuyau neuf détaillée précédemment (Figure 127).

- La zone 2, d'environ 310 µm d'épaisseur, possède une densité légèrement inférieure à la zone précédente et des porosités inférieures à 20 µm sont observées. Cette perte de densité est due à la lixiviation de la zone. En effet, la composition chimique obtenue montre une légère perte de calcium (51 % de CaO pour 57 % en zone 1) et de soufre (6 % de SO_3 contre 4 % en zone 1). Une fissure est également présente, mais elle n'est pas comblée et est certainement due à la préparation de l'échantillon effectuée pour l'observation au MEB. Les diffractogrammes des zones 1 et 2 sont identiques. On retrouve dans ces zones des phases liées à la présence de sable, des carbonates de calcium (liés à la carbonatation de revêtement cimentaire) avant sa lixiviation et de l'ettringite. Cette dernière confirme, de par sa présence, que la zone 2 est peu lixiviée.
- La zone 3 (40 µm d'épaisseur) est très dense et il n'y a pas de porosité dans cette zone. Une recalcification de la zone a lieu (64 % de calcium). Ce phénomène est également bien visible sur la cartographie en Figure 148 où l'intensité du Ca est beaucoup plus marquée dans cette zone. L'analyse minéralogique montre la présence d'aragonite, de vatérite et de calcite. La présence de ces carbonates de calcium est à mettre en relation avec les quantités de calcium observées dans cette zone.
- La zone 4 mesurant 70 µm environ est peu dense et altérée. Des grains de laitier de faible granulométrie (inférieurs à 20 µm) sont visibles. L'analyse chimique de cette zone montre une lixiviation du calcium (49 % de CaO) et du soufre (2 % de SO_3). Ces pertes sont visibles sur la cartographie. Néanmoins, pour le silicium, l'aluminium et le magnésium, la différence n'est pas visible entre les zones. Les variations observées sur l'histogramme pour ces éléments sont dues à la normalisation des valeurs.
- La zone 5 (40 µm) est la plus lixiviée du matériau. Elle possède une très faible densité et une forte décalcification est observée dans cette zone (16 %). De la calcite est observée dans cette zone. Elle peut s'être formée au cours de la lixiviation du revêtement ou être un résidu de la zone de calcite initialement présente sur le revêtement non lixivié. La couche de calcite présente initialement en surface du revêtement neuf de Foug (Zone C) semble avoir été lixiviée. Des phases minérales liées à la présence de sable (muscovite, clinochlore) sont également observée.

La Figure 146 et la Figure 148 montrent la présence d'une zone très fine en surface inférieure à 5 µm. La cartographie montre un enrichissement en soufre, en silicium et en calcium par rapport à la zone 5. Il pourrait y avoir en surface une précipitation de phases, néanmoins, l'analyse minéralogique réalisée n'a pas permis d'identifier de phasesb cristallisées riches en soufre.

La profondeur totale dégradée est d'environ 460 µm.

L'analyse minéralogique de la zone 1, présentée en Figure 149, n'a pas permis de détecter de portlandite. Afin d'expliquer cette absence, plusieurs hypothèses peuvent être faites :

- La majorité de la portlandite a été consommée au cours de l'hydratation du laitier et les quantités restantes sont trop faibles pour être observées,
- La zonation effectuée à l'aide des analyses précédentes est biaisée et la zone 2 est plus grande qu'observée avec l'imagerie MEB,
- Le revêtement cimentaire peut posséder une épaisseur différente suivant la partie du tuyau analysée. Il est possible que l'analyse DRX ait été effectuée sur une zone d'épaisseur différente où la taille des fronts de lixiviation est différente. Il est dans ce cas difficile de d'atteindre la zone voulue avec précision.

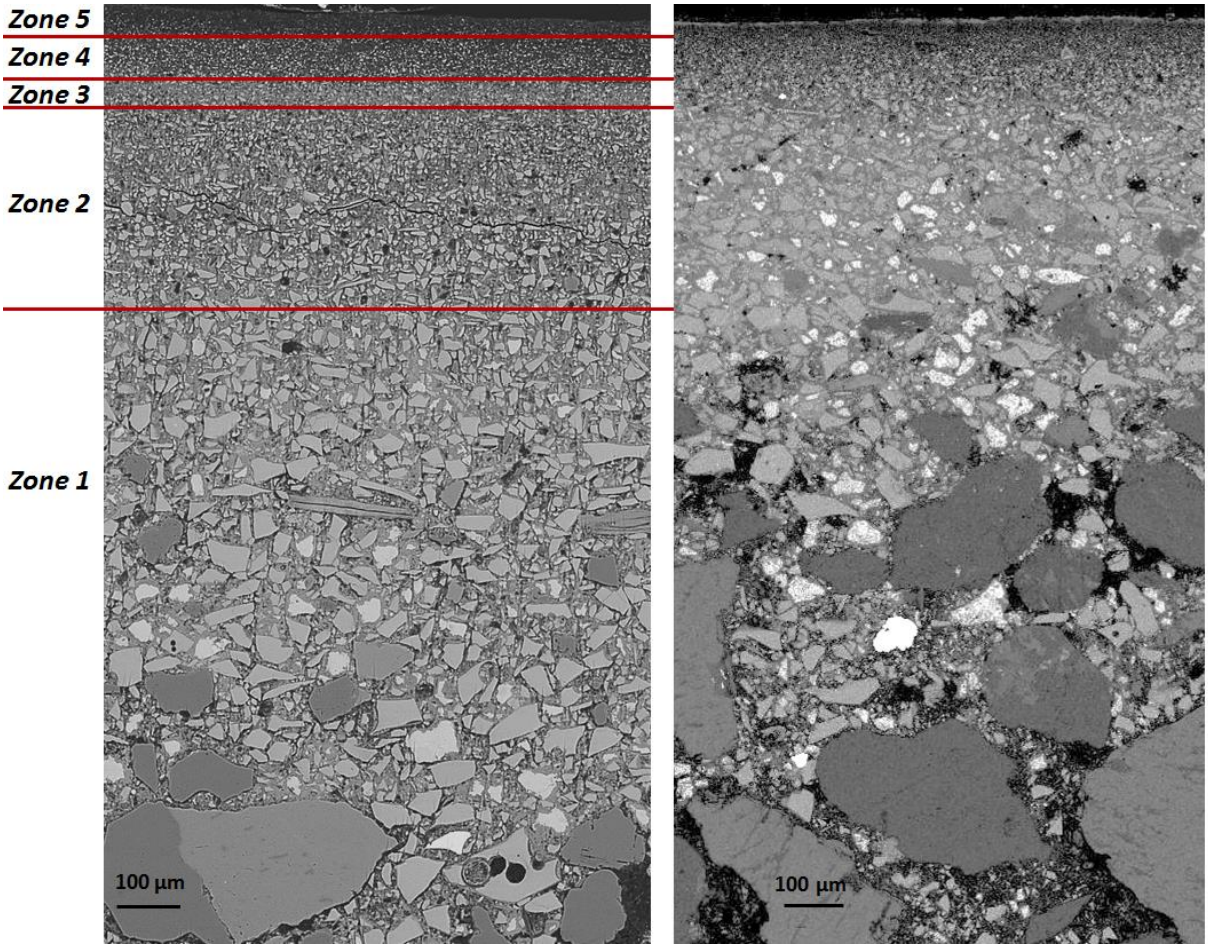


Figure 145 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire du tuyau neuf non lixivié (à droite) et lixivié pendant 3 mois à l'eau ultra pure (à gauche)

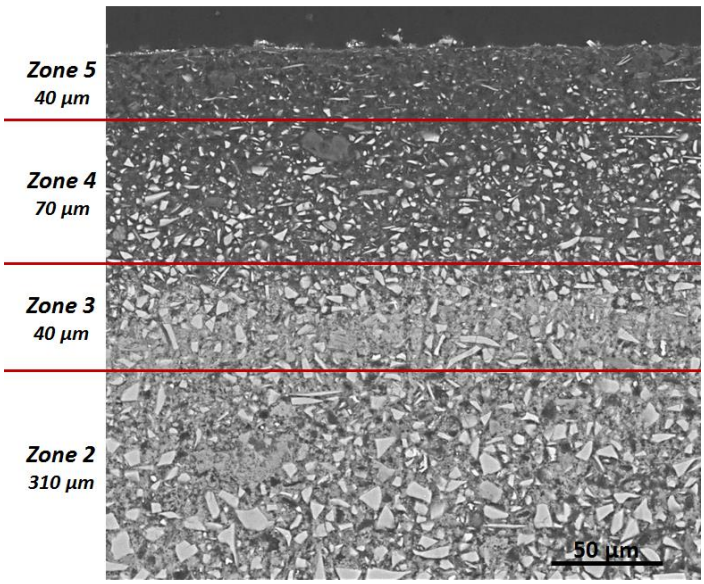


Figure 146 : Images MEB en mode rétrodiffusé d'une section droite et polie des zones lixiviées du revêtement cimentaire du tuyau neuf lixivié pendant 3 mois à l'eau ultra pure

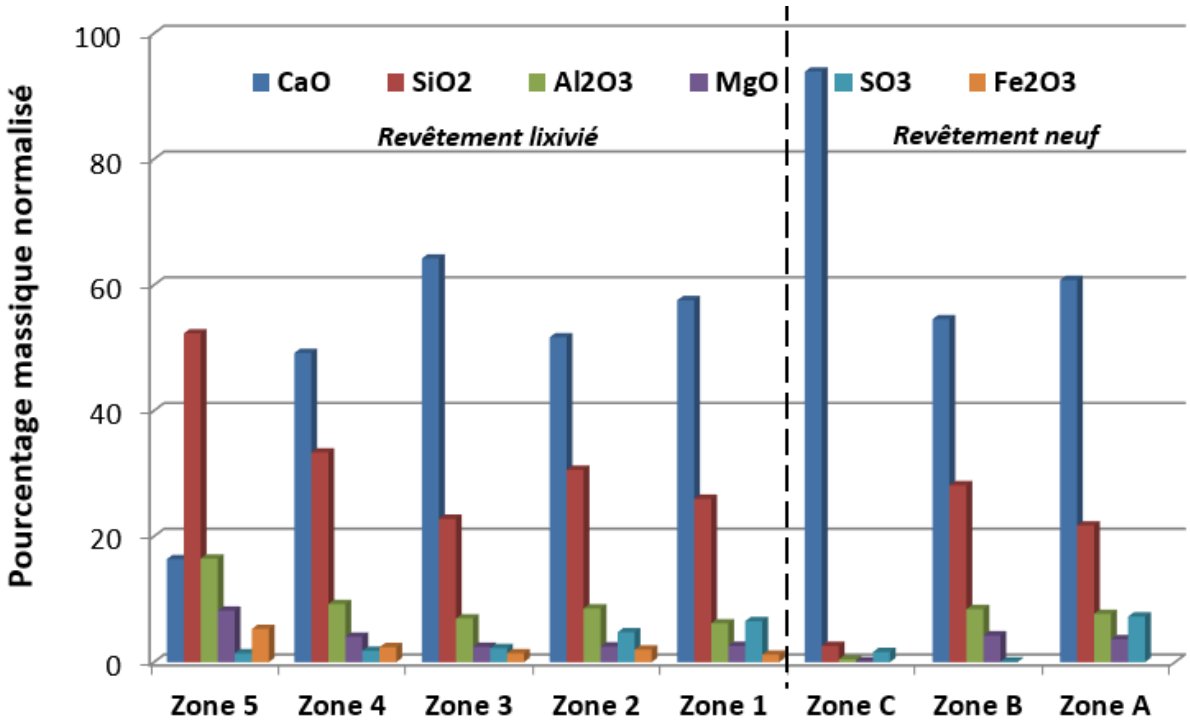


Figure 147 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones lixiviées du tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure pendant 3 mois, telles qu'identifiées sur la Figure 145 (Zone 1 à 5, à gauche) et du tuyau neuf non lixivié (Zone A à C, à droite)

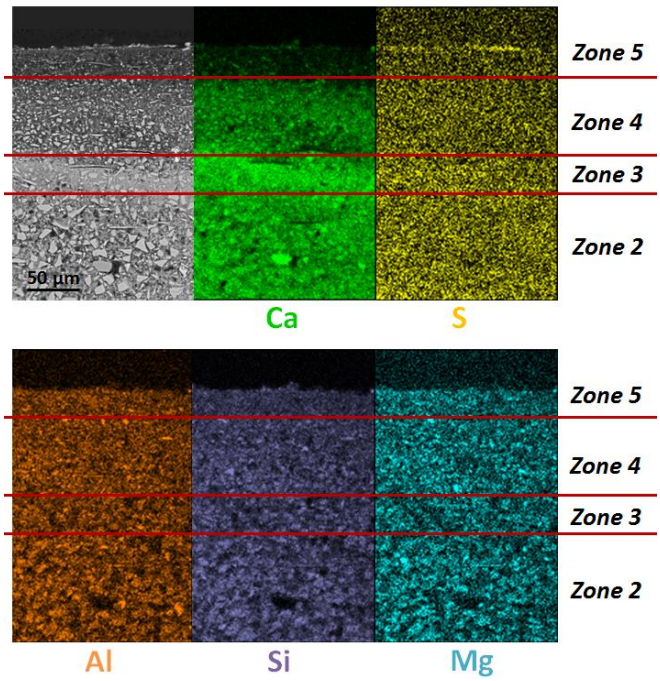


Figure 148 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Al, Si et Mg obtenues pour le tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure pendant 3 mois

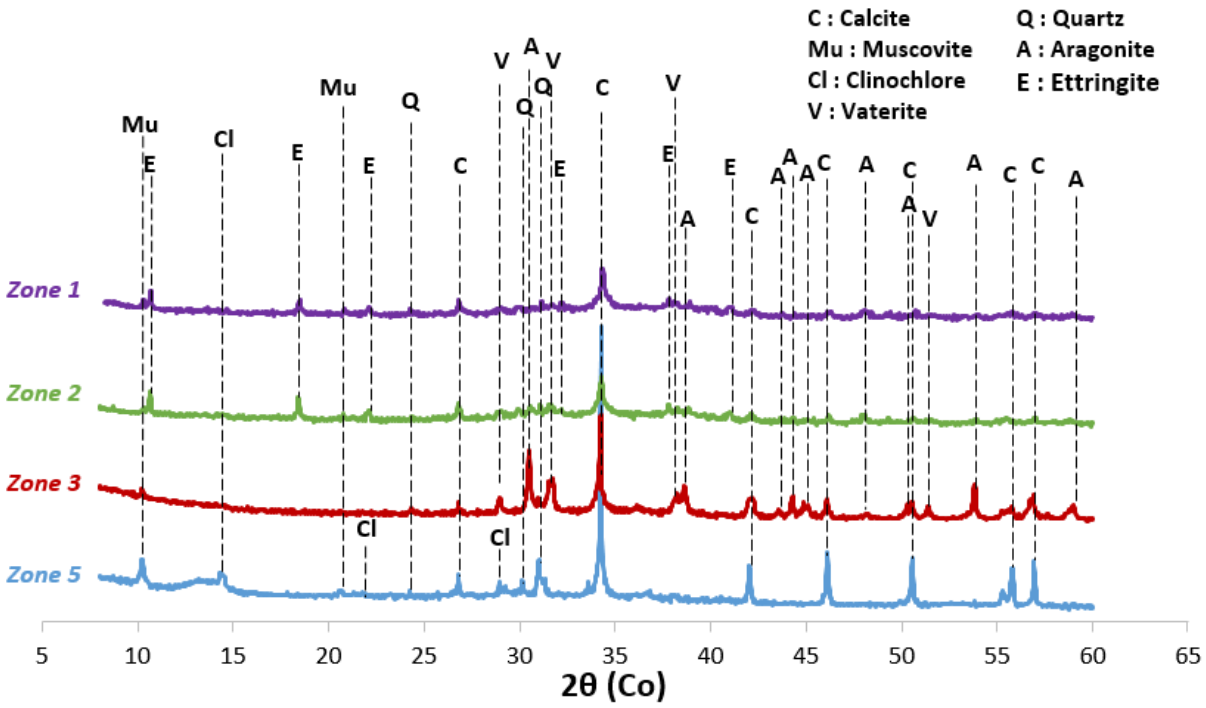


Figure 149 : Analyse minéralogique du revêtement cimentaire du tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure

L'ensemble de ces analyses permet d'avoir une vision assez précise de la dégradation du revêtement cimentaire. Avant d'être lixivié en laboratoire, ce revêtement possédait trois zones distinctes : la zone

A, avec une composition de pâte saine contenant de l'ettringite et de la portlandite, la zone B, légèrement décalcifiée ne possédant pas de portlandite et enfin, en surface, une fine couche de calcite (zone C). Après lixiviation, les zones dégradées sont décalcifiées et une dissolution des hydrates (ettringite et portlandite) est observée. Une précipitation de calcite est également obtenue dans une zone dégradée et interne du revêtement. Ainsi, bien que l'échantillon soit de nature différente de l'échantillon monolithique (présence de sable et mise en œuvre du revêtement), un comportement à la lixiviation similaire est observé aussi bien pour la lixiviation des éléments en solution que pour l'altération du matériau cimentaire. Cet essai montre que la pâte cimentaire peut être assimilée aux zones supérieures du revêtement centrifugé.

2.2. Lixiviation du tuyau neuf de Foug à l'eau minéralisée

En parallèle à la lixiviation à l'eau ultra pure, un essai de lixiviation a été mené avec de l'eau minéralisée. Il a duré 3 mois et le pH de lixiviation a été maintenu à 7.

2.2.1. Analyse des lixiviats

La Figure 150 présente les résultats obtenus lors de l'analyse des lixiviats récupérés au cours de l'essai réalisé à l'eau minéralisée. Ils sont comparés aux concentrations cumulées obtenues lors de la lixiviation de l'échantillon monolithique à l'eau minéralisée. Du calcium, silicium, magnésium, sodium et potassium étant présents initialement dans la solution de lixiviation, les concentrations obtenues ont été corrigées de manière à observer seulement les éléments lixiviés par la matrice cimentaire. Il n'y a pas d'aluminium dans l'eau minéralisée utilisée. La quantité d'acide nitrique ajoutée en fonction de la racine carrée du temps est disponible en Annexe 10 (Figure 10.2).

Comme pour l'eau ultra pure, un retard de lixiviation est observé pour cet échantillon par rapport à l'échantillon monolithique et le premier renouvellement a lieu au bout de 11 jours (contre 1 jour pour l'échantillon monolithique).

Les concentrations cumulées du calcium, du silicium et de l'aluminium présentent une rupture de pente au 5ème renouvellement. Deux droites de pentes différentes sont observées, la seconde pente étant plus faible que la première. Ce comportement suggèrerait que la lixiviation de ces éléments est régie par un mécanisme de diffusion possédant deux cinétiques différentes. Le calcium est 1,5 fois plus lixivié pour l'échantillon monolithique que pour le revêtement neuf. Pour le silicium, le comportement est différent de l'échantillon monolithique puisqu'une interaction était obtenue entre l'eau minéralisée et la pâte cimentaire monolithique. Ce phénomène n'est pas observé pour le revêtement.

Pour l'aluminium, les concentrations finales obtenues pour le revêtement et le monolithe sont très proches. Elles sont respectivement de 0,0014 mg/cm² et de 0,0020 mg/cm². Les concentrations cumulées finales sont récapitulées dans le Tableau 54.

Pour le magnésium, les concentrations cumulées corrigées obtenues sont négatives comme pour l'échantillon monolithique. Deux droites de pentes différentes sont également observées. Il y aurait donc pour cet élément une interaction entre le revêtement cimentaire et l'eau minéralisée. La seconde pente étant plus douce que la première en valeur absolue, on peut penser que l'interaction est moins forte en deuxième partie de l'essai.

Pour le sodium et le potassium, l'allure des courbes obtenues est très proche de celle de l'échantillon monolithique, avec une lixiviation de ces éléments plus importante au début qu'à la fin de l'essai. Il y a néanmoins deux fois moins de potassium lixivié dans le cas du revêtement cimentaire alors que la quantité de sodium lixivié est supérieure pour le revêtement.

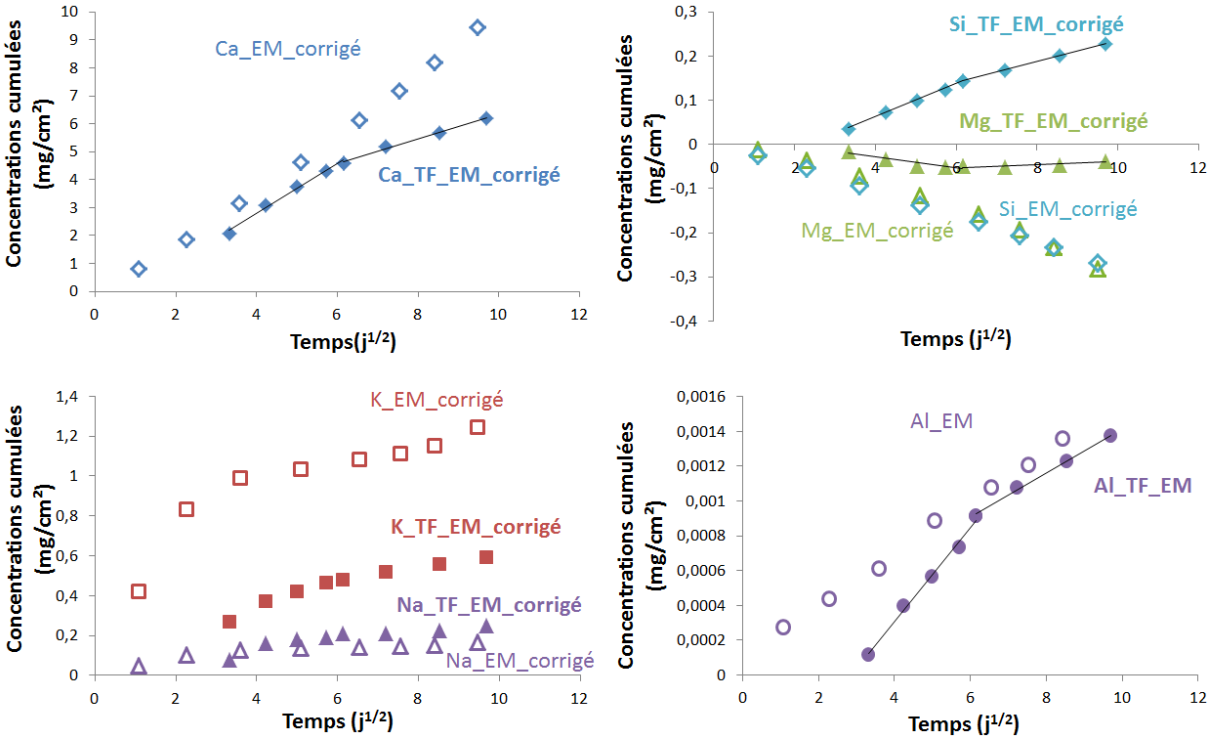


Figure 150 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau minéralisée en fonction de la racine carrée du temps lors des essais réalisés sur le revêtement du tuyau neuf (formes pleines) et sur l'échantillon monolithique pendant 3 mois (formes vides)

Tableau 54 : Concentrations cumulées corrigées obtenues après 3 mois de lixiviation à l'eau minéralisée pour l'échantillon monolithique et le revêtement du tuyau neuf, si la concentration corrigée est négative une interaction a eu lieu entre le matériau cimentaire et l'eau minéralisée

	Ca	Si	Mg	Al	K	Na
Echantillon monolithique (mg/cm²)	9,459	- 0,267	- 0,280	0,0020	1,245	0,169
Tuyau neuf (mg/cm²)	6,216	0,228	- 0,036	0,0014	0,594	0,250

2.2.2. Analyse du revêtement de Foug lixivié à l'eau minéralisée

Une image MEB en mode électrons rétrodiffusés du revêtement cimentaire de Foug lixivié à l'eau minéralisée est présentée en Figure 151. Elle se concentre sur la partie laitance du revêtement et s'arrête au début de la partie mortier. Six zones sont identifiées dans le revêtement cimentaire. Elles ont été analysées chimiquement à l'aide de pointés et de cartographie EDS et minéralogiquement par DRX. Ces résultats sont présentés, respectivement, en Figure 152, en Figure 153 et en Figure 154 et sont détaillés ci-dessous :

- La zone 1 est la zone saine du matériau et s'étend jusqu'à la surface en contact avec le tuyau en fonte. Sa composition chimique (58 % de CaO, 25 % de SiO_2, 6 % d'Al_2O_3, 2 % de MgO et 7 % de SO_3) semble confirmer que cette zone n'est pas altérée lors de l'essai. De l'ettringite, de la calcite et du C_4AF sont observés. De la muscovite, du clinochlore et du quartz, présents dans le sable, sont également identifiés.
- La zone 2, d'environ 460 µm d'épaisseur, possède une densité proche de la zone 1. Néanmoins, de nombreux pores mesurant environ 20 µm de diamètre sont observées dans cette zone. La Figure 152 montre une légère lixiviation du calcium et du soufre dans cette zone (54 % de CaO et 5 % de SO_3). Il n'y a pas de différences minéralogiques entre les zones 1 et 2.
- En zone 3, une densification du matériau est observée par rapport aux zones précédentes. L'analyse chimique par pointés EDS ainsi que la cartographie montrent une recalcification importante de la zone avec un pourcentage massique de CaO atteignant 69 %. Cette zone mesure environ 50 µm d'épaisseur. Une fissure, provenant certainement de la préparation du matériau, est observée dans cette zone. Comme pour le revêtement lixivié à l'eau ultra pure, cette zone, très riche en calcium, est composée de carbonates de calcium (aragonite, vatérite, calcite).
- De la zone 4 à la zone 6, le matériau est beaucoup moins dense et quelques pores sont visibles. Jusqu'à la surface, trois zones ont pu être différenciées notamment grâce à l'analyse chimique. Cette dernière met en évidence une lixiviation progressive du calcium passant de 34 % de CaO en zone 4 à 9 % en zone 6. Le soufre est également lixivié (2 % de SO_3 zone 4 contre 1 % en

zone 6). Les pourcentages étant normalisés, la baisse en CaO et SO_3 entraîne une augmentation en SiO_2, Al_2O_3 et MgO sur la Figure 152. Néanmoins, la cartographie réalisée montre une légère lixiviation de ces éléments notamment en zone 6. Différentes épaisseurs ont été mesurées pour ces zones : la zone 4 possède une épaisseur de 100 µm, la zone 5 de 60 µm et la zone 6 d'environ 30 µm. Les phases observées pour ces trois zones sont identiques avec du C_4AF, des phases minérales du sable (muscovite, clinochlore, quartz) et de la magnésite ($MgCO_3$). De la calcite est également présente en zone 3.

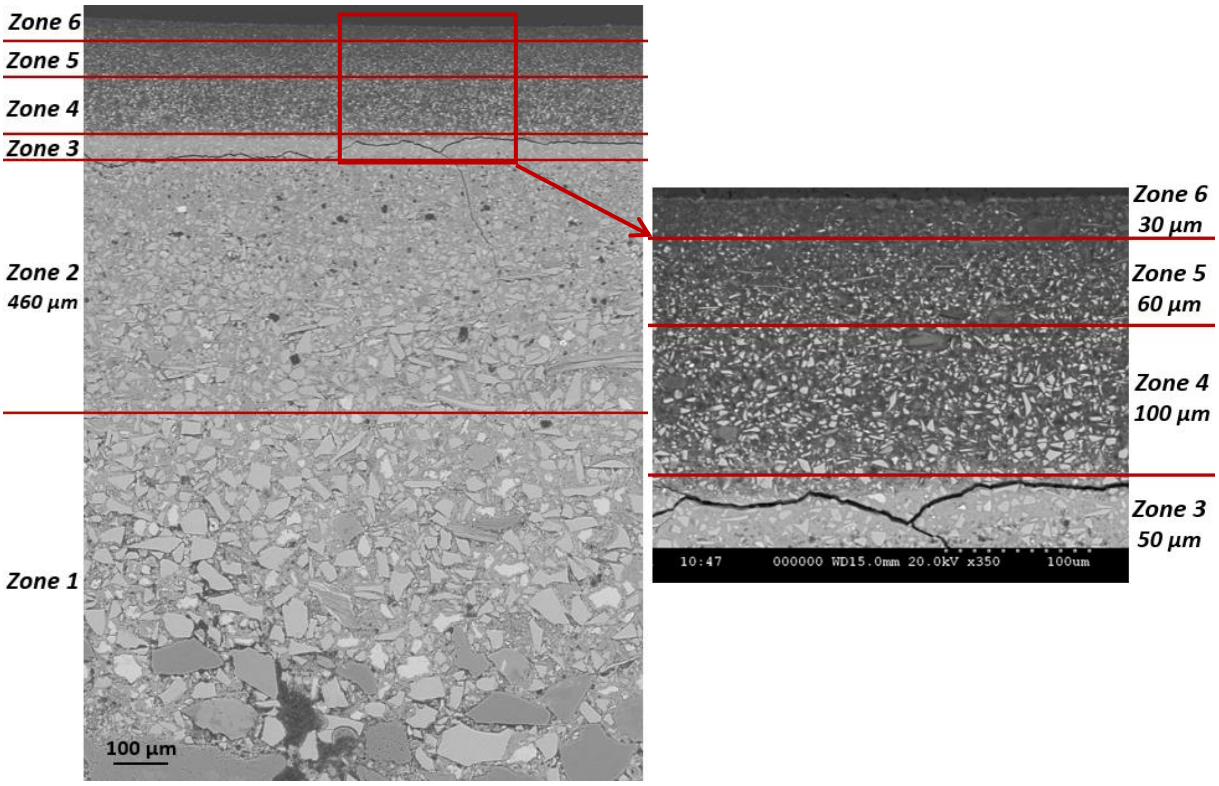


Figure 151 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une section droite et polie du revêtement cimentaire du tuyau neuf lixivié pendant 3 mois à l'eau minéralisée

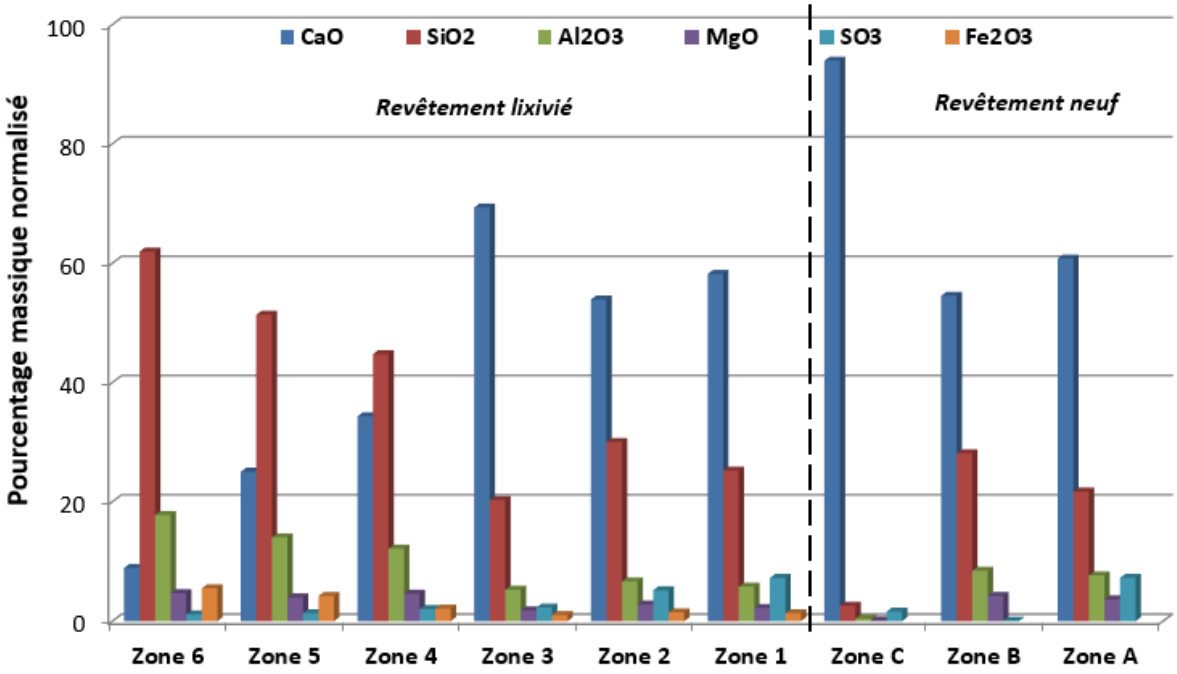


Figure 152 : Compositions chimiques en oxydes obtenues par EDS des différentes zones lixiviées du tuyau neuf lixivié à l'eau minéralisée pendant 3 mois, telles qu'identifiées sur la Figure 151 (Zone 1 à 6, à gauche) et du tuyau neuf non lixivié (Zone A à C, à droite)

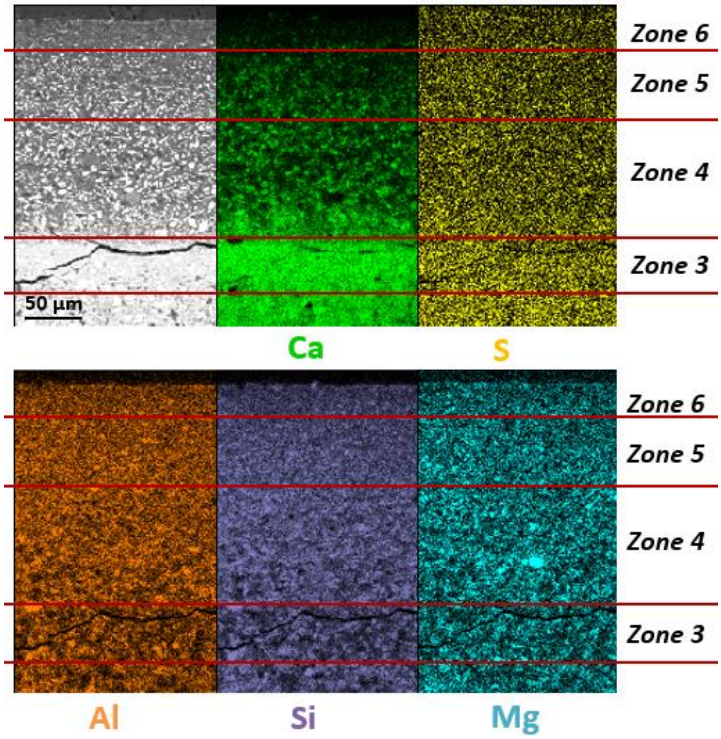


Figure 153 : Cartographies EDS des éléments Ca, S, Al, Si et Mg obtenues pour le tuyau neuf lixivié à l'eau minéralisée pendant 3 mois

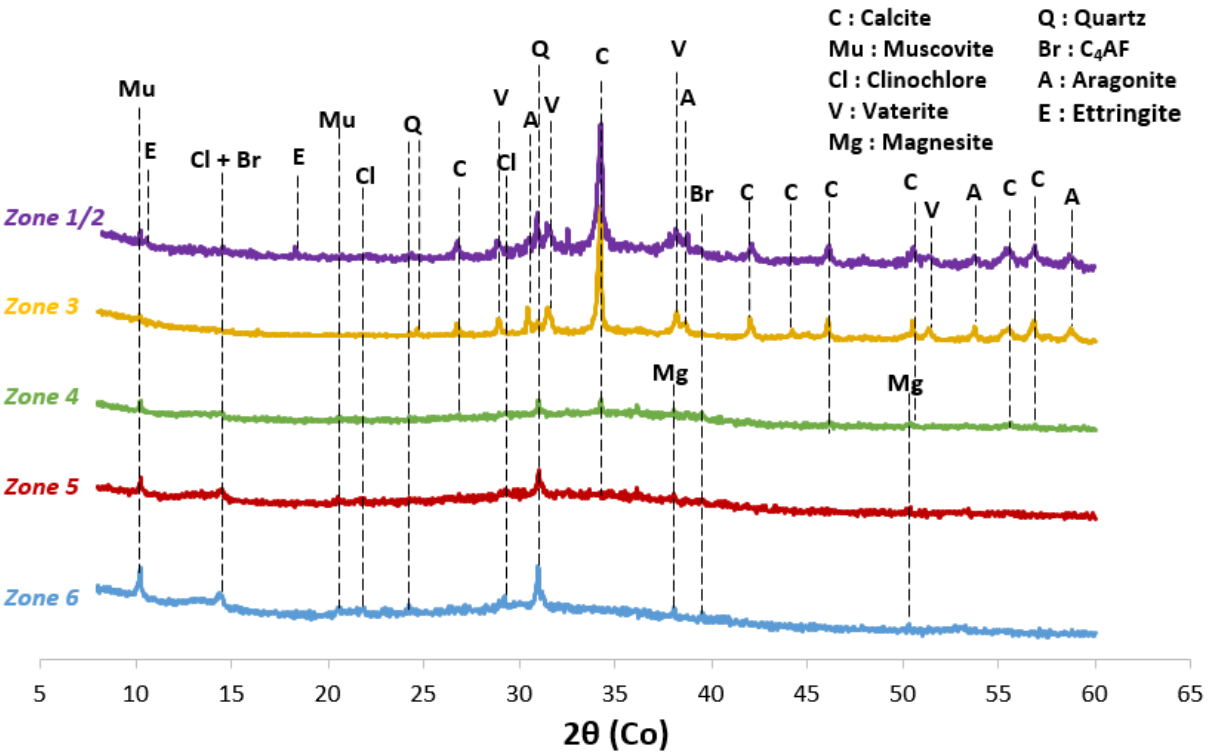


Figure 154 : Analyse minéralogique du revêtement cimentaire du tuyau neuf lixivié à l'eau minéralisée

La concentration cumulée corrigée du magnésium en solution (Figure 150) suggère une fixation du magnésium dans la matrice cimentaire et, sur la Figure 153, un grain particulièrement riche en magnésium est observé en zone 4. Ce phénomène est similaire à celui observé lors de la lixiviation de l'échantillon monolithique à l'eau minéralisée ou avec une solution de $MgCl_2$.

Ainsi, des zones riches en magnésium ont pu être observées principalement dans les zones lixiviées 4 à 6 et dans la zone 2. La composition moyenne de ces zones est détaillée dans le Tableau 55. Trois gammes de compositions différentes ont été observées. Contrairement à l'échantillon monolithique, différentes compositions sont identifiées suivant la zone lixiviée. Ainsi, la composition 1 est observée en zones 2, 3 et 4, la composition 2 en zone 6 et la composition 3 en zone 4. Les compositions 2 et 3 sont fortement décalcifiées. Il est difficile de déterminer la nature de ces phases magnésiennes néo-formées. Néanmoins, la composition 2 est majoritairement constituée de magnésium (82 % de MgO) et de la magnésite ($MgCO_3$) a été identifiée lors des analyses DRX [61], [180]. De la brucite a pu être identifiée lors d'attaques par des solutions de sulfate de magnésium. Mais cette phase n'a pas été identifiée dans le cas des expériences présentées ici [152], [160], [173]. La magnésite a été également identifiée par DRX dans les zones dégradées 5 et 6. On pourrait supposer que des zones de composition 2 sont également présentes en zone 5 et 6 mais que les analyses chimiques réalisées à l'EDS n'ont pas permis de les observer.

La composition 3 possède un rapport molaire Mg/Si = 0,6 et Ca/Si = 0,1. Dans la littérature, les M-S-H de synthèse ont des rapports Mg/Si allant de 0,6-0,7 à 1,5. Le rapport obtenu expérimentalement pourrait ainsi correspondre à la composition de M-S-H [93], [157], [158]. La composition 1 est trop riche en calcium et trop faible en silicium pour correspondre à des M-S-H. Elle ne peut, à ce stade, pas être attribuée à des phases précises.

Tableau 55 : Pourcentages massiques normalisés obtenus pour l'analyse des zones riches en magnésium observées dans les zones 2, 3, 4 et 6 du matériau dégradé (moyenne réalisée sur 6 pointés EDS)

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**MgO**	**SO_3**	**Fe_2O_3**	**Zone**
Composition 1 (%mass)	52,22 ± 2,31	6,83 ± 2,64	1,78 ± 0,70	37,05 ± 7,40	1,04 ± 0,67	1,08 ± 0,39	2 ,3 ,4
Composition 2 (%mass)	4,44 ± 2,63	7,66 ± 4,16	2,17 ± 1,08	82,03 ± 5,26	0,27 ± 0,12	3,43 ± 0,54	4
Composition 3 (%mass)	5,62 ± 0,94	48,20 ± 1,51	21,97 ± 1,51	21,12 ± 1,80	1,69 ± 0,37	1,40 ± 0, 33	6

Les essais réalisés sur le tuyau neuf de Foug montrent un comportement à la lixiviation proche pour l'eau ultra pure et l'eau minéralisée. Le Tableau 56 compare les concentrations cumulées obtenues après 3 mois d'essai pour la lixiviation du tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée. Les concentrations sont très proches pour les deux solutions de lixiviation utilisées. Il n'y a pas, comme pour l'échantillon monolothique, une lixiviation beaucoup plus importante avec l'eau ultra pure. Ici, la concentration cumulée en calcium lixivié, obtenue à la fin de l'essai, est plus élevée pour l'eau minéralisée que pour l'eau ultra pure. Cependant, cette tendance ne se retrouve pas pour les autres éléments. Ainsi, la lixiviation de l'aluminium est plus faible dans le cas de l'eau minéralisée. Cet écart peut provenir du nombre de renouvellements. En effet, huit renouvellements ont été effectués pour le test réalisé à l'eau minéralisée contre 6 renouvellements pour le test réalisé à l'eau ultra pure. Il peut également provenir de l'échantillon de revêtement prélevé : l'épaisseur de calcite présente initialement est variable suivant les échantillons du revêtement prélevé entraînant vraisemblablement une variabilité dans la lixiviation des éléments cimentaires.

Tableau 56 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues après 3 mois d'essai pour la lixiviation du tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, si la concentration corrigée est négative une interaction a eu lieu entre le matériau cimentaire et cet élément de l'eau minéralisée

Tuyau neuf (mg/cm²)	**Ca**	**Si**	**Mg**	**Al**	**K**	**Na**
Eau ultra pure	5,663	0,467	0,047	0,0021	0,725	0,233
Eau minéralisée	6,216	0,228	- 0,036	0,0014	0,594	0,250

Ces résultats sont cohérents avec l'analyse des matériaux dégradés puisque l'échantillon altéré à l'eau ultra pure montre une épaisseur dégradée de 460 µm contre 600 µm pour le test à l'eau minéralisée. Néanmoins, un comportement similaire à la lixiviation est observé pour les deux essais avec : une lixiviation progressive de la matrice cimentaire et une précipitation en profondeur dans la laitance de calcite. Pour la lixiviation à l'eau minéralisée, des zones riches en magnésium sont observées dans les zones lixiviées du revêtement.

3. Discussion

3.1. Revêtements cimentaires

L'étude des revêtements de tuyau a permis d'appuyer l'utilisation de la pâte cimentaire et non du mortier pour les essais de lixiviation menés en laboratoire. En effet, la partie laitance est uniquement composée de pâte cimentaire et peut être assimilée à l'échantillon monolithique utilisé. L'analyse des différents revêtements a montré que la partie mortier n'est pas dégradée après deux ans d'utilisation du tuyau (tuyau de Préaux).

L'étude des différents revêtements cimentaires dégradés a montré plusieurs profils de dégradation. Elle a néanmoins mis en avant un comportement à la lixiviation commun pour plusieurs revêtements, à savoir : la lixiviation progressive de calcium et de soufre sur une certaine épaisseur associée parfois à la reprécipitation de carbonates de calcium dans une zone en profondeur du revêtement cimentaire.

Plusieurs facteurs influencent la lixiviation du revêtement cimentaire :

- la composition de l'eau circulant dans le tuyau qui dépend du lieu de mise en service du tuyau. L'eau de lixiviation peut ainsi être plus ou moins agressive, la dureté peut également varier et favoriser la précipitation de phases carbonatées,
- Le débit de circulation d'eau et les temps de stagnation (canalisation principale, branchement, villes, zones estivales…),
- le traitement du tuyau une fois ce dernier mis dans le réseau conformément au fascicule 71. Ce document est relatif à la fourniture et à la pose de conduite d'adduction et de distribution d'eau. Le revêtement interne du tuyau est lavé à l'eau, désinfecté à l'aide de chlore puis rincé,
- Son historique (temps de stockage avant mise en service, lot de production) …

L'état du tuyau résulte donc d'un ensemble de facteurs, certains identifiés ci-dessus, dont les occurrences ne sont pas quantifiables, et il est, à notre échelle, impossible de privilégier un facteur par rapport à un autre.

L'eau de lixiviation semble être un des points le plus impactant pour la lixiviation du revêtement. Le tuyau de Préaux possède une zonation complexe avec des zones altérées en surface qui sont très riches en calcium. Néanmoins, il n'est que peu altéré puisque sa profondeur dégradée est d'environ 200 µm. Ainsi la formation de ces zones riches en calcite proches de la surface (zone B à D) semble constituer une couche protectrice favorable à la durabilité du matériau cimentaire [181].

Pour le tuyau de Nantes âgés de 35 ans, malgré un âge avancé du revêtement, la partie laitance est toujours présente bien que fortement lixiviée. Les analyses minéralogiques ont montré une lixiviation des phases cimentaires cristallisées avec une précipitation de calcite à 500 µm de profondeur, les zones entre la surface et la zone de calcite étant fortement décalcifiées. Il a pu y avoir une perte de masse au cours des années mais la taille des grains de laitier en surface ainsi que l'épaisseur de la partie laitance laissent penser que la perte serait minime. Ainsi, des grains de laitier sont toujours présents dans la zone D située à 10 µm de la surface et la partie laitance a une épaisseur totale d'environ 1 mm.

3.2. Lixiviation des revêtements

Suite à l'analyse des revêtements cimentaires, le tuyau neuf de Foug a été lixivié à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée.

Le Tableau 57 compare les concentrations cumulées obtenues pour les essais de lixiviation semi-dynamique réalisés à l'eau ultra pure pendant 3 mois sur l'échantillon monolithique et le tuyau neuf de Foug. On observe ainsi que la lixiviation des éléments est plus faible pour le revêtement cimentaire que pour l'échantillon monolithique. Il y a deux fois moins de calcium lixivié et 10 fois moins d'aluminium lixivié pour le revêtement de Foug que pour l'échantillon monolithique.

Cette différence de concentration obtenue lors des essais de lixiviation est due à la microstructure du tuyau. La centrifugation crée dans la partie laitance, directement en contact avec l'eau, une pâte cimentaire dont la microstructure est plus fine et permet de limiter les échanges avec l'eau, la porosité ayant un impact direct sur la durabilité du matériau [28]. L'influence de ce procédé est visible sur la résistance à la lixiviation, conduisant à des concentrations en ions cimentaires lixiviés très faibles pour le calcium et pour l'aluminium. Ainsi, dans chaque lixiviat obtenu lors de la lixiviation du tuyau neuf à l'eau ultra pure, la concentration en aluminium était inférieure à 50 µg/L, soit pour notre échantillon des concentrations inférieures à 5 µg/cm² pour chaque renouvellement.

Un seul revêtement neuf a été analysé au cours de cette étude. Il aurait été intéressant d'analyser un revêtement provenant d'un autre tuyau neuf, afin de vérifier la répétabilité de ces résultats, mais

également pour observer l'influence de la zone riche en calcite en surface du revêtement qui peut également avoir un impact sur la lixiviation du matériau. La formation de la zone de calcite dépend de

Tableau 57 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues pour les essais de lixiviation semi-dynamique réalisés à l'eau ultra pure pendant 3 mois sur l'échantillon monolithique et le tuyau neuf de Foug

	Ca	**Si**	**Mg**	**Al**	**K**	**Na**
Echantillon monolithique (mg/cm²)	11,746	0,639	0,133	0,022	1,354	0,231
Tuyau neuf (mg/cm²)	5,663	0,467	0,047	0,0021	0,725	0,233

Le Tableau 58 compare les concentrations cumulées obtenues pour les essais de lixiviation semi-dynamiques réalisés à l'eau minéralisée pendant 3 mois sur l'échantillon monolithique et le tuyau neuf de Foug. La même tendance est observée pour le calcium, le potassium et pour l'aluminium avec une lixiviation moins importante de ces deux éléments en passant de l'échantillon monolithique au revêtement neuf. Il est plus difficile de mettre en évidence une tendance pour le silicium puisque cet élément interagit avec l'échantillon cimentaire monolithique. Pour le magnésium, une interaction est observée dans le cas de la lixiviation de l'échantillon monolithique et du tuyau neuf.

Tableau 58 : Comparaison des concentrations cumulées obtenues pour les essais de lixiviation semi-dynamiques réalisés à l'eau minéralisée pendant 3 mois sur l'échantillon monolithique et le tuyau neuf de Foug, si la concentration corrigée est négative une interaction a eu lieu entre le matériau cimentaire et l'eau minéralisée

	Ca	**Si**	**Mg**	**Al**	**K**	**Na**
Echantillon monolithique (mg/cm²)	9,459	- 0,267	- 0,280	0,0020	1,245	0,169
Tuyau neuf (mg/cm²)	6,216	0,228	-0,036	0,0014	0,594	0,250

Comme l'ont montré le Tableau 57 et le Tableau 58, quand on compare les résultats de lixiviation pour un même revêtement lixivié à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, la tendance n'est pas la même pour tous les éléments analysés. Ainsi, il y a plus de calcium lixivié pour le revêtement neuf lixivié à l'eau minéralisée qu'à l'eau ultra pure mais le résultat inverse est observé pour le silicium ainsi que pour l'aluminium lixivié.

Ces résultats obtenus suite aux essais de lixiviation à l'eau minéralisée ou à l'eau ultra pure montrent de très bons résultats concernant la lixiviation de l'aluminium. Deux facteurs semblent influer

favorablement sur les concentrations lixiviées : la microstructure du matériau et la solution de lixiviation.

3.3. Mécanisme d'altération

L'analyse des revêtements cimentaires et l'étude de leur lixiviation permettent de proposer un mécanisme d'altération à l'eau ultra pure.

La Figure 155 schématise le mécanisme d'altération proposé lors de la lixiviation à l'eau ultra pure du revêtement en se basant sur l'état initial du tuyau neuf de Foug. Ce dernier est composé d'une zone saine contenant les hydrates cimentaires d'une matrice de CEM III : portlandite (CH), de l'ettringite (AFt), des C-(A)-S-H, des AFm, et de la calcite (CC). Ce revêtement possède également couche de calcite en surface.

- L'altération du matériau cimentaire est une conséquence des échanges avec l'extérieur. La couche initiale de calcite ralentit la cinétique de diffusion et les échanges. Dans l'eau de lixiviation, la calcite est instable et dissoute progressivement. Après trois mois de lixiviation, la couche de calcite n'est plus observée en surface du matériau.
- En parallèle à ces phénomènes, la lixiviation de la portlandite est observée. Suite à cela, la lixiviation des AFm et de l'ettringite et la décalcification progressive des C-(A)-S-H est supposée. Cette lixiviation progressive est symbolisée par la flèche pointillée sur le schéma. Les analyses minéralogiques permettent d'observer la présence de portlandite et d'ettringite en zone 1 du revêtement neuf lixivié à l'eau ultra pure (zone saine) et la présence d'ettringite en zone 2. Les mécanismes de lixiviation proposés dans la littérature et les simulations réalisées sur la lixiviation des échantillons permettent de positionner le comportement des C-S-H et des AFm par rapport aux données expérimentales. Après la lixiviation de la portlandite, la dissolution des AFm et de l'ettringite se produit, avec en parallèle, une décalcification progressive des C-(A)-S-H de la zone saine aux zones dégradées [64], [96], [106].
- La dissolution de ces hydrates entraîne la précipitation de calcite secondaire grâce à l'apport de calcium (suite à la dissolution des AFm et de l'ettringite) et grâce à l'apport de CO_3^{2-} par la solution de lixiviation et par la dissolution de la calcite présente dans les zones internes du matériau (l'analyse minéralogique a montré la présence de calcite dans les zones saines) [64]. Cette hypothèse se base sur les analyses minéralogiques et chimiques du revêtement cimentaire neuf lixivié à l'eau ultra pure ont montré la présence d'une couche de carbonate de calcium une fois que l'ettringite et la portlandite sont lixiviées.
- Suite à la formation de cette zone, une lixiviation partielle ou totale des carbonates formés peut être proposée. Les analyses effectuées sur les revêtements lixiviés ont montré que pour

le tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure, de la calcite est observée dans les zones en surface du matériau. On peut supposer que, pour les revêtements les plus dégradés, la lixiviation est assez avancée pour que la calcite soit lixiviée en totalité. Dans cette zone dégradée, les C-(A)-S-H sont fortement décalcifiés : plus la surface est proche plus le rapport C/S est faible jusqu'à atteindre un gel de silice ou silico-alumineux (SH) pour les revêtements les plus dégradés [35], [107].

- La dernière étape du mécanisme proposé consiste en une avancée du front de lixiviation en profondeur du revêtement cimentaire. Pour les revêtements les plus dégradés la zone mortier du revêtement est atteinte.

Du gypse a été analysé pour le revêtement de Préaux en profondeur dans la zone dégradée juste après la zone saine lors de l'altération du revêtement en conditions réelles. On suppose que cette phase a précipité suite à l'apport de calcium et de sulfates par la dissolution des phases AFm, ettringite et par l'eau potable circulant dans les canalisations. Ce phénomène de précipitation de gypse n'a pas été observé lors de la lixiviation semi-dynamique des revêtements. D'autres phénomènes de reprécipitation secondaire de phases ont pu se produire dans le revêtement au cours du temps comme par exemple la précipitation secondaire d'ettringite avant sa lixiviation [64], [96] mais les analyses réalisées sur le matériau n'ont pas permis de l'observer.

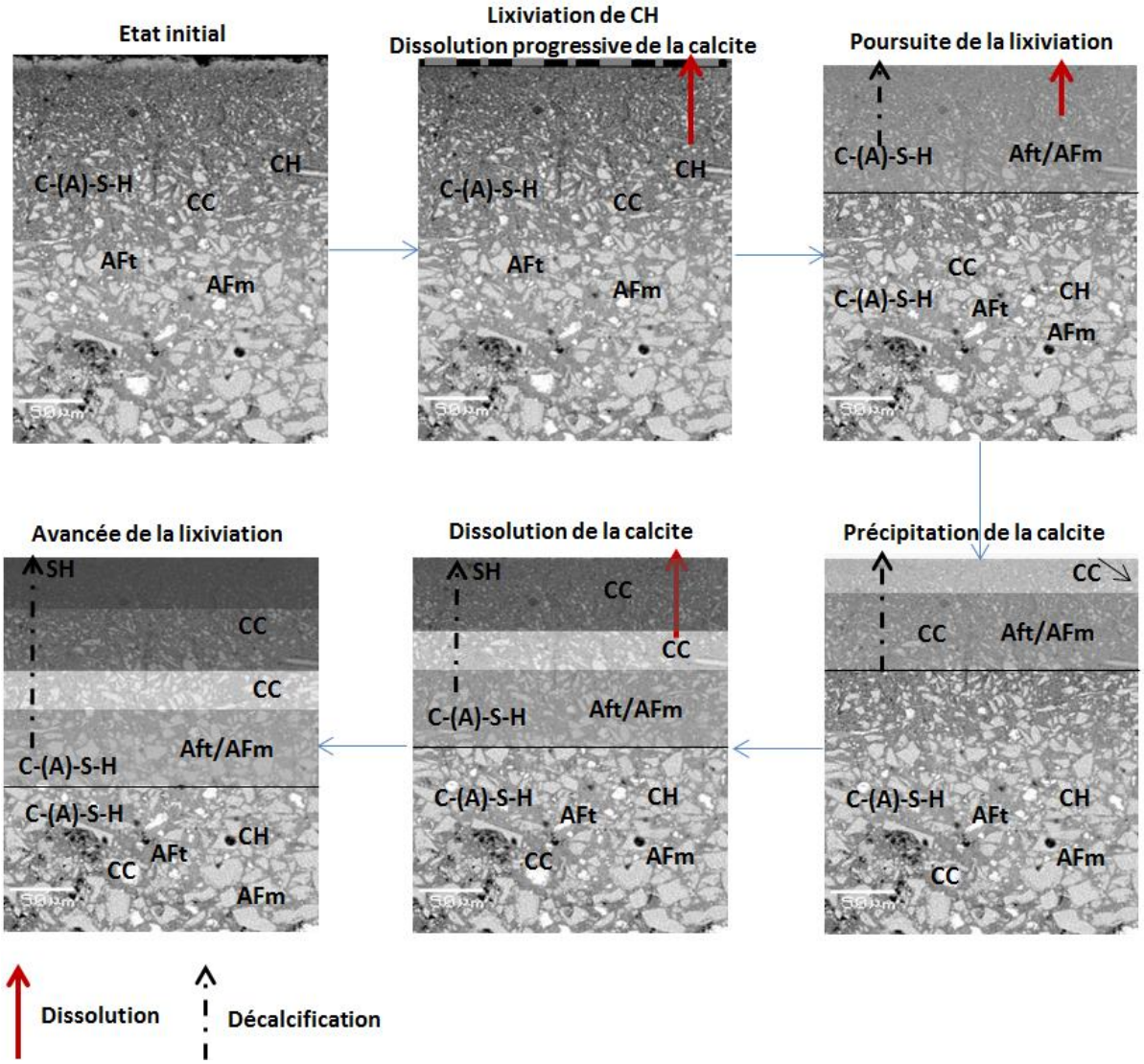


Figure 155 : Schéma du mécanisme d'altération à l'eau ultra pure

De phases riches en magnésium ont pu être observées pour le tuyau de Préaux initialement analysés ainsi que pour le revêtement du tuyau neuf lixivié à l'eau minéralisée en laboratoire. Ce phénomène a déjà été observé dans le chapitre V lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III monolithique à l'eau minéralisée ou par une solution de $MgCl_2$. Ces zones riches en magnésium ont pu être observées au MEB et à l'EDS mais également en analysant les lixiviats où une « consommation » du magnésium a été constatée. Ce phénomène a également été décrit dans la littérature par Rosenqvist dans le cadre de la lixiviation de béton par une eau de rivière [151] ou lors de la lixiviation par une eau chargée en magnésium [153].

Ainsi, pour le mécanisme de lixiviation se produisant en présence d''eau minéralisée, on peut supposer des étapes similaires à celles décrites plus haut avec en plus une interaction entre le magnésium et la

matrice cimentaire qui entraîne la précipitation de zones riches en magnésium dont certaines pourraient être des M-S-H. Les analyses MEB et EDS ont montré que les phases riches en Mg sont présentes dans les zones dégradées du revêtement. Le pH de précipitation de ces phases est entre 8,4 et 11 [129]. Elles pourraient précipiter quand le pH du revêtement cimentaire atteint ces valeurs et si les concentrations en magnésium et en silicates sont suffisantes. Ainsi, la précipitation de ces phases pourrait commencer pendant l'étape 2, une fois que la portlandite est dissoute. Cela serait cohérent avec les zones riches en magnésium observée dès la zone 2 du revêtement neuf lixivié à l'eau minéralisée. Cette zone est plus en profondeur que la zone riche en calcite. Néanmoins, ce mécanisme est à nuancer. En effet, toutes les zones riches en magnésium formées lors de la lixiviation ne sont pas des M-S-H et les analyses MEB-EDS des revêtements ont principalement montré la présence de ces zones riches en magnésium entre la couche de calcite et la surface externe du revêtement.

Conclusion

Les revêtements analysés présentent un large panel de comportements. Dans les différents échantillons observés, malgré la diversité des eaux circulant et l'historique du tuyau, la partie laitance est présente, même fortement décalcifiée, avec à l'intérieur des grains de laitier.

Cette étude montre également la complexité de certains revêtements étudiés. Les nombreux paramètres influençant la lixiviation de ces revêtements, surtout en conditions réelles, rendent d'autant plus difficile la compréhension des phénomènes se produisant au cours de ces altérations.

La lixiviation de revêtement effectuée en laboratoire a montré un faible relargage des éléments cimentaires dans l'eau de lixiviation. Les quantités lixiviées observées sont plus faibles, notamment pour l'aluminium qui est, dans le cas du tuyau neuf lixivié à l'eau ultra pure, 10 fois moins lixivié que pour l'échantillon monolithique. La microstructure du revêtement est donc très favorable pour la résistance à la lixiviation des revêtements cimentaires. Un mécanisme de diffusion a été associé à la lixiviation de l'aluminium.

Des phénomènes similaires ont été observés pour l'échantillon monolithique et pour le revêtement cimentaire provenant du tuyau neuf lixivié à l'eau minéralisée. En effet, pour ces deux échantillons, une interaction est observée entre la matrice cimentaire et le magnésium contenu dans la solution de lixiviation entraînant la précipitation de phases riches en magnésium. Ces zones sont toujours observées dans le revêtement lixivié pendant deux ans (revêtement de Préaux) en conditions réelles et elles ne semblent pas avoir un impact négatif sur la durabilité du revêtement.

L'étude menée dans ce chapitre nous donne de nombreuses informations sur la matrice réelle des matériaux et sur l'importance de la microstructure sur la lixiviation des revêtements cimentaire. Elle permet également d'étudier des matrices fortement lixiviées et de proposer un mécanisme d'altération de ces matrices pour les cas les plus simples observés avec la dissolution progressive de la couche protectrice de calcite et la lixiviation de la portlandite, suivi par la dissolution des AFm et de l'ettringite et la précipitation d'une zone de calcite lixiviée à son tour. L'analyse des zones les plus dégradées des revêtements montre des zones fortement décalcifiées (C-(A)-S-H fortement décalcifiée/gel silico-alumineux) où les seules phases cristallisées encore présentes sont celles du sable.

Il aurait été intéressant d'étudier plus en détails les grains de laitier se trouvant dans les différentes zones lixiviées et notamment dans les zones les plus altérées. Les chapitres précédents, portant sur les essais expérimentaux et sur la modélisation, ont montré l'importance du laitier dans la durabilité dans des matériaux à base de CEM III. Poursuivre l'étude de ces matériaux aurait permis d'en apprendre davantage sur le comportement et sur la dégradation du laitier à long terme.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Les canalisations d'eau potable fabriquées par Saint-Gobain PAM et étudiées au cours de cette thèse sont en fonte ductile avec un revêtement intérieur composé de mortier à base de ciment CEM III mis en œuvre sur la fonte par de centrifugation. Lors de la mise en service des tuyaux dans les réseaux de distribution d'eau potable, la circulation de l'eau potable entraîne une lixiviation du mortier à base de CEM III et le relargage d'éléments cimentaires dans l'eau de consommation, dont l'aluminium. Cet élément est limité à 200 µg/L selon les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé et de la directive européenne 98/83/CE portant sur la consommation des eaux de boisson. Consommé en grande quantité, l'aluminium peut entraîner plusieurs effets indésirables sur la santé. Chez les personnes dialysées, dont le traitement est riche en aluminium, des encéphalites, des maladies osseuses et des anémies ont été recensées. Il est également suspecté d'être en lien avec la maladie d'Alzheimer même si, pour le moment, les études sur le sujet sont contradictoires. Aucun lien causal entre la consommation d'aluminium et le déclenchement de la maladie n'a pu être démontré.

L'étude bibliographique réalisée au début de cette thèse a montré que les matériaux cimentaires à base de ciment CEM III présentaient une meilleure durabilité face à la lixiviation par rapport aux matériaux cimentaires CEM I. Cette différence s'explique par la réduction de la quantité de portlandite dans la pâte de CEM III, par la présence d'hydrates alumineux, C-A-S-H, possédant une meilleure stabilité chimique et par un réseau poreux plus favorable. Cependant, ces pâtes cimentaires, de par la présence de laitier, sont plus riches en aluminium qu'une pâte de ciment CEM I. Dans la littérature, les études sur la lixiviation des matériaux cimentaires sont généralement menées sur les matériaux à base de CEM I et s'intéressent au relargage des éléments majoritaires, tels que le calcium ou le silicium. Par conséquent, peu de données sont disponibles sur la lixiviation des matériaux à base de CEM III et, en particulier, sur la lixiviation de l'aluminium.

L'ensemble de ces problématiques a mené Saint-Gobain PAM à vouloir étudier plus en détails la lixiviation de l'aluminium provenant de matrices cimentaires CEM III à l'aide d'une approche expérimentale de la lixiviation de l'aluminium mais également avec une approche numérique afin de prévoir à plus long terme la lixiviation de cet élément.

Les objectifs de ces travaux de thèse étaient donc :

- De caractériser la lixiviation de pâtes cimentaires CEM III en portant une attention particulière à l'aluminium, afin de pouvoir quantifier le relargage de cet élément et d'en identifier le mécanisme de lixiviation.
- De modéliser thermodynamiquement et cinétiquement la lixiviation des pâtes cimentaires, afin de prédire ce phénomène à plus long terme.

La stratégie de l'étude a été de coupler les essais expérimentaux, réalisés sur des pâtes cimentaires broyées, à la simulation numérique, afin de mieux comprendre les mécanismes de lixiviation et l'assemblage des phases aux cours des essais de lixiviation et à plus long terme.

Dans une première étape, des essais de lixiviation ont été réalisés sur matériaux broyés. Des pâtes cimentaires CEM III broyées ont été lixiviées à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée. Puis des pâtes cimentaires CEM I et du laitier broyés ont été lixiviés à l'eau ultra pure. Ces essais sur matériaux broyés visaient à minimiser les phénomènes de diffusion pendant la lixiviation et à maximiser la surface de lixiviation, afin d'atteindre des taux de lixiviation élevés. Des essais de lixiviation sur du laitier et sur une pâte de CEM I ont été réalisés pour accéder au comportement de chaque constituant de la pâte cimentaire CEM III. De nombreuses différences sont, néanmoins, à noter : la pâte de ciment CEM I et de CEM III ne possèdent pas les mêmes hydrates et les mêmes quantités d'hydrates, le laitier lixivié était initialement complètement anhydre alors que dans la pâte de CEM III, il était partiellement hydraté (couche d'hydrates en périphérie). Pour les pâtes cimentaires CEM III lixiviées à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée les mêmes tendances sont observées : dans un premier temps, une lixiviation importante du calcium. Cet élément, majoritairement lixivié pendant les premiers jours, contrôle la cinétique de lixiviation de la pâte cimentaire. Dans un second temps, le silicium est l'élément le plus lixivié, toutefois les concentrations obtenues sont inférieures à celles du calcium. L'aluminium est très peu lixivié au cours de ces essais. Après un mois de lixiviation à l'eau ultra pure, 17 mg/L d'aluminium sont lixivié contre 960 mg/L pour le calcium, 140 mg/L pour le silicium et 29 mg/L pour le magnésium. L'aluminium est relargué en solution de manière plus importante, à partir du 4ème renouvellement, une fois que le calcium est lixivié en majorité. La différence observée entre ces deux essais repose sur les quantités lixiviées : elles sont plus faibles dans le cas de la lixiviation à l'eau minéralisée. Les résultats obtenus pour la pâte cimentaire CEM I sont similaires, mais avec une lixiviation du calcium en début d'essai plus marquée. Le comportement obtenu pour l'aluminium lixivié est similaire pour ces trois essais (pâte de CEM III lixiviée à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée, pâte de CEM I lixivié à l'eau ultra pure) avec, au début de l'essai, une lixiviation faible de cet élément puis une augmentation des quantités lixiviées est observée au cours de l'essai. La lixiviation rapide du calcium peut être mise en relation avec la dissolution rapide de la portlandite ; suivie ensuite par la

dissolution progressive des C-(A)-S-H et la dissolution totale de l'ettringite et des AFm. L'évolution des phases est détaillée plus précisément à l'aide de la modélisation réalisée dans le chapitre IV. La lixiviation du laitier a montré un tout autre comportement puisque la lixiviation de ce composé est quasi-linéaire dans le temps avec un relargage presque constant des quatre éléments étudiés (Ca, Si, Mg et Al) à des concentrations faibles. Néanmoins, dans les essais de lixiviation réalisés sur échantillons broyés, un comportement à la lixiviation similaire aux pâtes cimentaires est observé pour l'aluminium : l'élément est faiblement lixivié au début de l'essai, puis sa cinétique de lixiviation augmente. Ces essais montrent que, bien que le laitier lixivié soit anhydre contrairement au laitier partiellement hydraté de la pâte cimentaire, ce dernier est une source non négligeable d'aluminium. Les résultats obtenus dans ce chapitre sont essentiels pour alimenter la modélisation de la lixiviation des pâtes cimentaires réalisée au chapitre IV. Ce dernier, fortement lié aux résultats expérimentaux du chapitre III, a permis d'aborder la modélisation de la lixiviation et d'obtenir l'évolution dans le temps des phases minérales par deux approches complémentaires menées à l'aide de PhreeqC, qui permet de modéliser thermodynamiquement le système, et de Sumo qui, en se basant sur les données thermodynamiques, permet de prendre en compte les cinétiques de réaction (précipitation/dissolution) des phases minérales. Afin de modéliser la lixiviation d'une pâte cimentaire CEM III, différentes étapes ont été nécessaires : modéliser une pâte cimentaire CEM III, reproduire avec les logiciels utilisés les essais de lixiviation semi-dynamique réalisés sur le laitier et sur la pâte cimentaire CEM III broyés lixiviés à l'eau ultra pure. Différentes hypothèses ont ainsi été faites au cours de la modélisation des essais de lixiviation de la pâte cimentaire CEM III réalisés. Elles ont porté sur la lixiviation du laitier, sur la composition de la pâte cimentaire CEM III et sur les C-A-S-H de la base de données. Ces simulations ont permis de déterminer l'évolution de l'assemblage des phases suivante : une lixiviation rapide de la portlandite, suivie par une décalcification progressive des C-S-H et une lixiviation totale des AFm et de l'ettringite. Dès le début des simulations, la précipitation d'un gel de silice, suite à la décalcification des C-S-H, ainsi que la précipitation d'$Al(OH)_3$ sont observées. La calcite, l'hydrotalcite et le laitier présents initialement sont lixiviés de manière quasi-linéaire au cours de l'essai. La simulation réalisée à plus long terme montre une surestimation du silicium et du magnésium lixiviés pour de plus longues échéances. Néanmoins, le comportement obtenu pour le calcium et l'aluminium sont cohérents avec les tendances expérimentales. Toutefois, les simulations réalisées ne permettent pas de reproduire la lixiviation de l'aluminium pendant les premiers jours de l'essai. L'ajout de C-A-S-H intermédiaire lors de la lixiviation pourrait permettre d'expliquer cette différence, mais les essais sont encore à poursuivre. Cet écart, entre courbe expérimentale et courbe modélisée, est également observé en début d'essai pour l'aluminium lixivié provenant du laitier. Il pourrait provenir de la démarche utilisée pour la lixiviation du laitier. Ainsi, affiner la modélisation de cet élément et de sa lixiviation, pourrait également permettre d'améliorer la lixiviation de l'aluminium pour la pâte cimentaire CEM III.

Le chapitre V a porté sur l'étude de la lixiviation de pâtes cimentaires CEM III monolithiques, afin de prendre en compte les phénomènes de diffusion et de se rapprocher d'un matériau réel. Des pâtes cimentaires CEM III ont ainsi été lixiviées à l'eau ultra pure (conditions sévères) et à l'eau minéralisée (conditions réelles) à pH 7. Ces deux essais ont permis de répondre au premier objectif de la thèse : quantifier et évaluer le mécanisme de relâchement de l'aluminium. Ainsi, la lixiviation de l'aluminium lors de l'essai à l'eau ultra pure est régie par un mécanisme mixte de dissolution et de diffusion. Les concentrations relarguées sont importantes au début de l'essai, mais arrivent au bout de 7 jours de lixiviation sous le seuil des 200 µg/L fixés par la directive européenne. Pour l'aluminium lixivié lors du test réalisé à l'eau minéralisée, il y a un changement de mécanisme par rapport à celui observé pour l'eau ultra pure. En effet, pour l'eau minéralisée, la lixiviation de l'aluminium est régie par un mécanisme de diffusion et les quantités lixiviées analysées à chaque renouvellement sont inférieures à 200 µg/L, et ainsi respectent la directive européenne. Ainsi, si l'on compare les concentrations lixiviées en aluminium finales, cet élément est 10 fois moins lixivié lors de l'essai réalisé à l'eau minéralisée qu'à l'eau ultra pure. De plus, une interaction a été observée entre la pâte cimentaire CEM III et certains éléments (magnésium et silicium) présents dans la solution de lixiviation. Il a été supposé dans un premier temps que cette interaction pouvait être liée à la modification du mécanisme de lixiviation de l'aluminium. C'est pourquoi un test de lixiviation de pâte cimentaire CEM III avec ajout d'une solution de $MgCl_2$ a été effectué. Il a bien confirmé l'interaction observée entre le magnésium et la pâte cimentaire. Néanmoins, cet ion n'est pas responsable du changement de mécanisme de lixiviation de l'aluminium. Un dernier test de lixiviation de la pâte cimentaire CEM III a été réalisé avec l'ajout d'une solution d'$AlCl_3$. Il avait pour objectif d'observer l'influence de la présence d'aluminium dans la solution de lixiviation et de répondre à la question suivante : l'ajout d'une très faible quantité d'aluminium à la solution de lixiviation peut-il favoriser la précipitation de phases alumineuses ? Les résultats obtenus ont, cependant, montré que l'ajout d'aluminium dans la solution de lixiviation favorisait la lixiviation de cet élément au lieu de le stabiliser en précipitant sous forme d'hydrates stables comme l'hydrotalcite. L'analyse des matrices cimentaires lixiviées a montré une lixiviation progressive des hydrates (portlandite, ettringite). Dans les zones les plus dégradées, l'hydrotalcite est toujours observée pour les différents essais de lixiviation réalisés sur monolithes. Ces essais permettent d'atteindre un stade de lixiviation nettement moins avancé que pour les essais sur pâtes cimentaires broyés. La pâte cimentaire CEM III est 40 fois plus lixiviée lors du test réalisé à l'eau ultra pure sur échantillon broyé que sur échantillon monolithique.

Après l'étude des pâtes cimentaire CEM III broyées et monolithiques, des revêtements cimentaires de tuyau ont été étudiés dans le chapitre VI. Ces matériaux possèdent une structure spécifique du fait de leur mode de fabrication par centrifugation. Cette mise en œuvre entraîne la formation d'un

revêtement en deux parties : une partie laitance qui est composée de pâte cimentaire CEM III et la partie mortier qui est composée de pâte cimentaire et de sable. Ce chapitre a été découpé en deux parties avec en premier l'étude de revêtements cimentaires neuf et lixiviés en conditions réelles et en seconde partie la lixiviation semi-dynamique du revêtement neuf en laboratoire. Les analyses effectuées sur ce dernier ont permis d'identifier une zone saine, présente dans la partie mortier et dans la majeure partie de la laitance, une zone interne dont la composition varie légèrement de la zone saine et une couche de calcite en surface. L'analyse des revêtements usagés a montré un faciès de vieillissement plus complexe que pour les échantillons monolithiques exposés à la lixiviation en laboratoire. Beaucoup de facteurs extérieurs influent sur la lixiviation et nous sont inconnus (composition de l'eau potable, épaisseur du revêtement, historique, présence de fissures, …). Ainsi, certains revêtements cimentaires possèdent, proches de la surface, une zonation complexe due à la présence de carbonates de calcium. Les essais de lixiviation réalisés sur le revêtement cimentaire neuf à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée ont montré une très faible lixiviation de l'aluminium et ont permis d'établir le classement suivant pour l'aluminium relargué. Lors de la lixiviation à l'eau ultra pure, le tuyau neuf relargue moins que l'échantillon monolithique. Les concentrations cumulées en aluminium lixivié en fin de test sont alors de 0,0021 mg/cm² pour le tuyau neuf après 3 mois de lixiviation et de 0,022 mg/cm² pour l'échantillon monolithique après 6 mois de lixiviation. Le même comportement est observé lors de la lixiviation à l'eau minéralisée avec des concentrations en aluminium lixivié plus faibles respectivement de 0,0014 mg/cm² (tuyau neuf) et 0,002 mg/cm² (échantillon monolithique). Les concentrations obtenues pour l'aluminium lixivié à l'eau ultra pure et à l'eau minéralisée sont bien inférieures à la limite fixée par la directive européenne. Cette diminution des quantités lixiviées est due à la microstructure des revêtements de tuyau, qui possèdent plus de micropores dans la partie laitance que l'échantillon monolithique. Des zones riches en magnésium ont été observées dans certains des revêtements cimentaires lixiviés en conditions réelles ainsi que lors de la lixiviation du tuyau neuf à l'eau minéralisée. L'analyse minéralogique des revêtements a permis de proposer un mécanisme d'altération à l'eau ultra pure avec : une dissolution de la couche de calcite, observée en surface du tuyau neuf, et de la portlandite, suivie par la décalcification progressive des C-(A)-S-H et la lixiviation des AFm et l'ettringite. La dissolution de ces hydrates entraîne la précipitation d'une couche de calcite qui, par la suite, est elle-même lixiviée. Lors de la lixiviation à l'eau minéralisée, une précipitation de phases riches en magnésium a lieu grâce à l'apport supplémentaire de cet élément par l'eau minéralisée.

Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont permis de répondre à de nombreuses questions concernant la lixiviation de l'aluminium. Néanmoins, certaines d'entre elles nécessitent la réalisation d'essais ou d'analyses complémentaires. Ces résultats soulèvent également de nombreuses questions sur le rôle du laitier lors de la lixiviation de pâtes cimentaires CEM III et notamment lors de la lixiviation à long terme. Pour approfondir ces travaux, plusieurs pistes d'études sont proposées et peuvent être réparties en trois catégories.

En premier lieu, des essais de lixiviation supplémentaires permettraient de compléter les données déjà obtenues et d'avoir une meilleure compréhension des systèmes étudiés. Plusieurs essais peuvent être envisagés. Les analyses réalisées sur les matériaux broyés lixiviés ont montré un manque d'information sur le matériau altéré et plus particulièrement sur sa lixiviation au cours de l'essai. Il pourrait être intéressant de faire un test de lixiviation sur pâtes cimentaires CEM III à l'eau ultra pure en faisant au cours de l'essai plusieurs prélèvements du matériau lixivié (ou en réalisant plusieurs tests en parallèle et en les arrêtant à différents moments). Ces essais auraient pour but d'analyser le matériau lixivié au cours de la lixiviation et d'avoir, à l'aide d'analyses minéralogiques, l'évolution des phases au cours du test. Il permettrait d'obtenir une estimation plus précise de la lixiviation des phases et d'affiner les constantes cinétiques de dissolution des hydrates cimentaires.

En lien avec le chapitre V, il serait également intéressant de tester séparément l'influence des ions présents dans l'eau minéralisée, afin de compléter les essais de lixiviation semi-dynamique réalisés avec une solution de $MgCl_2$. Dans le chapitre V, les ions magnésium et chlorure ont été testés. Il faudrait également réaliser des essais avec d'autres ions comme les alcalins, les carbonates, les ions soufrés afin de vérifier si l'un de ces ions est à l'origine du changement de mécanisme de lixiviation de l'aluminium ou s'il s'agit de l'influence conjuguée de différents ions. Le test réalisé avec une solution d'$AlCl_3$ a montré des résultats surprenants vis-à-vis de la lixiviation de l'aluminium. Il serait intéressant de réaliser un test similaire en changeant le sel d'aluminium utilisé, afin de vérifier que l'aluminium présent en solution est bien responsable de l'augmentation de l'aluminium lixivié. Ces essais pourraient être complétés en étudiant l'influence d'une solution d'aluminium sur des phases cimentaires pures et sur du laitier.

La seconde piste d'étude à poursuivre porterait sur l'analyse du laitier lixivié, qu'il soit lixivié seul ou au sein de la matrice cimentaire. Les analyses réalisées, dans le chapitre III, sur les matériaux cimentaires broyés lixiviés ont montré la nécessité d'approfondir les analyses des matériaux lixiviés et plus particulièrement du laitier lixivié. Ainsi, pour compléter ces résultats, des analyses MEB plus

poussées, c'est-à-dire en les réalisant à des grandissements plus importants, pourraient être réalisées sur :

- une section polie de la pâte cimentaire CEM III broyée lixiviée, de manière à observer la bordure d'hydrates de grains de laitier et déterminer si elle a été altérée pendant la lixiviation. Cela permettrait également d'affiner la modélisation du laitier seul et lorsqu'il est entouré de pâte cimentaire.
- une section polie du laitier broyé lixivié, pour étudier la bordure des grains de laitier et observer comment les grains sont dégradés et si des hydrates ont précipité au cours de l'essai de lixiviation. Ces analyses pourraient être couplées avec une analyse de la surface de l'échantillon par des images MEB en mode électrons secondaires, afin d'observer s'il y a une précipitation en surface des grains de laitier lixiviés.

Des analyses supplémentaires des grains de laitier présents dans les pâtes cimentaires monolithiques mais également dans les revêtements cimentaires les plus lixiviés pourraient être effectuées au MEB ou en utilisant un microscope électronique en transmission (MET) qui permettrait d'observer la bordure des grains de laitier plus précisément. Ces analyses supplémentaires pourraient également être réalisées dans les zones riches en magnésium observées dans les pâtes et revêtements cimentaires dégradés.

La dernière piste d'étude porte sur la modélisation réalisée. Différentes étapes ont été identifiées pour améliorer la simulation de la lixiviation de la pâte cimentaire et aller plus loin dans la simulation des essais de lixiviation. Dans un premier temps, une étude plus approfondie de la pâte cimentaire CEM III serait à réaliser. Elle permettrait d'avoir plus d'informations sur la composition et la quantité des hydrates de la pâte cimentaire mais également sur le laitier et son taux d'hydratation dans la pâte étudiée. Ces informations complémentaires permettraient d'affiner la modélisation de la pâte cimentaire CEM III et ainsi avoir une pâte modélisée au plus proche de la pâte réelle. Dans un second temps, l'ajout des C-A-S-H dans la base de données et dans la modélisation serait à poursuivre. En effet, une prise en compte des C-A-S-H plus complète pourrait permettre d'avoir une modélisation de l'aluminium lixivié plus proche de l'expérimental. On pourrait ainsi envisager de modéliser une lixiviation progressive des C-A-S-H en diminuant progressivement le rapport C/S mais en ne faisant quasiment pas varier le rapport A/S permettant d'avoir à la fin du test de lixiviation un gel silico-alumineux qui serait également à ajouter dans la base de données. La troisième étape de la modélisation concerne le laitier. Deux axes peuvent être améliorés pour cette phase. Dans un premier temps, il faudrait modéliser une dissolution incongruente du laitier. Dans un second temps, il serait nécessaire de simuler le laitier, non plus comme un grain de composition homogène, mais comme un grain de laitier entouré d'hydrates, ce qui permettrait d'avoir lors de la lixiviation de la pâte cimentaire

CEM III une modélisation plus réaliste d'un grain de laitier. La quatrième étape serait ensuite de modéliser la lixiviation d'un échantillon monolithique et ainsi de prendre en compte le transport réactif dans la pâte cimentaire. Ces modélisations seraient à affiner à l'aide des résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre V et permettraient de modéliser une lixiviation à long terme de la lixiviation d'une pâte cimentaire CEM III. La cinquième étape de la modélisation porterait sur la prise en compte d'une solution de lixiviation plus complexe comme l'eau minéralisée utilisée lors des essais de lixiviation. Cette étape pourra être réalisée à la fois pour les pâtes cimentaires CEM III broyées et monolithiques. Une des étapes clés de la modélisation à l'eau minéralisée sera de simuler les interactions observées entre le magnésium et la pâte cimentaire. Enfin, la dernière étape serait de simuler la lixiviation d'un revêtement cimentaire d'une canalisation en considérant un matériau composé de deux couches de propriétés différentes reproduisant la partie laitance et la partie mortier du revêtement. Ces essais seront à comparer aux essais expérimentaux du chapitre VI en ayant pour objectif de simuler la lixiviation à long terme des revêtements cimentaires. Les analyses réalisées sur le revêtement cimentaire lixivié pendant plusieurs décennies permettront de caler le modèle pour obtenir une simulation de la lixiviation à long terme la plus proche de l'altération réelle des canalisations d'eau potable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] « Eau | Organisation Mondiale de la Santé ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water. [Consulté le: 01-mai-2019].

[2] « Home | JMP ». [En ligne]. Disponible sur: https://washdata.org/. [Consulté le: 01-mai-2019].

[3] Organisation mondiale de la Santé et UNICEF, « Progrès en matière d'eau, d'assainissement et d'hygiène: Mise à jour 2017 et évaluation des ODD - Points essentiels », 2008.

[4] J.O.C.E, « Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine », 05-déc-1998.

[5] « L'alimentation en eau potable | Eau France ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.eaufrance.fr/lalimentation-en-eau-potable. [Consulté le: 30-avr-2019].

[6] « La qualité de l'eau et assainissement en France (annexes) | Sénat ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.senat.fr/rap/l02-215-2/l02-215-262.html. [Consulté le: 30-avr-2019].

[7] AFNOR, « NF EN 197-1 Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants », 2012.

[8] AFNOR, « NF EN 545 Tuyaux, raccords et accessoires en fonte ductile et leurs assemblages pour canalisations d'eau », 2010.

[9] C. Gourier-Fréry *et al.*, « Aluminium. Quels risques pour la santé ? Synthèse des études épidémiologiques. Volet épidémiologique de l'expertise collective InVS-Afssa-Afssaps », Institut de veille sanitaire, nov. 2003.

[10] A. P. Black et D. G. Willems, « Electrophoretic Studies of Coagulation for Removal of Organic Color », *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 53, n° 5, p. 589-604, 1961.

[11] D. R. Crapper McLachlan, « Aluminum and alzheimer's disease », *Neurobiol. Aging*, vol. 7, n° 6, p. 525-532, nov. 1986, doi: 10.1016/0197-4580(86)90102-8.

[12] S. Maya, T. Prakash, K. D. Madhu, et D. Goli, « Multifaceted effects of aluminium in neurodegenerative diseases: A review », *Biomed. Pharmacother.*, vol. 83, p. 746-754, oct. 2016, doi: 10.1016/j.biopha.2016.07.035.

[13] V. Rondeau, D. Commenges, H. Jacqmin-Gadda, et J.-F. Dartigues, « Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study », *Am. J. Epidemiol.*, vol. 152, n° 1, p. 59-66, janv. 2000, doi: 10.1093/aje/152.1.59.

[14] Z. Wang *et al.*, « Chronic exposure to aluminum and risk of Alzheimer's disease: A meta-analysis », *Neurosci. Lett.*, vol. 610, p. 200-206, janv. 2016, doi: 10.1016/j.neulet.2015.11.014.

[15] A. Mirza, A. King, C. Troakes, et C. Exley, « Aluminium in brain tissue in familial Alzheimer's disease », *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 40, p. 30-36, mars 2017, doi: 10.1016/j.jtemb.2016.12.001.

[16] Organisation Mondiale de la Santé, « Directives de qualité pour l'eau de boisson: Quatrième édition », 2017.

[17] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry, 2nd edition*, Thomas Telford. 1997.

[18] G. Escadeillas et H. Hornain, « La durabilité des bétons vis-a-vis des environnements chimiquement agressifs », in *La durabilité des bétons*, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, 2008, p. 613-705.

[19] A. Cheng, R. Huang, J.-K. Wu, et C.-H. Chen, « Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 93, n° 2-3, p. 404-411, oct. 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.043.

[20] J. M. Ortega, A. Albaladejo, J. L. Pastor, I. Sánchez, et M. A. Climent, « Influence of using slag cement on the microstructure and durability related properties of cement grouts for micropiles », *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, p. 84-93, janv. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.08.036.

[21] G. J. Osborne, « Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, n° 1, p. 11-21, janv. 1999, doi: 10.1016/S0958-9465(98)00032-8.

[22] M. Moranville-Regourd, « Cements Made From Blastfurnace Slag », in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, P. C. Hewlett, Éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998, p. 637-678.

[23] A. Darquennes, B. Espion, et S. Staquet, « How to assess the hydration of slag cement concretes? », *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, p. 1012-1020, mars 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.087.

[24] P. C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier, 1998.

[25] G. Van Rompaey, « Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré. », Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 2006.

[26] A. Bourchy, « Relation chaleur d'hydratation du ciment : montée en température et contraintes générées au jeune âge du béton », Université Paris-Est, 2018.

[27] G. Li et X. Zhao, « Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 25, n° 3, p. 293-299, avr. 2003, doi: 10.1016/S0958-9465(02)00058-6.

[28] J. P. Ollivier et J. M. Torrenti, « La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert », in *La durabilité des bétons bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, 2008, p. 51-133.

[29] R. Luo, Y. Cai, C. Wang, et X. Huang, « Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, n° 1, p. 1-7, janv. 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00712-3.

[30] A. Bouikni, R. N. Swamy, et A. Bali, « Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag », *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, n° 8, p. 2836-2845, août 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.02.040.

[31] K. Sisomphon et L. Franke, « Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials », *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, n° 12, p. 1647-1653, déc. 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.08.014.

[32] V. Shah et S. Bishnoi, « Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete », *Constr. Build. Mater.*, vol. 178, p. 219-232, juill. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.162.

[33] P. D. Tennis et H. M. Jennings, « A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes », *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, n° 6, p. 855-863, juin 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00257-X.

[34] T. Merzouki, M. Bouasker, N. E. Houda Khalifa, et P. Mounanga, « Contribution to the modeling of hydration and chemical shrinkage of slag-blended cement at early age », *Constr. Build. Mater.*, vol. 44, p. 368-380, juill. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.022.

[35] B. Lothenbach et A. Nonat, « Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition », *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, Part A, p. 57-70, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.03.019.

[36] B. Lothenbach, K. Scrivener, et R. D. Hooton, « Supplementary cementitious materials », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, n° 12, p. 1244-1256, déc. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.

[37] O. R. Ogirigbo et L. Black, « Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements », *Constr. Build. Mater.*, vol. 126, p. 496-507, nov. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.057.

[38] K. L. Scrivener et A. Nonat, « Hydration of cementitious materials, present and future », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, n° 7, p. 651-665, juill. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.026.

[39] B. Kolani, L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, L. Boutillon, et L. Linger, « Hydration of slag-blended cements », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, n° 9, p. 1009-1018, oct. 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.05.007.

[40] M. Whittaker, M. Zajac, M. Ben Haha, F. Bullerjahn, et L. Black, « The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends », *Cem. Concr. Res.*, vol. 66, p. 91-101, déc. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.07.018.

[41] S. Gauffinet, E. Finot, E. Lesniewska, et A. Nonat, « Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique », *CR Académie Sci.*, vol. 327, n° 4, p. 231-236, 1998.

[42] A. Nonat, « L'hydratation des ciments », in *La durabilité des bétons*, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, 2008, p. 25-50.

[43] P. Faucon, « Durabilité du béton : Physico-chimie de l'altération par l'eau », Université de Cergy Pontoise, 1997.

[44] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes, et F. Frizon, « Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses », *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n° 12, p. 3320-3329, déc. 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.09.024.

[45] G. Kovačević, B. Persson, L. Nicoleau, A. Nonat, et V. Veryazov, « Atomistic modeling of crystal structure of Ca1.67SiHx », *Cem. Concr. Res.*, vol. 67, p. 197-203, janv. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.09.003.

[46] S. A. Hamid, « The cristal structure of the 11A natural tobermorite Ca2.25[Si3O7.5(OH)1.5] 1 H2O. », *Z. Krist.*, vol. 154, p. 189-198, 1981.

[47] J. Haas, « Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO2-(Al2O3)-H2O », Université de Bourgogne, Dijon, 2012.

[48] X. Pardal, I. Pochard, et A. Nonat, « Experimental study of Si–Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions », *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 8, p. 637-643, août 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.05.001.

[49] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, et J. Skibsted, « Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by 27Al and 29Si MAS NMR spectroscopy », *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, n° 5, p. 857-868, mai 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.10.009.

[50] R. Taylor, I. G. Richardson, et R. M. D. Brydson, « Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 7, p. 971-983, juill. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.012.

[51] G. K. Sun, J. F. Young, et R. J. Kirkpatrick, « The role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples », *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, n° 1, p. 18-29, janv. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.002.

[52] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, et K. Scrivener, « Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates », *Cem. Concr. Res.*, vol. 75, p. 91-103, sept. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.007.

[53] J. Haas et A. Nonat, « From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, p. 124-138, févr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.10.020.

[54] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, et J. Skibsted, « A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by 27Al and 29Si MAS NMR spectroscopy », *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, n° 1, p. 3-17, janv. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.04.010.

[55] X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, et A. Nonat, « 27Al and 29Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate », *Inorg. Chem.*, vol. 51, n° 3, p. 1827-1836, févr. 2012, doi: 10.1021/ic202124x.

[56] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, et 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, n° 7, p. 2280-2287, avr. 2003, doi: 10.1021/ic020607b.

[57] Q. Zhou et F. P. Glasser, « Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, n° 9, p. 1333-1339, sept. 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00558-0.

[58] T. Matschei, B. Lothenbach, et F. P. Glasser, « The AFm phase in Portland cement », *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, n° 2, p. 118-130, févr. 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.10.010.

[59] S. Stephant, « Étude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires », Université de Bourgogne, Dijon, 2015.

[60] Z. Yang, R. Polder, J. M. C. Mol, et C. Andrade, « The effect of two types of modified Mg-Al hydrotalcites on reinforcement corrosion in cement mortar », *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, p. 186-202, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.06.004.

[61] A. Machner, M. Zajac, M. Ben Haha, K. O. Kjellsen, M. R. Geiker, et K. De Weerdt, « Chloride-binding capacity of hydrotalcite in cement pastes containing dolomite and metakaolin », *Cem. Concr. Res.*, vol. 107, p. 163-181, mai 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.02.002.

[62] F. Adenot, « Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment », Université d'Orléans, 1992.

[63] F. Adenot et P. Faucon, « Modélisation du comportement à long terme des bétons utilisés dans le stockage des déchets radioactifs », in *Concrete: from material to structure ; proceedings of the RILEM international conference*, Arles, 1996.

[64] P. Faucon, F. Adenot, M. Jorda, et R. Cabrillac, « Behaviour of crystallised phases of Portland cement upon water attack », *Mater. Struct.*, vol. 30, n° 8, p. 480-485, oct. 1997, doi: 10.1007/BF02524776.

[65] N. Neuville, « Etude et modélisation de l'altération physico-chimique de matériaux de cimentation des puits pétroliers », Ecole des Mines de Paris, 2008.

[66] D. Planel, « Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaire sur le comportement mécaniques et la dégradation chimique des bétons », Université de Marne la Vallée, 2002.

[67] K. Haga, S. Sutou, M. Hironaga, S. Tanaka, et S. Nagasaki, « Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste », *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, n° 9, p. 1764-1775, sept. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.06.034.

[68] F. Han, R. Liu, et P. Yan, « Effect of fresh water leaching on the microstructure of hardened composite binder pastes », *Constr. Build. Mater.*, vol. 68, p. 630-636, oct. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.019.

[69] K. Wan, Y. Li, et W. Sun, « Experimental and modelling research of the accelerated calcium leaching of cement paste in ammonium nitrate solution », *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, p. 832-846, mars 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.066.

[70] A. Vollpracht et W. Brameshuber, « Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 79, p. 76-92, janv. 2016.

[71] E. Moudilou, « Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires », Université d'Orléans, Orléans, 2000.

[72] J. Duchesne et A. Bertron, « Leaching of cementitious materials by pure water and strong acids (HCl and HNO3) », in *Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments*, Springer, 2013, p. 91-112.

[73] W. Müllauer, R. E. Beddoe, et D. Heinz, « Leaching behaviour of major and trace elements from concrete: Effect of fly ash and GGBS », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 58, p. 129-139, avr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.02.002.

[74] S. Kamali, M. Moranville, et S. Leclercq, « Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 4, p. 575-585, avr. 2008.

[75] R. B. Kogbara et A. Al-Tabbaa, « Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-activated slag stabilised/solidified contaminated soil », *Sci. Total Environ.*, vol. 409, n° 11, p. 2325-2335, mai 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.02.037.

[76] M. O'Connell, C. McNally, et M. G. Richardson, « Performance of concrete incorporating GGBS in aggressive wastewater environments », *Constr. Build. Mater.*, vol. 27, n° 1, p. 368-374, févr. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.07.036.

[77] E. Rozière et A. Loukili, « Performance-based assessment of concrete resistance to leaching », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, n° 4, p. 451-456, avr. 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.02.002.

[78] H. Yiğiter, H. Yazıcı, et S. Aydın, « Effects of cement type, water/cement ratio and cement content on sea water resistance of concrete », *Build. Environ.*, vol. 42, n° 4, p. 1770-1776, avr. 2007, doi: 10.1016/j.buildenv.2006.01.008.

[79] A. Bertron, G. Escadeillas, et J. Duchesne, « Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization », *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, n° 10, p. 1823-1835, oct. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.002.

[80] P. Łukowski et A. Salih, « Durability of Mortars Containing Ground Granulated Blast-furnace Slag in Acid and Sulphate Environment », *Procedia Eng.*, vol. 108, p. 47-54, 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.06.118.

[81] K. Y. Yeau et E. K. Kim, « An experimental study on corrosion resistance of concrete with ground granulate blast-furnace slag », *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, n° 7, p. 1391-1399, juill. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.11.010.

[82] O. R. Ogirigbo et L. Black, « Chloride binding and diffusion in slag blends: Influence of slag composition and temperature », *Constr. Build. Mater.*, vol. 149, p. 816-825, sept. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.184.

[83] E. L'Hôpital, « Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H) », Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2014.

[84] A. Bertron, J. Duchesne, et G. Escadeillas, « Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, n° 9–10, p. 898-909, oct. 2005, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2005.06.003.

[85] P. Hartwich et A. Vollpracht, « Influence of leachate composition on the leaching behaviour of concrete », *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, p. 423-434, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.07.002.

[86] L. De Windt et P. Devillers, « Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 8, p. 1165-1174, août 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.03.005.

[87] E. Revertegat, C. Richet, et P. Gégout, « Effect of pH on the durability of cement pastes », *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, n° 2-3, p. 259-272, mars 1992, doi: 10.1016/0008-8846(92)90064-3.

[88] S. Kamali, B. Gérard, et M. Moranville, « Modelling the leaching kinetics of cement-based materials—influence of materials and environment », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 25, n° 4–5, p. 451-458, mai 2003, doi: 10.1016/S0958-9465(02)00085-9.

[89] A. Bertron, J. Duchesne, et G. Escadeillas, « Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect », *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, n° 1, p. 155-166, janv. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.09.009.

[90] D. Damidot et F. P. Glasser, « Thermodynamic investigation of the CaO-Al2O3-CaSO4-H2O system at 50°C and 85°C », *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, n° 6, p. 1179-1191, nov. 1992, doi: 10.1016/0008-8846(92)90047-Y.

[91] D. Damidot et F. P. Glasser, « Thermodynamic investigation of the CaO-Al2O3-CaSO4-H2O system at 25°C and the influence of Na2O », *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, n° 1, p. 221-238, janv. 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90153-Z.

[92] X. Zhang, F. P. Glasser, et K. L. Scrivener, « Reaction kinetics of dolomite and portlandite », *Cem. Concr. Res.*, vol. 66, p. 11-18, déc. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.07.017.

[93] R. J. Myers, E. L'Hôpital, J. L. Provis, et B. Lothenbach, « Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions », *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, p. 83-93, févr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.10.015.

[94] T. de Larrard, F. Benboudjema, J. B. Colliat, J. M. Torrenti, et F. Deleruyelle, « Concrete calcium leaching at variable temperature: Experimental data and numerical model inverse identification », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 49, n° 1, p. 35-45, juin 2010, doi: 10.1016/j.commatsci.2010.04.017.

[95] C. Tognazzi, « Couplage fissuration - degradation chimique dans les materiaux cimentaires : caracterisation et modelisation », INSA Toulouse, 1998.

[96] E. Guillon, « Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibre physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles », 2004.

[97] B. G. Salvoldi, H. Beushausen, et M. G. Alexander, « Oxygen permeability of concrete and its relation to carbonation », *Constr. Build. Mater.*, vol. 85, p. 30-37, juin 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.019.

[98] T. Van Gerven, D. Van Baelen, V. Dutré, et C. Vandecasteele, « Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars », *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, n° 1, p. 149-156, janv. 2004, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00255-2.

[99] V. T. Ngala et C. L. Page, « Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes », *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, n° 7, p. 995-1007, juill. 1997, doi: 10.1016/S0008-8846(97)00102-6.

[100] F. P. Glasser, J. Marchand, et E. Samson, « Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 2, p. 226-246, févr. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.09.015.

[101] A. Morandeau, M. Thiéry, et P. Dangla, « Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties », *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, p. 153-170, févr. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.11.015.

[102] AFNOR, « NF EN 196-3 Méthodes d'essais des ciments - Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité », 2006.

[103] I. G. Richardson et G. W. Groves, « Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, n° 22, p. 6204-6212, 1992, doi: 10.1007/BF01133772.

[104] D. L. Parkhurst et C. A. J. Appelo, « User's guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations », Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999.

[105] Dynamita, « Sumo User Manual, http://www.dynamita.com/the-sumo ». 2019.

[106] P. Faucon *et al.*, « Leaching of cement: Study of the surface layer », *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, n° 11, p. 1707-1715, nov. 1996, doi: 10.1016/S0008-8846(96)00157-3.

[107] P. Faucon, F. Adenot, J. F. Jacquinot, J. C. Petit, R. Cabrillac, et M. Jorda, « Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation », *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, n° 6, p. 847-857, juin 1998, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00053-2.

[108] M. Moranville, S. Kamali, et E. Guillon, « Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments—experiment and modeling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, n° 9, p. 1569-1578, sept. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.04.033.

[109] S. C. B. Myneni, S. J. Traina, et T. J. Logan, « Ettringite solubility and geochemistry of the Ca(OH)2–Al2(SO4)3–H2O system at 1 atm pressure and 298 K », *Chem. Geol.*, vol. 148, n° 1, p. 1-19, juin 1998, doi: 10.1016/S0009-2541(97)00128-9.

[110] X. L. Huang, « Etude de l'évolution de la morphologie et des propriétés électriques du polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour des applications aéronautiques en hautes températures (250 – 400 °C) », Université de Toulouse, 2014.

[111] A. Atta et H. Ali, « Structural and Thermal Properties of PTFE Films by Argon and Oxygen Plasma », *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, vol. 46, n° 5, p. 106-114, 2013.

[112] P. R. Hondred, S. Yoon, N. Bowler, et M. R. Kessler, « Degradation kinetics of polytetrafluoroethylene and poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) », *High Perform. Polym.*, vol. 25, n° 5, p. 535-542, août 2013, doi: 10.1177/0954008312473491.

[113] T. S. Light, L. Fitzpatrick, et J. Phaneuf, « Thermogravimetric Analysis of Silica-Filled Polytetrafluoroethylene », *Anal. Chem.*, vol. 37, n° 1, p. 79-82, janv. 1965.

[114] C. Lors et D. Damidot, « Long term leaching experiments of OPC mortars at constant pH in acidic conditions », *Proceedings of the 14th International Congress on the Chemistry of cement*, Beijing (Chine), 2015.

[115] C. Lors, E. D. Hondjuila Miokono, et D. Damidot, « Interactions between Halothiobacillus neapolitanus and mortars: Comparison of the biodeterioration between Portland cement and calcium aluminate cement », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 121, p. 19-25, juill. 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2017.03.010.

[116] Y.-J. Tang, X.-B. Zuo, S.-L. He, O. Ayinde, et G.-J. Yin, « Influence of slag content and water-binder ratio on leaching behavior of cement pastes », *Constr. Build. Mater.*, vol. 129, p. 61-69, déc. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.003.

[117] N. Schiopu, « Caractérisation des émissions dans l'eau des produits de construction pendant leur vie en oeuvre », INSA Lyon, 2007.

[118] Comité Européen de Normalisation (CEN), « prCEN/TS 14429 Caractérisation des déchets. Influence du pH sur l'émission de constituants inorganiques par les déchets, avec addition de quantités prédéfinies d'acide - base destinées à des états stationnaires. », 2002.

[119] M. Lupsea, L. Tiruta-Barna, et N. Schiopu, « Leaching of hazardous substances from a composite construction product – An experimental and modelling approach for fibre-cement sheets », *J. Hazard. Mater.*, vol. 264, p. 236-245, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.017.

[120] A. Keulen, A. van Zomeren, et J. J. Dijkstra, « Leaching of monolithic and granular alkali activated slag-fly ash materials, as a function of the mixture design », *Waste Manag.*, vol. 78, p. 497-508, août 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.06.019.

[121] C. J. Engelsen, H. A. van der Sloot, G. Wibetoe, G. Petkovic, E. Stoltenberg-Hansson, et W. Lund, « Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 5, p. 446-459, mai 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.02.001.

[122] H. A. van der Sloot, « Comparison of the characteristic leaching behavior of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behavior in construction products during service life and recycling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, n° 7, p. 1079-1096, juill. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00287-8.

[123] B. Lothenbach *et al.*, « Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials », *Cem. Concr. Res.*, vol. 115, p. 472-506, janv. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.04.018.

[124] « Phreeqc | Thermoddem ». [En ligne]. Disponible sur: http://thermoddem.brgm.fr/databases/phreeqc. [Consulté le: 27-janv-2019].

[125] T. T. H. Bach, « Evolution physico-chimique des liants bas PH hydratés : influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins », Université de Bourgogne, 2010.

[126] E. Revertegat *et al.*, « Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment », Final Report FI2W-CT900035, 1997.

[127] C. Roosz, « Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H etM-S-H », Université de Poitiers, 2016.

[128] D. Damidot, S. J. Barnett, F. P. Glasser, et D. E. Macphee, « Investigation of the CaO–Al2O3–SiO2–CaSO4–CaCO3–H2O system at 25°C by thermodynamic calculation », *Adv. Cem. Res.*, vol. 16, n° 2, p. 69-76, avr. 2004, doi: 10.1680/adcr.2004.16.2.69.

[129] D. Nied, K. Enemark-Rasmussen, E. L'Hopital, J. Skibsted, et B. Lothenbach, « Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H) », *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, p. 323-332, janv. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.10.003.

[130] R. Snellings, « Solution-Controlled Dissolution of Supplementary Cementitious Material Glasses at pH 13: The Effect of Solution Composition on Glass Dissolution Rates », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 8, p. 2467-2475, 2013, doi: 10.1111/jace.12480.

[131] C. Yu, W. Sun, et K. Scrivener, « Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution », *Cem. Concr. Res.*, vol. 72, p. 37-47, juin 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.02.015.

[132] R. Taylor, I. G. Richardson, et R. M. D. Brydson, « Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 7, p. 971-983, juill. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.012.

[133] J. I. Escalante-García et J. H. Sharp, « The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, n° 5, p. 695-702, mai 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00471-9.

[134] M. Boháč et M. Gregerová, « The influence of blast-furnace slag hydration products on microcracking of concrete », *Mater. Charact.*, vol. 60, n° 7, p. 729-734, juill. 2009, doi: 10.1016/j.matchar.2008.11.011.

[135] L. Rieger, Éd., *Guidelines for using activated sludge models*. London [u.a]: IWA Publ, 2013.

[136] A. Dauzeres, G. Achiedo, D. Nied, E. Bernard, S. Alahrache, et B. Lothenbach, « Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modeling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, p. 137-150, janv. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.09.002.

[137] J. Olmeda, P. Henocq, E. Giffaut, et M. Grivé, « Modelling of chemical degradation of blended cement-based materials by leaching cycles with Callovo-Oxfordian porewater », *Phys. Chem. Earth Parts ABC*, vol. 99, p. 110-120, juin 2017, doi: 10.1016/j.pce.2017.05.008.

[138] D. Jacques, L. Wang, E. Martens, et D. Mallants, « Modelling chemical degradation of concrete during leaching with rain and soil water types », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 8, p. 1306-1313, août 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.008.

[139] L. Tiruta-Barna, « Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios », *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, n° 2, p. 525-533, sept. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.028.

[140] Y. Yu et Y. X. Zhang, « Coupling of chemical kinetics and thermodynamics for simulations of leaching of cement paste in ammonium nitrate solution », *Cem. Concr. Res.*, vol. 95, p. 95-107, mai 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.028.

[141] Y. Yu, Y. X. Zhang, et A. Khennane, « Numerical modelling of degradation of cement-based materials under leaching and external sulfate attack », *Comput. Struct.*, vol. 158, p. 1-14, oct. 2015, doi: 10.1016/j.compstruc.2015.05.030.

[142] P. Rivard, M. A. Bérubé, J. P. Ollivier, et G. Ballivy, « Decrease of pore solution alkalinity in concrete tested for alkali-silica reaction », *Mater. Struct.*, vol. 40, n° 9, p. 909-921, nov. 2007, doi: 10.1617/s11527-006-9191-z.

[143] P. Rivard, M.-A. Bérubé, J.-P. Ollivier, et G. Ballivy, « Alkali mass balance during the accelerated concrete prism test for alkali–aggregate reactivity », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, n° 8, p. 1147-1153, août 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00020-6.

[144] J. Lindgård *et al.*, « Alkali–silica reaction (ASR)—performance testing: Influence of specimen pre-treatment, exposure conditions and prism size on alkali leaching and prism expansion », *Cem. Concr. Res.*, vol. 53, p. 68-90, nov. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.05.017.

[145] S.-Y. Hong et F. P. Glasser, « Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase », *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, n° 12, p. 1893-1903, déc. 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00187-8.

[146] I. Lognot, I. Klur, et A. Nonat, « NMR and Infrared Spectroscopies of C-S-H and Al-Substituted C-S-H Synthesised in Alkaline Solutions », in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, P. Colombet, H. Zanni, A.-R. Grimmer, et P. Sozzani, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, p. 189-196.

[147] T. T. H. Bach *et al.*, « Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na+/K+ selectivity », *Cem. Concr. Res.*, vol. 51, p. 14-21, sept. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.04.010.

[148] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, K. Scrivener, et D. A. Kulik, « Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H) », *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, p. 122-136, juill. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.03.009.

[149] V. Shah, K. Scrivener, B. Bhattacharjee, et S. Bishnoi, « Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation », *Cem. Concr. Res.*, vol. 109, p. 184-197, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.04.016.

[150] O. Oueslati et J. Duchesne, « Resistance of blended cement pastes subjected to organic acids: Quantification of anhydrous and hydrated phases », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, p. 89-101, janv. 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.007.

[151] M. Rosenqvist, A. Bertron, K. Fridh, et M. Hassanzadeh, « Concrete alteration due to 55years of exposure to river water: Chemical and mineralogical characterisation », *Cem. Concr. Res.*, vol. 92, p. 110-120, févr. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.11.012.

[152] M. Santhanam, M. D. Cohen, et J. Olek, « Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1: Summary of experimental results », *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, n° 6, p. 915-921, juin 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00724-X.

[153] A. Dauzères *et al.*, « On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO2 partial pressure », *Cem. Concr. Res.*, vol. 58, p. 76-88, avr. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.01.010.

[154] B. Lagerblad, « Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions », Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, TR-01-27, sept. 2001.

[155] E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, C. Chlique, A. Dauzères, et I. Pochard, « Magnesium and calcium silicate hydrates, Part I: Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H) », *Appl. Geochem.*, vol. 89, p. 229-242, févr. 2018, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.12.005.

[156] E. Bernard, A. Dauzères, et B. Lothenbach, « Magnesium and calcium silicate hydrates, Part II: Mg-exchange at the interface “low-pH” cement and magnesium environment studied in a C-S-H and M-S-H model system », *Appl. Geochem.*, vol. 89, p. 210-218, févr. 2018, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.12.006.

[157] C. Roosz *et al.*, « Crystal structure of magnesium silicate hydrates (M-S-H): The relation with 2:1 Mg–Si phyllosilicates », *Cem. Concr. Res.*, vol. 73, p. 228-237, juill. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.03.014.

[158] B. Lothenbach, D. Nied, E. L’Hôpital, G. Achiedo, et A. Dauzères, « Magnesium and calcium silicate hydrates », *Cem. Concr. Res.*, vol. 77, p. 60-68, nov. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.06.007.

[159] E. Bernard, B. Lothenbach, D. Rentsch, I. Pochard, et A. Dauzères, « Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H) », *Phys. Chem. Earth Parts ABC*, vol. 99, p. 142-157, juin 2017, doi: 10.1016/j.pce.2017.02.005.

[160] D. Bonen et M. D. Cohen, « Magnesium sulfate attack on portland cement paste-I. Microstructural analysis », *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, n° 1, p. 169-180, janv. 1992, doi: 10.1016/0008-8846(92)90147-N.

[161] Direction des Affaires économique et internationales, « Cahier des clauses techniques générales. Fascicule 71 : Fourniture et pose de conduites d’adduction et de distribution d’eau », 2003.

[162] Z. Shi *et al.*, « Friedel’s salt profiles from thermogravimetric analysis and thermodynamic modelling of Portland cement-based mortars exposed to sodium chloride solution », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 78, p. 73-83, avr. 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.01.002.

[163] Y. Yue, J. J. Wang, P. A. M. Basheer, et Y. Bai, « Raman spectroscopic investigation of Friedel’s salt », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 86, p. 306-314, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.11.023.

[164] T. Chappex et K. L. Scrivener, « The Effect of Aluminum in Solution on the Dissolution of Amorphous Silica and its Relation to Cementitious Systems », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 2, p. 592-597, 2013, doi: 10.1111/jace.12098.

[165] T. Chappex et K. L. Scrivener, « The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction », *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, n° 12, p. 1645-1649, déc. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.09.009.

[166] B. R. Bickmore, K. L. Nagy, A. K. Gray, et A. R. Brinkerhoff, « The effect of Al(OH)4− on the dissolution rate of quartz », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, n° 2, p. 290-305, janv. 2006, doi: 10.1016/j.gca.2005.09.017.

[167] C. Lors, E. D. Hondjuila Miokono, et D. Damidot, « Interactions between Halothiobacillus neapolitanus and mortars: Comparison of the biodeterioration between Portland cement and calcium aluminate cement », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 121, p. 19-25, juill. 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2017.03.010.

[168] S. Goñi, M. S. Hernádez, A. Guerrero, et M. P. Lorenzo, « Effect of temperature on the leaching performance of a simulated cement-based immobilization system. Calcium and hydroxyl behaviour », *Constr. Build. Mater.*, vol. 10, n° 3, p. 171-177, avr. 1996, doi: 10.1016/0950-0618(95)00082-8.

[169] C. Alonso, M. Castellote, I. Llorente, et C. Andrade, « Ground water leaching resistance of high and ultra high performance concretes in relation to the testing convection regime », *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, n° 9, p. 1583-1594, sept. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.04.004.

[170] D. Panias, P. Asimidis, et I. Paspaliaris, « Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment », *Hydrometallurgy*, vol. 59, n° 1, p. 15-29, janv. 2001, doi: 10.1016/S0304-386X(00)00146-8.

[171] « Fabrication | Saint-Gobain PAM France ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.pamline.fr/catalogue/nos-produits/catalogue-annexes/reponses-techniques/fabrication-qualite/fabrication. [Consulté le: 03-avr-2019].

[172] E. Menéndez, T. Matschei, et F. P. Glasser, « Sulfate Attack of Concrete », in *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, vol. 10, M. Alexander, A. Bertron, et N. De Belie, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013, p. 7-74.

[173] D. Bonen et M. D. Cohen, « Magnesium sulfate attack on portland cement paste — II. Chemical and mineralogical analyses », *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, n° 4, p. 707-718, juill. 1992, doi: 10.1016/0008-8846(92)90023-O.

[174] M. P. Lavigne *et al.*, « Innovative approach to simulating the biodeterioration of industrial cementitious products in sewer environment. Part II: Validation on CAC and BFSC linings », *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, p. 409-418, janv. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.10.002.

[175] K. Olivier, « Étude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales », Université Paris-Saclay, 2016.

[176] H. Huang, G. Ye, et D. Damidot, « Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials », *Cem. Concr. Res.*, vol. 60, p. 68-82, juin 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.03.010.

[177] M. Wu, B. Johannesson, et M. Geiker, « A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material », *Constr. Build. Mater.*, vol. 28, n° 1, p. 571-583, mars 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.086.

[178] A. Samson, « La dureté des eaux de la région Centre (utilisations - traitements) », 74 SGN 260 AME, déc. 1974.

[179] Y.-J. Tang, X.-B. Zuo, G.-J. Yin, S.-L. He, et O. Ayinde, « Influence of slag on leaching behavior of cement mortar lined in ductile iron pipe under a flowing solution », *Mater. Des.*, vol. 114, p. 612-622, janv. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.11.096.

[180] C. J. Engelsen, H. A. van der Sloot, et G. Petkovic, « Long-term leaching from recycled concrete aggregates applied as sub-base material in road construction », *Sci. Total Environ.*, vol. 587-588, p. 94-101, juin 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.052.

[181] M. Schwotzer, T. Scherer, et A. Gerdes, « Protective or damage promoting effect of calcium carbonate layers on the surface of cement based materials in aqueous environments », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 9, p. 1410-1418, sept. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.05.001.

ANNEXES

Annexe 1

Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 23/01/2012
N° certificat CE : 0333-CPD-2101

Fiche produit de **Couvrot**
CEM I 52,5 R CE CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm³	Surface Blaine en cm²/g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
30	43	57	65	31.0	170	407	3.10	4450	1

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)	
Perte au feu	1.4	**Principaux**	
SiO_2	19.9	Clinker (K) de *Couvrot*	100.0
Al_2O_3	5.3	Laitier (S)	
Fe_2O_3	2.3	Cendres (V)	
TiO_2	0.3	Calcaire (L ou LL)	
MnO	0.0	Fumées de silice (D)	
CaO	65.1		
MgO	1.0		
SO_3	3.7	**Secondaires**	
K_2O	1.11	Calcaire (L ou LL)	
Na_2O	0.07		
P_2O_5	0.1		
S^-	< 0,02	Total	100.0
Cl^-	0.02		
		Sulfate de calcium	
		Gypse	6.5
Insoluble CEN	0.1	**Additifs**	
Na_2O éq. actif	0.77	*Agent de mouture*	
		Cloter F5903 (AXIM)	0.042
		Agent réducteur	
Colorimétrie (L*)	67	*Sulfate de fer*	0.17

Caractéristiques des constituants

Nature	Caractéristiques	
Clinker (K) Couvrot	CaO/SiO_2	3.1
	C3S+C2S	79
	MgO (%)	1.0
	C3S (%)	67
	C2S (%)	12
	C3A (%)	11
	C4AF (%)	7
Laitier (S)	Laitier vitreux (%)	
	$(CaO+MgO)/SiO_2$	
	$CaO+MgO+SiO_2$ (%)	
Cendres (V)	PF (%)	
	CaO réactive (%)	
	SiO_2 réactive (%)	
Calcaire (L ou LL)	$CaCO_3$ (%)	
	Adsorption bleu méthylène (g/100g)	
	TOC (%)	
Fumées de silice (D)	SiO_2 amorphe (%)	
	PF (%)	
	Aire massique BET (m²/kg)	

Mouture

Broyeur(s)	2 et 1

Stockage

Silo(s)	cf plan de silotage

Etablissement	Vrac	Ensachage
Usine de Couvrot	Oui	Non
Dépôt de Tolbiac	Oui	Non
Dépôt de Guerville	Oui	Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients

afaq ISO 9001 Qualité AFNOR CERTIFICATION
afaq ISO 14001 Environnement AFNOR CERTIFICATION

Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 669 RCS Versailles

Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 23/01/2012
N° certificat CE : 0333-CPD-2207

Fiche produit de **Rombas**
CEM III/B 32,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF "SPM"

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm³	Surface Blaine en cm²/g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
nd	10	25	44	29.5	240	204	2.97	3500	1

Composition élémentaire (%)	
Perte au feu	1.0
SiO_2	29.2
Al_2O_3	9.0
Fe_2O_3	1.2
TiO_2	0.5
MnO	0.3
CaO	49.6
MgO	5.1
SO_3	3.2
K_2O	0.73
Na_2O	0.18
P_2O_5	0.1
S^-	0.57
Cl^-	0.02
Insoluble CEN	0.5
Na_2O éq. actif	0.64
Colorimétrie (L*)	76

Constituants (%)	
Principaux	
Clinker (K) de *Couvrot*	29.0
Laitier (S)	71.0
Cendres (V)	
Calcaire (L ou LL)	
Fumées de silice (D)	
Secondaires	
Calcaire (L ou LL)	
Total	100.0
Sulfate de calcium	
Gypse	
Anhydrite	6.0
Additifs	
Agent réducteur	
Sulfate de fer	0.30

Caractéristiques des constituants

Nature	Caractéristiques	
Clinker (K) Couvrot	CaO/SiO_2	3.1
	C3S+C2S	79
	MgO (%)	1.0
	C3S (%)	67
	C2S (%)	12
	C3A (%)	11
	C4AF (%)	7
Laitier (S)	Laitier vitreux (%)	98.0
	$(CaO+MgO)/SiO_2$	1.4
	$CaO+MgO+SiO_2$ (%)	83.2
Cendres (V)	PF (%)	
	CaO réactive (%)	
	SiO_2 réactive (%)	
Calcaire (L ou LL)	$CaCO_3$ (%)	
	Adsorption bleu méthylène (g/100g)	
	TOC (%)	
Fumées de silice (D)	SiO_2 amorphe (%)	
	PF (%)	
	Aire massique BET (m²/kg)	

Mouture	
Broyeur(s)	5

Stockage	
Silo(s)	cf plan de silotage

Etablissement	Vrac	Ensachage
Usine de Rombas	Oui	Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients

afaq ISO 9001 Qualité AFNOR CERTIFICATION
afaq ISO 14001 Environnement AFNOR CERTIFICATION

Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 689 RCS Versailles

Annexe 2

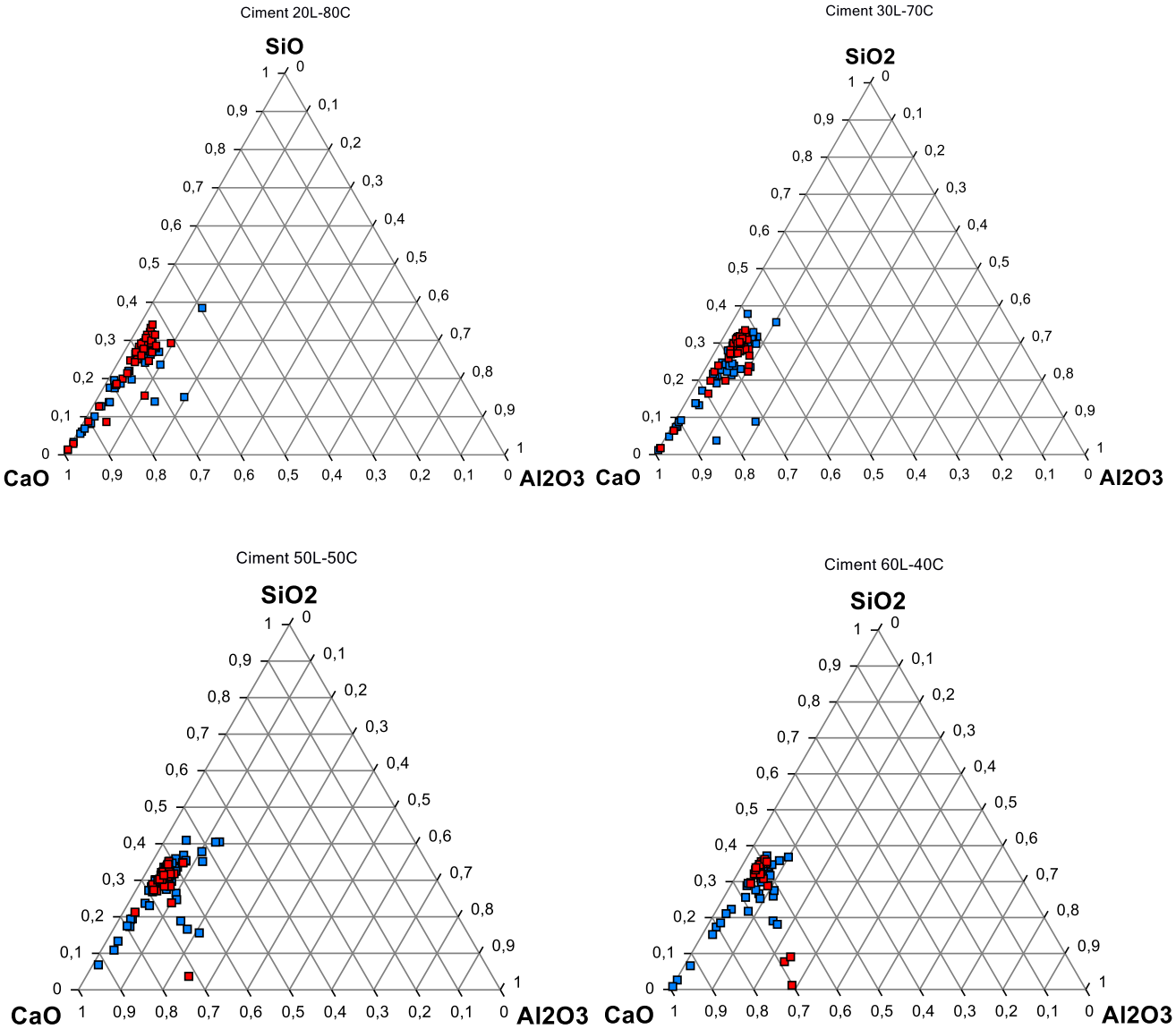


Figure 2.1 : Diagrammes ternaires CaO-SiO_2-Al_2O_3 obtenus pour les compositions 20L-80C, 30L-70C, 50L-50C et 60L-40C

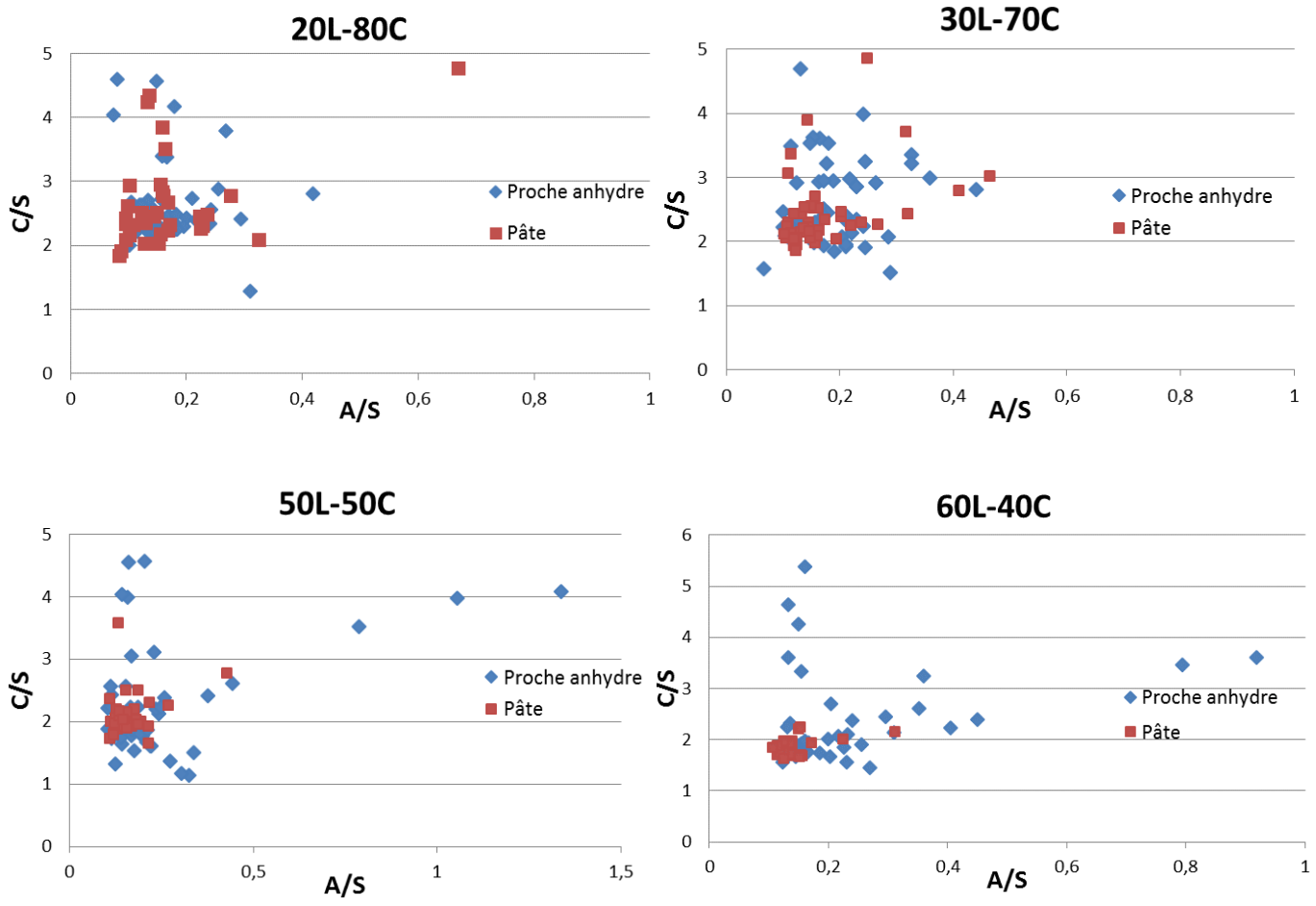


Figure 2.2 : Rapport C/S en fonction du rapport A/S pour les compositions 20L-80C, 30L-70C, 50L-50C et 60L-40C

Annexe 3

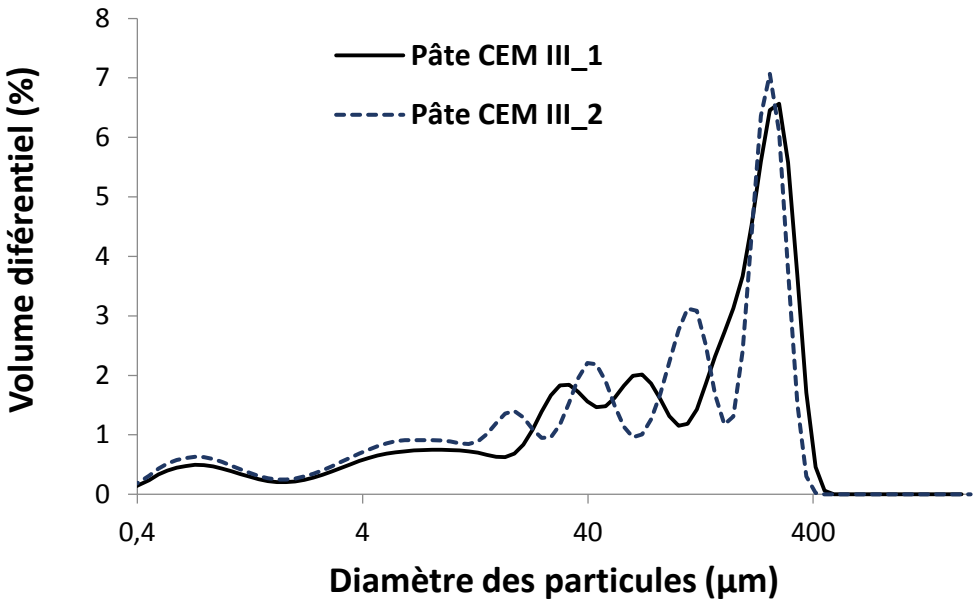


Figure 3.1 : Répartition granulométrique de la pâte de CEM III broyée

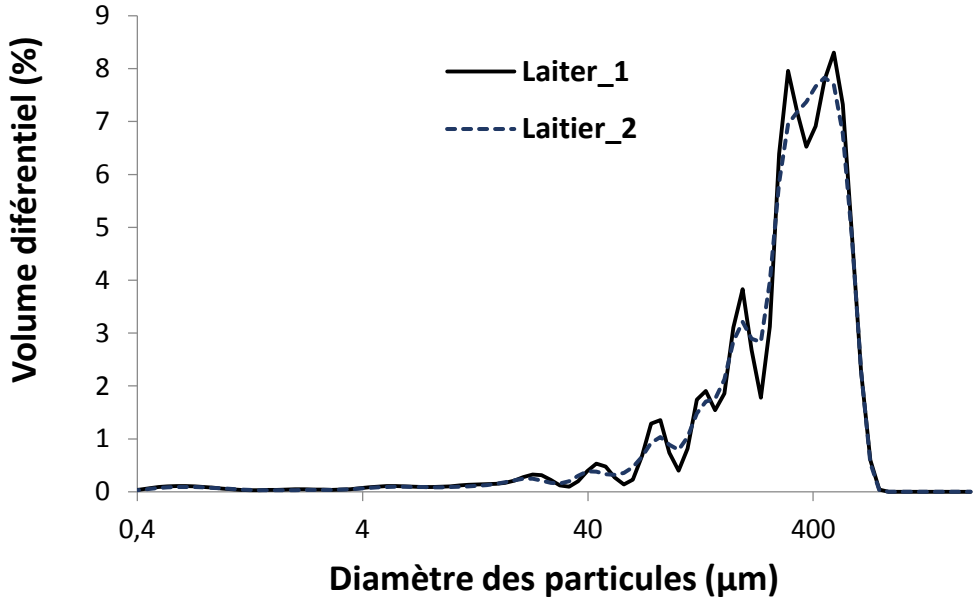


Figure 3.2. : Répartition granulométrique du laitier broyé

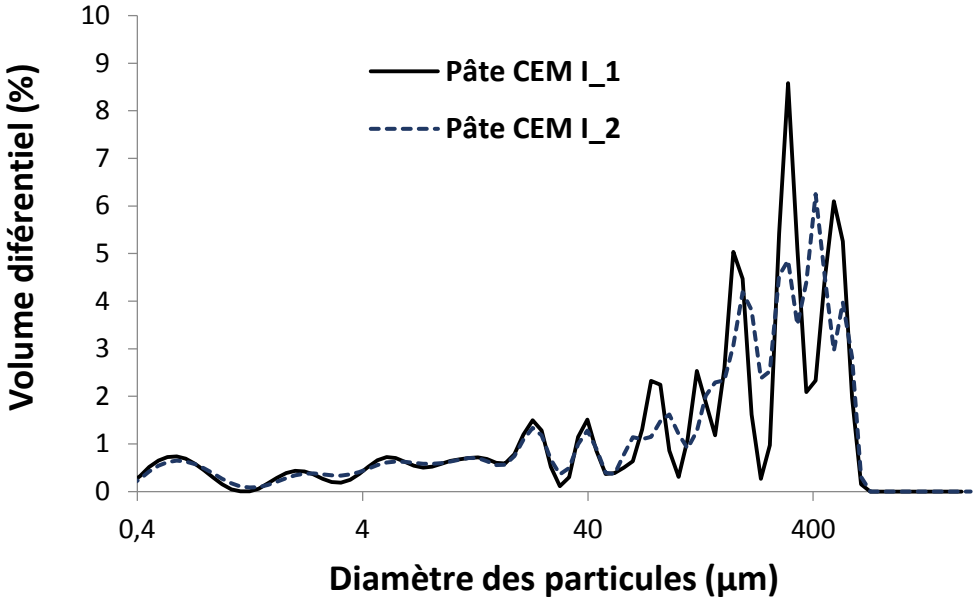


Figure 3.3 : Répartition granulométrique de la pâte de CEM I broyée

Annexe 4

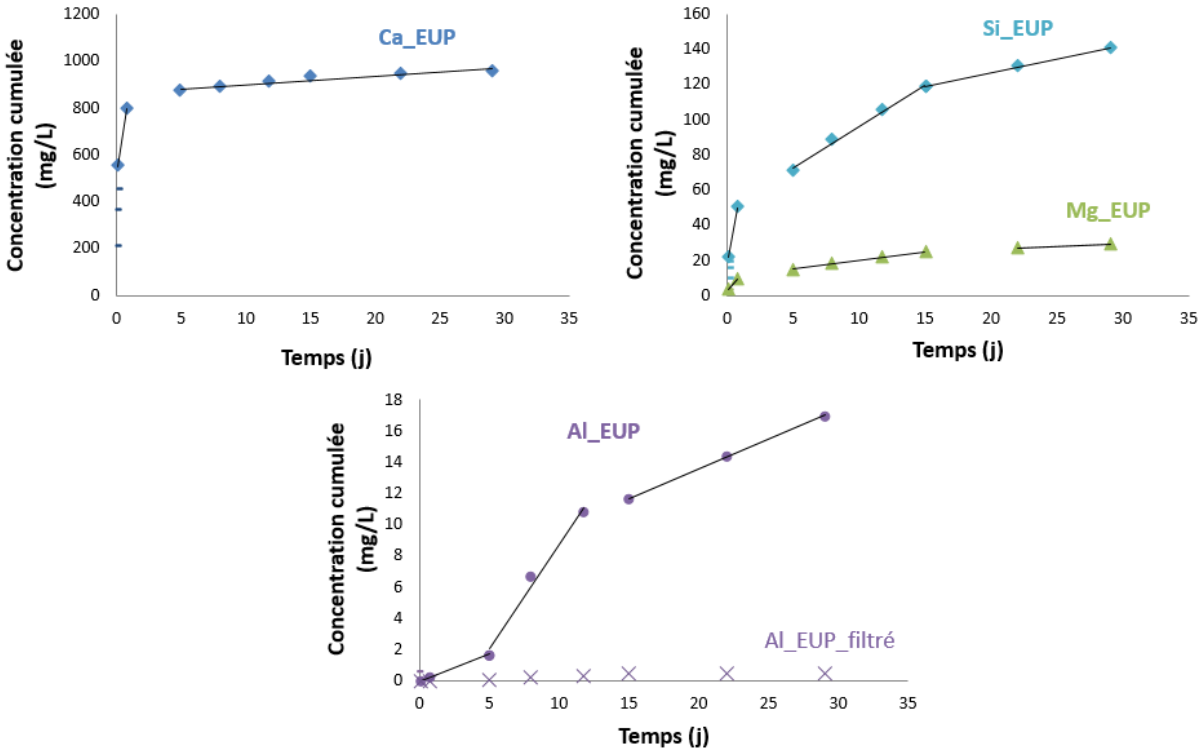


Figure 4.1 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction du temps, les courbes nommées Elément-EUP proviennent de l'analyse des lixiviats acidifiés puis filtrés, la courbe nommée Al_EUP_filtré provient de l'analyse des lixiviats filtrés puis acidifiés

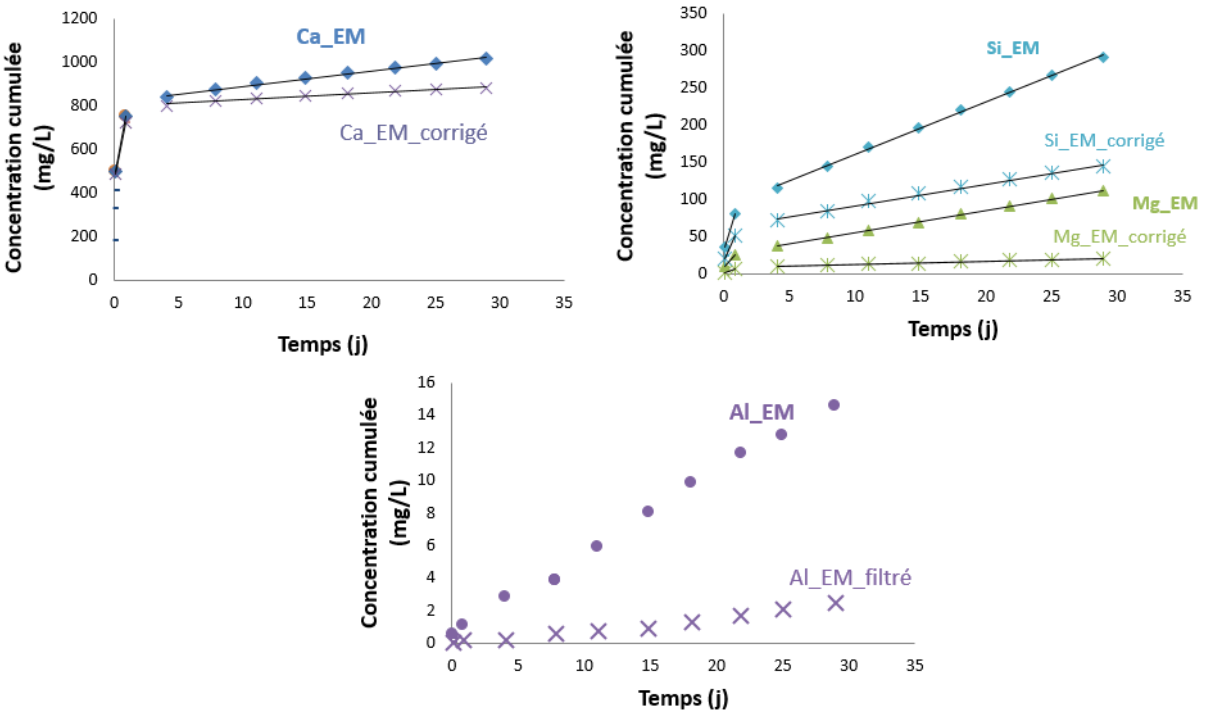


Figure 4.2 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau minéralisée pendant un mois à 30 °C en fonction du temps, les courbes nommées Elément-EUP proviennent de l'analyse des lixiviats acidifiés puis filtrés, la courbe nommée Al_EUP_filtré provient de l'analyse des lixiviats filtrés puis acidifiés

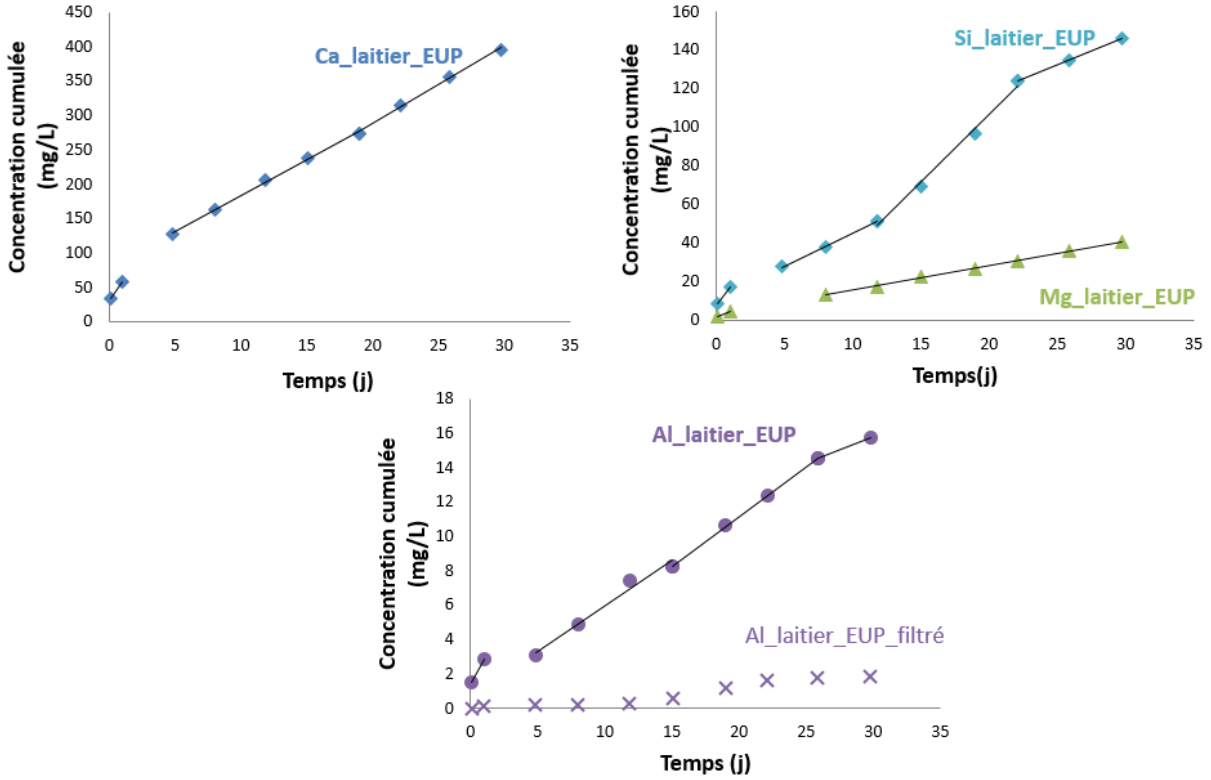


Figure 4.3 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction du temps, les courbes nommées Elément-EUP proviennent de l'analyse des lixiviats acidifiés puis filtrés, la courbe nommée Al_EUP_filtré provient de l'analyse des lixiviats filtrés puis acidifiés

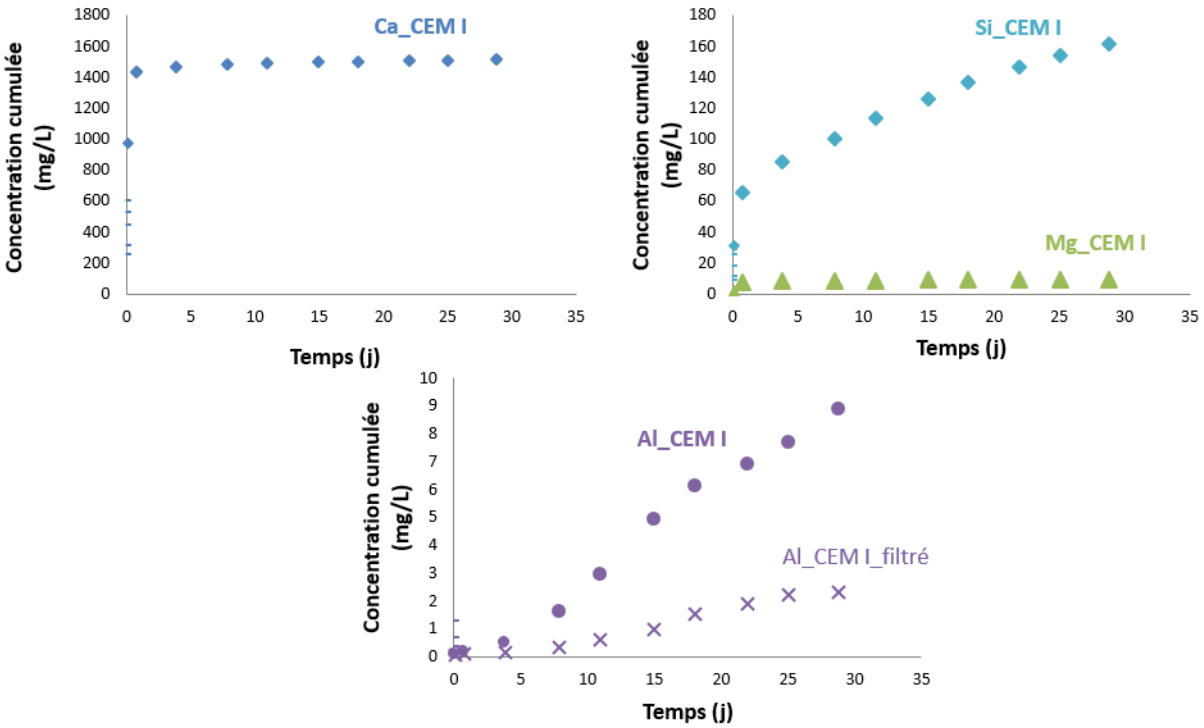


Figure 4.4 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés obtenues lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM I broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C en fonction du temps, les courbes nommées Elément-CEM I proviennent de l'analyse des lixiviats acidifiés puis filtrés, la courbe nommée Al_CEM I_filtré provient de l'analyse des lixiviats filtrés puis acidifiés

Annexe 5

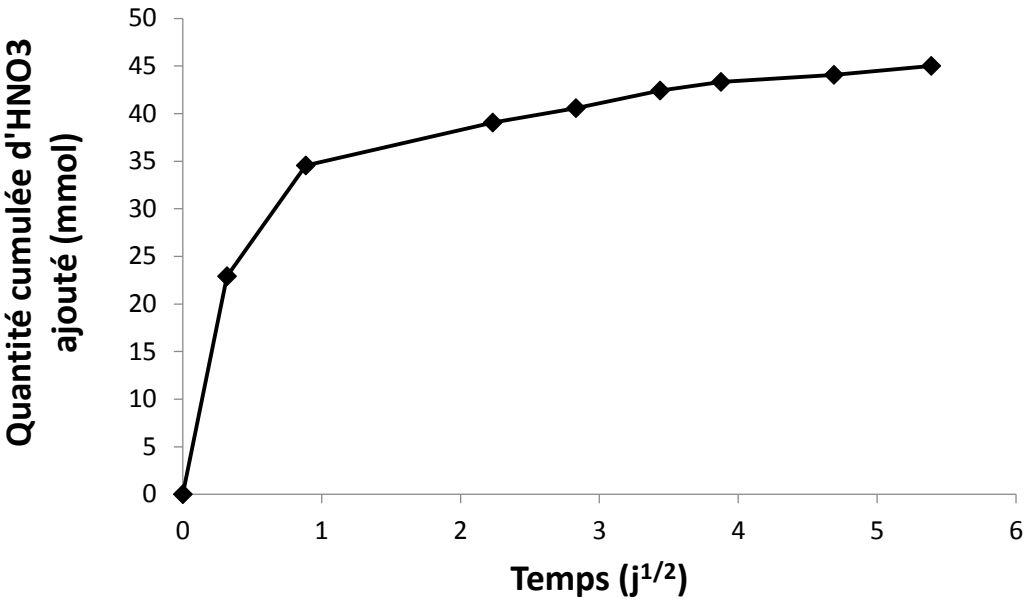


Figure 5.1 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C

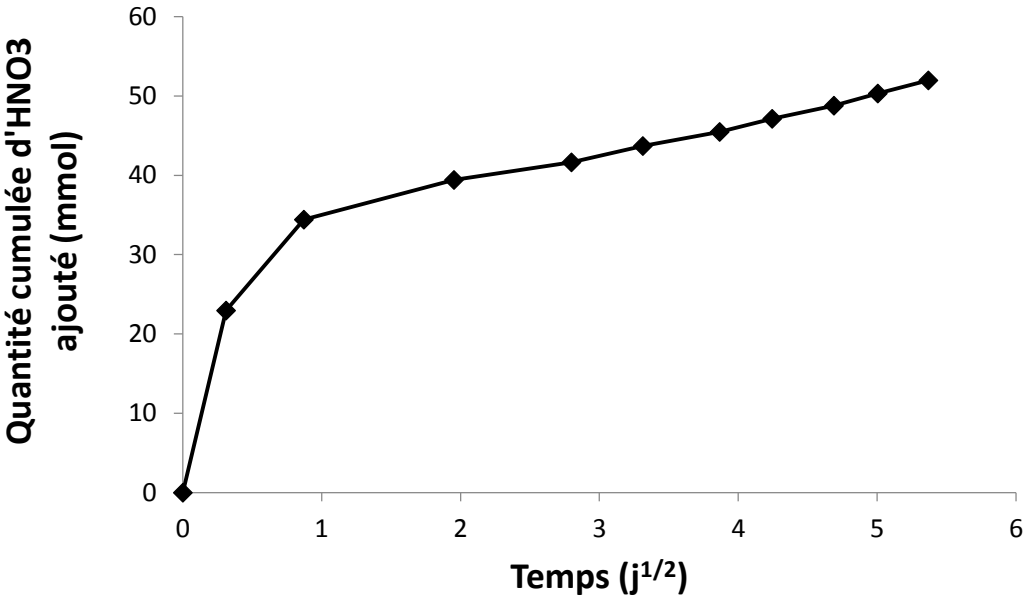


Figure 5.2 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III broyée à l'eau minéralisée pendant un mois à 30 °C

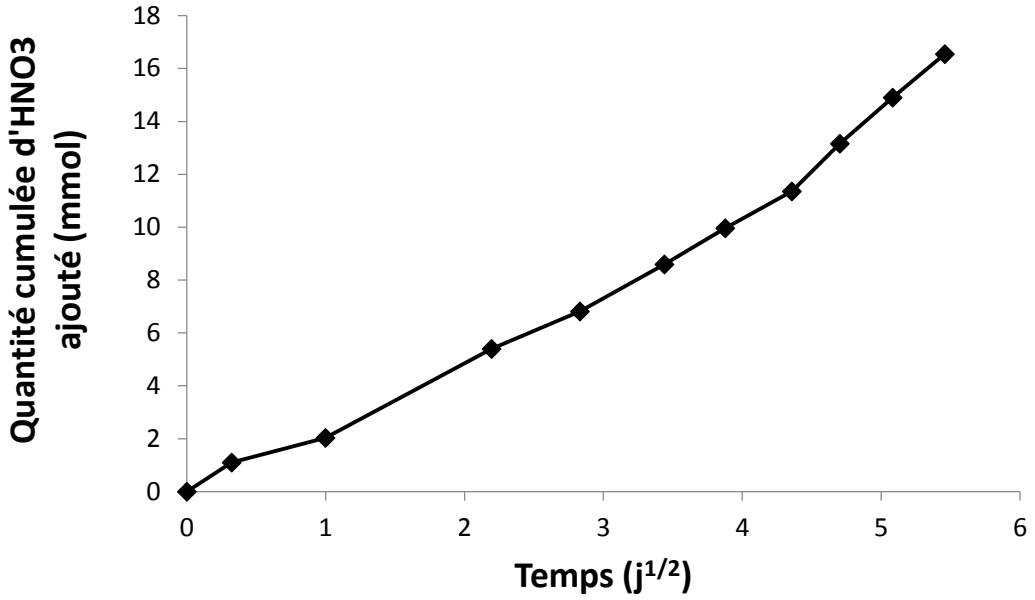


Figure 5.3 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation du laitier broyé à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C

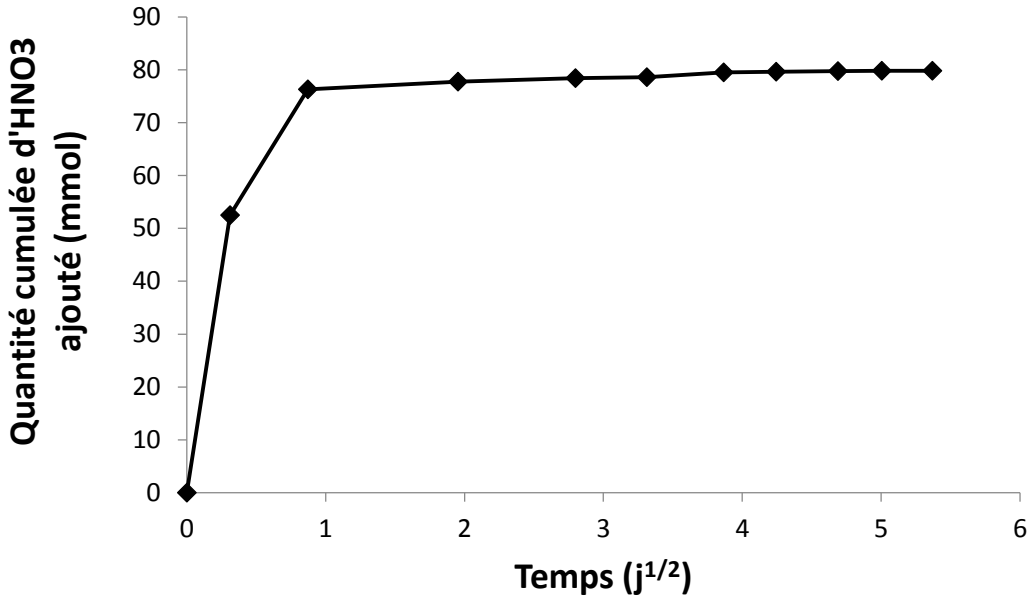


Figure 5.4 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM I broyée à l'eau ultra pure pendant un mois à 30 °C

Annexe 6

```
#systeme CaO SiO2 H2O
SiO2am
      SiO2 + 2 H2O = H4SiO4
      -log_k      -2.85
      -delta_h  3.340 kcal

C1.1SH3.2
      Ca1.1SiO6.3H6.4 + 2.2H+ = 1.1Ca+2 + H4SiO4 + 2.3H2O
      -log_k      16.82
      -delta_h 0 kcal

C1.8SH4.6
      Ca1.8SiO8.4H9.2 + 3.6H+ = 1.8Ca+2 + H4SiO4 + 4.4H2O
      -log_k      32.75
      -delta_h 0 kcal

Portlandite
      Ca(OH)2 + 2H+ = Ca+2 + 2H2O
      -log_k      22.880
      -delta_h -30.69 kcal

Gibbsite
      Al(OH)3 + 3 H+ = Al+3 + 3 H2O
      -log_k        7.15
      -delta_h -22.800 kcal

C3AH6
      Ca3Al2O12H12 + 12H+ = 3Ca+2 + 2Al+3 + 12H2O
      -log_k      78.65
      -delta_h -137.0 kcal

#AFM AFT
Ettringite
      Ca6Al2S3O50H64 + 12H+ = 6Ca+2 + 2Al+3 + 3SO4-2 + 38H2O
      -log_k      55.19
      -delta_h -80.32 kcal

Monosulfo
      Ca4Al2SO22H24 + 12H+ = 4Ca+2 + 2Al+3 + SO4-2 + 18H2O
```

```
      -log_k      71.34
      -delta_h -120.0 kcal

Monochloro
      Ca4Al2Cl2O16H20 + 12H+ = 4Ca+2 + 2Al+3 + 2Cl- + 16H2O
      -log_k      72.37
      -delta_h 0 kcal

Monocarbo
      Ca4Al2CO20H22 + 12H+ = 4Ca+2 + 2Al+3 + CO3-2 + 17H2O
      -log_k      69.57
      -delta_h 0 kcal
Hemicarbo
      Ca4Al2C0.5O18.5H21 + 13H+ = 4Ca+2 + 2Al+3 + 0.5CO3-2 + 17H2O
      -log_k      85.41
      -delta_h 0 kcal

Thaumasite
  (CaSiO3)(CaSO4)(CaCO3)(H2O)15= 3Ca+2 + H4SiO4 +  CO3-2 + SO4-2 + 2OH- +
12H2O
  -log_K    -29.08
  -delta_h 0 kcal

#CASH
HGSILow
      Ca3Al2Si0.3O12H10.8 + 12H+ = 3Ca+2 + 2Al+3 + 0.3H4SiO4 + 10.8H2O
      -log_k      76.11
      -delta_h 0 kcal

HGSIHigh
      Ca3Al2Si0.8O12H8.8 + 12H+ = 3Ca+2 + 2Al+3 + 0.8H4SiO4 + 8.8H2O
      -log_k      72.63
      -delta_h 0 kcal

C2ASH8
      Ca2Al2SiO15H16 + 10H+ = 2Ca+2 + 2Al+3 + H4SiO4 + 11H2O
      -log_k      49.66
      -delta_h 0 kcal

C1.4A0.05SH1.1
```

```
  Ca1.42Al0.05SiO3.04(OH)0.91(H2O)1.12  +  2.99H+  =  0.05Al+++  +  1.42Ca++  +
1.07H2O + H4SiO4
  -log_K 24.33
#valeur modifiée de 0.4 pour avoir domaine stabilité sinon métastable
  -delta_h 0 kcal

#HT
M4AH10
  Mg4Al2(OH)14:3H2O = 4Mg+2 + 2Al(OH)4- + 6OH- + 3H2O
  -log_K    -56.0214
  -delta_h 0 kcal

M4AH10CO3
  Mg4Al2(OH)12CO3:3H2O = 4Mg+2 + 2Al(OH)4- + CO3-2 + 4OH- + 3H2O
  -log_K    -51.142
  -delta_h 0 kcal

Brucite
  Mg(OH)2 = Mg+2 + 2H2O -2H+
  -log_K    16.298
  -delta_h 0 kcal

M6AH13
      Mg6Al2O22H26 + 18H+ = 6Mg+2 + 2Al+3 + 22H2O
      -log_k      104.5
      -delta_h 0 kcal

Magnesite
  MgCO3 = -H+ + HCO3- + Mg+2
  -logK     2.2936
  -delta_h 0 kcal

#MSH
M3S4H5
  Mg3Si4O16H10 + 6H2O= 3Mg+2 + 4H4SiO4 + 6OH-
  -logK     -57.6
  -delta_h 0 kcal

M3S2H5
  Mg3Si2O12H10 + 2H2O= 3Mg+2 + 2H4SiO4 + 6OH-
  -logK     -47.1
```

```
  -delta_h 0 kcal

#alkalies carbonate gypsum
Gypsum
      CaSO4:2H2O = Ca+2 + SO4-2 + 2 H2O
      -log_k      -4.58
      -delta_h -0.109 kcal
      -analytic   68.2401     0.0   -3221.51    -25.0627

Calcite
      CaCO3 = CO3-2 + Ca+2
  -log_k    -8.445
      -delta_h -2.297 kcal

Dolomite
  CaMg(CO3)2 = -2H+ + Ca+2 + Mg+2 + 2HCO3-
  -log_k    2.5135
      -delta_h  -9.436 kcal

K2SO4
      K2SO4 = 2K+ + SO4-2
      -log_k      -1.66
      -delta_h 0 kcal

Syngenite
      CaK2S2O8 = Ca+2 + 2K+ + 2SO4-2
      -log_k      -7.44
      -delta_h 0 kcal
```

Tableau 6.1 : Espèces en solution présentes dans la base de données utilisée

Eléments	Espèces en solution	
	OH^-	
	H^+	
	H_2O	
Al	$Al(OH)_4^-$	Al^{+3}
	$Al(OH)_3$	$AlSO_4^+$
	$Al(OH)_2^+$	$Al(SO_4)_2^-$
	$AlOH^{+2}$	$AlHSO_4^{+2}$
C(-4)	CH_4	
C(4)	$CaCO_3$	CO_2
	HCO_3^-	$MgCO_3$
	CO_3^{-2}	$MgHCO_3^+$
	$CaHCO_3^+$	$(CO_2)_2$
Ca	Ca^{+2}	$CaCO_3$
	$CaSO_4$	$CaHCO_3^+$
	$CaOH^+$	$CaHSO_4^+$
H(0)	H_2	
Mg	Mg^{+2}	$MgCO_3$
	$MgSO_4$	$MgHCO_3^+$
	$MgOH^+$	
N(-3)	NH_3	
	NH_4+	
	NH_4SO_4-	
N(0)	N_2	
N(3)	NO_2-	
N(5)	NO_3-	
O(0)	O_2	
S(-2)	HS^-	
	S^{-2}	
	H_2S	
S(6)	SO_4^{-2}	$AlSO_4^+$
	$CaSO_4$	$Al(SO_4)_2^-$
	$MgSO_4$	$AlHSO_4^{+2}$
	HSO_4^-	$NH_4SO_4^-$
	$CaHSO_4^+$	
Si	$H_3SiO_4^-$	
	H_4SiO_4	
	$H_2SiO_4^{-2}$	

Annexe 7

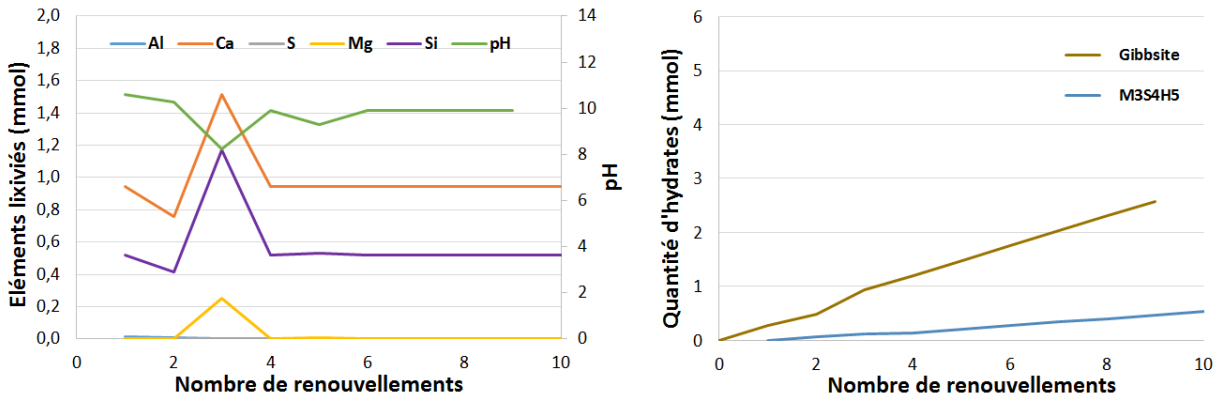


Figure 7.1 : Assemblage minéralogique des phases et éléments lixiviés obtenus suite à la modélisation thermodynamique de la lixiviation du laitier broyée à l'eau ultra pure – Cas où la précipitation des M-S-H est autorisée

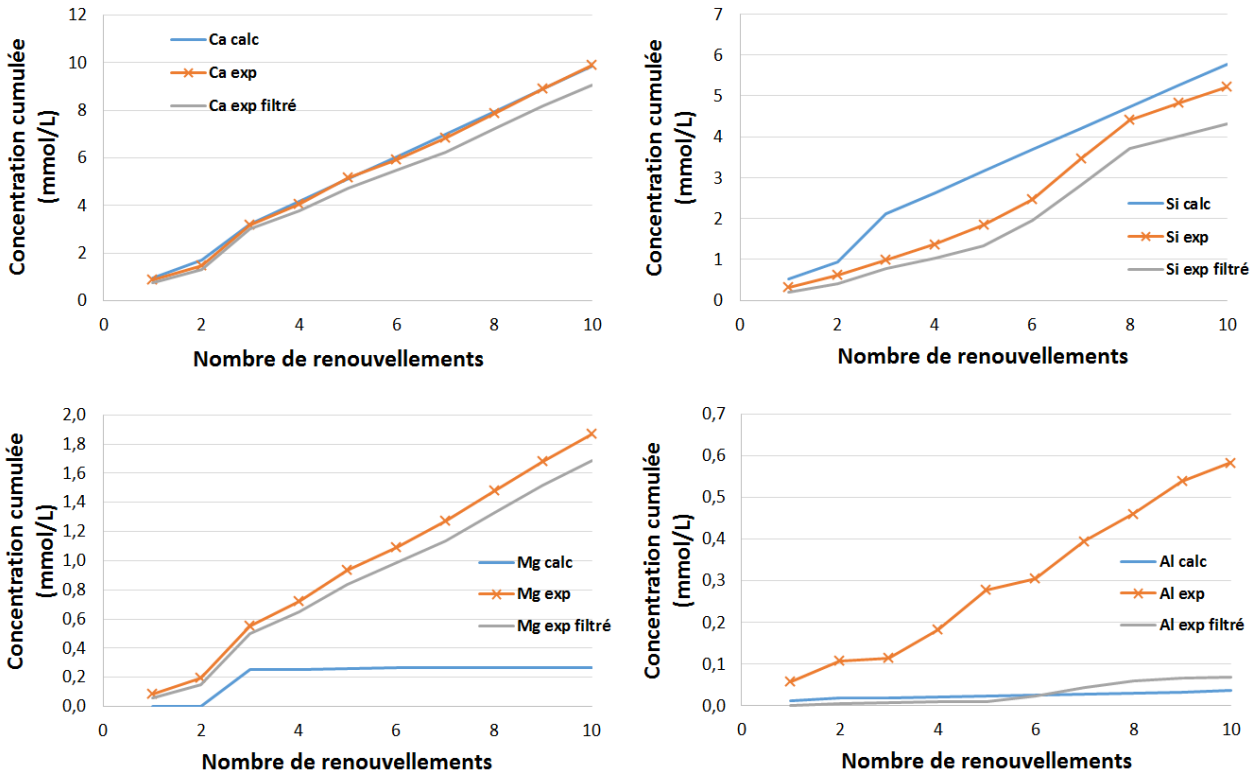


Figure 7.2 : Comparaison des courbes de concentrations cumulées en fonction du nombre de renouvellements obtenues par modélisation (notées calc) et expérimentalement (notées exp en et exp filtré) – Cas où la précipitation des M-S-H est autorisée

Tableau 7.1 : Extrait de la matrice de Gujer du système cimentaire utilisé

Gujer kinetic matrix

Name	S_{CO2}	S_{Al}	S_{Ca}	S_{Mg}	S_{SO4}	S_{SiO2}	X_{H4SiO4}	X_{AFt}	X_{CH}	$X_{CSH1,8}$	$X_{CSH1,1}$	X_{M4AH10}	X_{AFmc}	X_{CaCO3}	$X_{Stratlingite}$	X_{Gypse}	$X_{Gibbsite}$	$X_{Laitier}$	X_{M3S4H5}	X_{M3S2H5}	X_{CASH}	Rate
dissolution CSH1.8			$0.7*AM_{Ca}/MM_{CSH1,8}$							-1	$MM_{CSH1,1}/MM_{CSH1,8}$											$q_{CSH1,8}*PrecipDrivingForce_{CSH1,8}^{\wedge 2}$
dissolution CSH1.1			$1.1*AM_{Ca}/MM_{CSH1,1}$				$MM_{H4SiO4}/MM_{CSH1,1}$				-1											$q_{CSH1,1}*PrecipDrivingForce_{CSH1,1}^{\wedge 2}$
dissolution gel de silice						AM_{Si}/MM_{H4SiO4}	-1															$q_{H4SiO4}*PrecipDrivingForce_{H4SiO4}^{\wedge 2}$
dissolution portlandite			AM_{Ca}/MM_{CH}						-1													$q_{CH}*PrecipDrivingForce_{CH}^{\wedge 2}$
dissolution ettringite		$2*AM_{Al}/MM_{AFt}$	$6*AM_{Ca}/MM_{AFt}$		$3*AM_{S}/MM_{AFt}$			-1														$q_{AFt}*PrecipDrivingForce_{AFt}^{\wedge 2}$
dissolution hydrotalcite		$2*AM_{Al}/MM_{M4AH10}$		$4*AM_{Mg}/MM_{M4AH10}$								-1										$q_{M4AH10}*PrecipDrivingForce_{M4AH10}^{\wedge 2}$
dissolution Afmc	$1*AM_{C}/MM_{AFmc}$	$2*AM_{Al}/MM_{AFmc}$	$4*AM_{Ca}/MM_{AFmc}$										-1									$q_{AFmc}*PrecipDrivingForce_{AFmc}^{\wedge 2}$
dissolution calcite	$1*AM_{C}/MM_{CaCO3}$		$1*AM_{Ca}/MM_{CaCO3}$											-1								$q_{CaCO3}*PrecipDrivingForce_{CaCO3}^{\wedge 2}$
dissolution stratlingite		$2*AM_{Al}/MM_{stratlingite}$	$2*AM_{Ca}/MM_{stratlingite}$			$AM_{Si}/MM_{stratlingite}$									-1							$q_{Stratlingite}*PrecipDrivingForce_{Stratlingite}^{\wedge 2}$
dissolution gypse			AM_{Ca}/MM_{gypse}		AM_{S}/MM_{gypse}											-1						$q_{Gypse}*PrecipDrivingForce_{Gypse}^{\wedge 2}$
dissolution gibbsite		$AM_{Al}/MM_{gibbsite}$															-1					$q_{Gibbsite}*PrecipDrivingForce_{Gibbsite}^{\wedge 2}$
dissolution laitier		$i_{Al,Laitier}$	$i_{Ca,Laitier}$	$i_{Mg,Laitier}$	$i_{S,Laitier}$	$i_{Si,Laitier}$												-1				$q_{Laitier,DISS}*X_{Laitier}^{\wedge(9/4)}$
dissolution M3S4H5				$3*AM_{Mg}/MM_{M3S4H5}$			$4*MM_{H4SiO4}/MM_{M3S4H5}$												-1			$q_{M3S4H5}*PrecipDrivingForce_{M3S4H5}^{\wedge 2}$
dissolution M3S2H5				$3*AM_{Mg}/MM_{M3S2H5}$			$2*MM_{H4SiO4}/MM_{M3S2H5}$													-1		$q_{M3S2H5}*PrecipDrivingForce_{M3S2H5}^{\wedge 2}$
dissolution CASH		$0.05*AM_{Al}/MM_{CASH}$	$0.32*AM_{Ca}/MM_{CASH}$								$MM_{CSH1,1}/MM_{CASH}$										-1	$q_{CASH}*PrecipDrivingForce_{CASH}^{\wedge 2}$

Tableau 7.2 : Constantes cinétiques de précipitation de de dissolution associées aux phases considérées

Symbole	Nom	Valeur	Unité
$qCaCO_3$,PREC	Rate of $CaCO_3$ precipitation	25	$g.m^{-3}.d^{-1}$
$qCaCO_3$,DISS	Rate of $CaCO_3$ dissolution	2,5	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qAFt,PREC	Rate of qAFt,PREC	2000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qAFt,DISS	Rate of qAFt,DISS	200	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCH,PREC	Rate of qCH,PREC	200000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCH,DISS	Rate of qCH,DISS	20000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCSH1,8,PREC	Rate of qCSH1,8,PREC	200000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCSH1,8,DISS	Rate of qCSH1,8,DISS	20000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCSH1,1,PREC	Rate of qCSH1,1,PREC	100000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCSH1,1,DISS	Rate of qCSH1,1,DISS	10000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qH_4SiO_4,PREC	Rate of qH_4SiO_4,PREC	100000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qH_4SiO_4,DISS	Rate of qH_4SiO_4,DISS	1000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qM_4AH_{10},PREC	Rate of qM_4AH_{10},PREC	45	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qM_4AH_{10},DISS	Rate of qM_4AH_{10},DISS	4,5	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qAFmc,PREC	Rate of qAFmc,PREC	5000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qAFmc,DISS	Rate of qAFmc,DISS	500	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qGibbsite,PREC	Rate of qGibbsite,PREC	2	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qGibbsite,DISS	Rate of qGibbsite,DISS	0,2	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qLaitier,DISS	Rate of qLaitier,DISS	0,0000003	$g.m^{-3}.d^{-1}$
$qM_3S_4H_5$,PREC	Rate of $qM_3S_4H_5$,PREC	10000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
$qM_3S_4H_5$,DISS	Rate of $qM_3S_4H_5$,DISS	1000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
$qM_3S_2H_5$,PREC	Rate of $qM_3S_2H_5$,PREC	10000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
$qM_3S_2H_5$,DISS	Rate of $qM_3S_2H_5$,DISS	1000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCASH,PREC	Rate of qCASH,PREC	200000	$g.m^{-3}.d^{-1}$
qCASH,DISS	Rate of qCASH,DISS	20000	$g.m^{-3}.d^{-1}$

Annexe 8

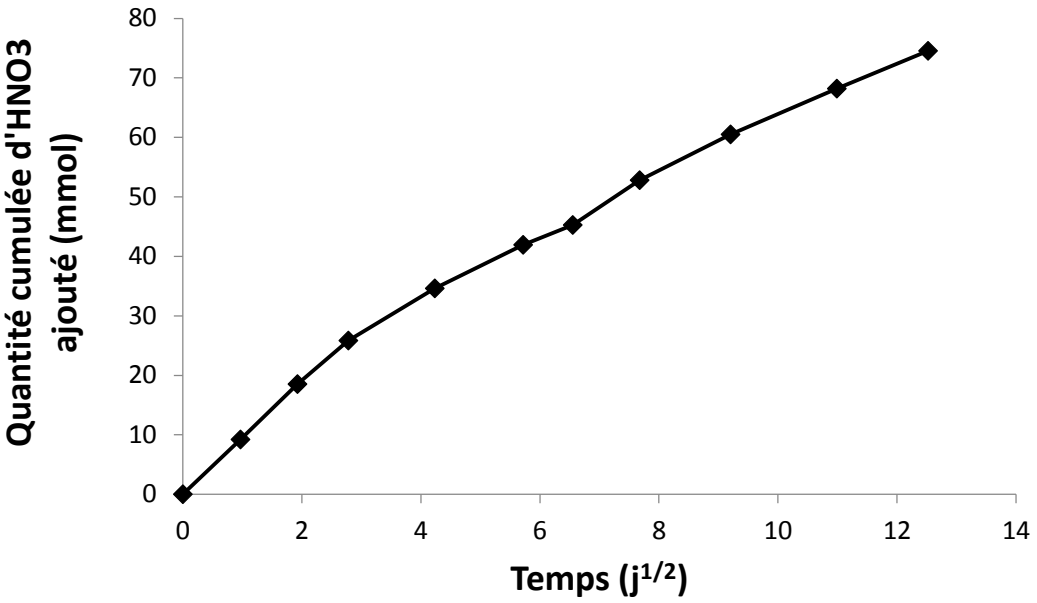


Figure 8.1 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III polie à l'eau ultra pure pendant 6 mois

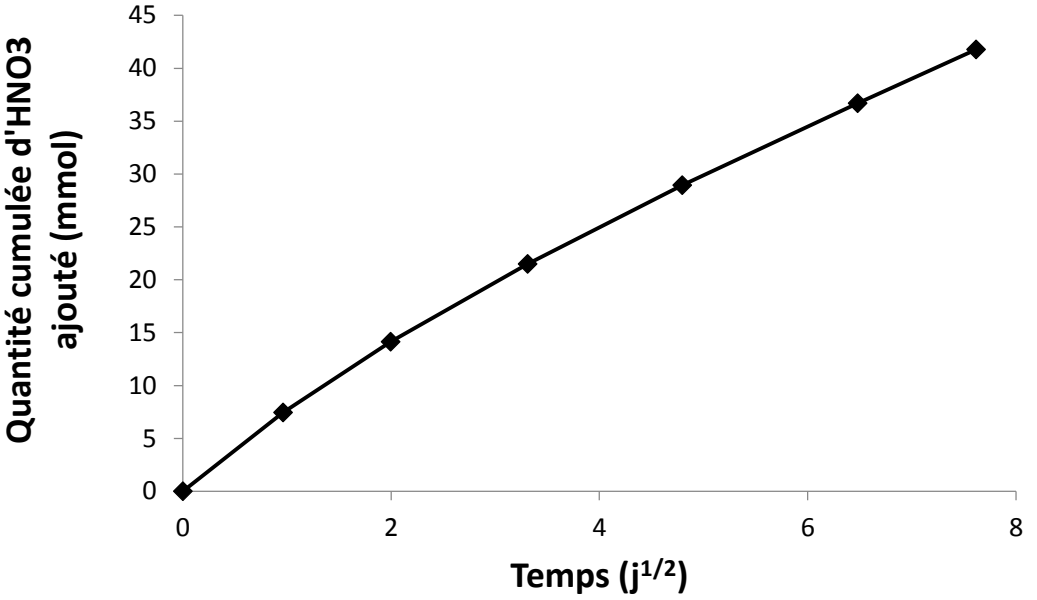


Figure 8.2 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III moulée à l'eau ultra pure pendant 2 mois

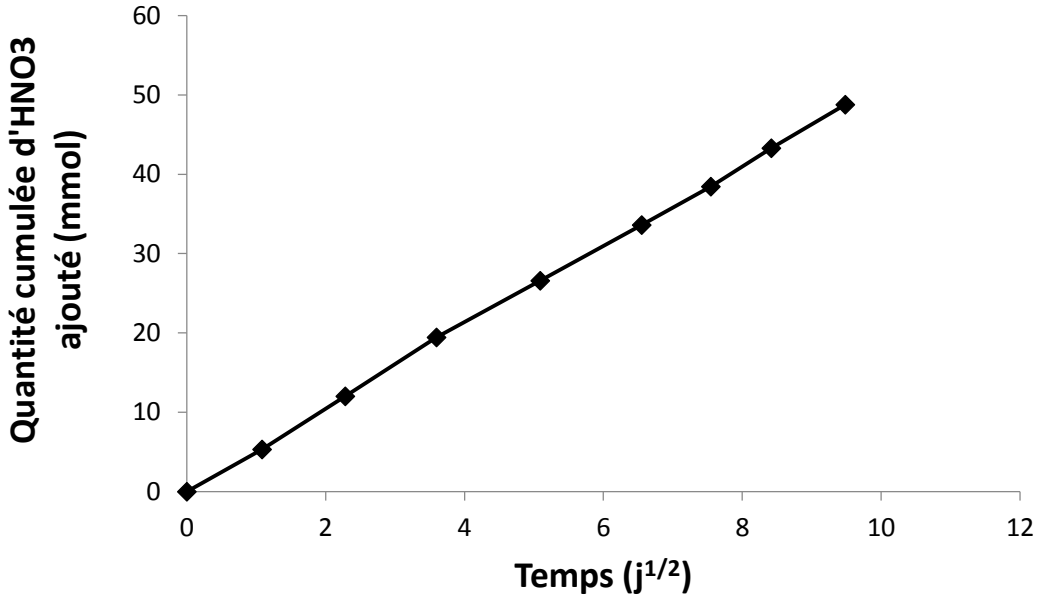


Figure 8.3 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III polie à l'eau minéralisée pendant 3 mois

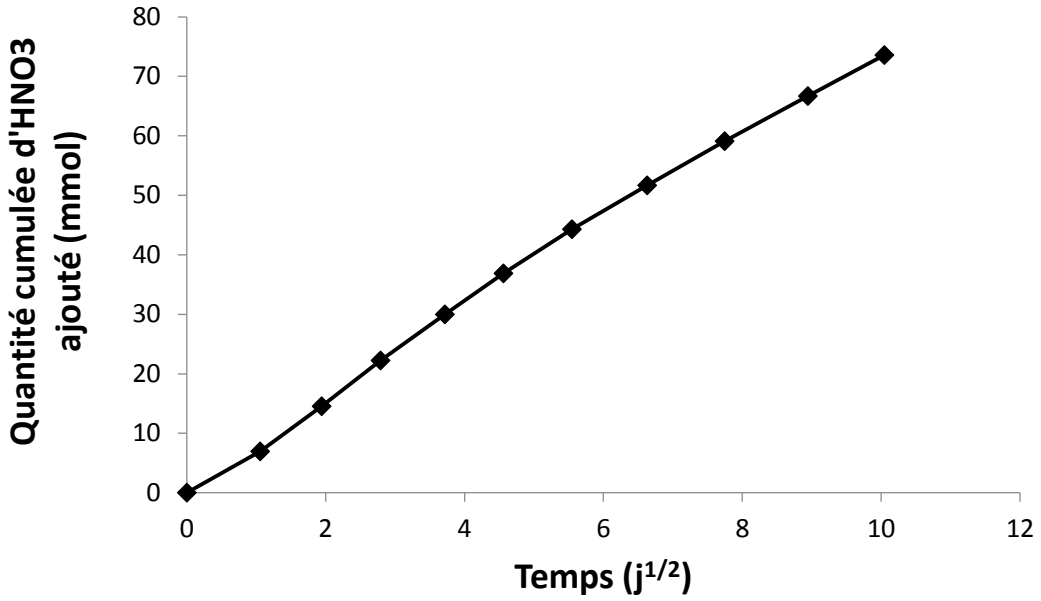


Figure 8.4 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III polie à l'eau minéralisée pendant 3 mois à 30 °C

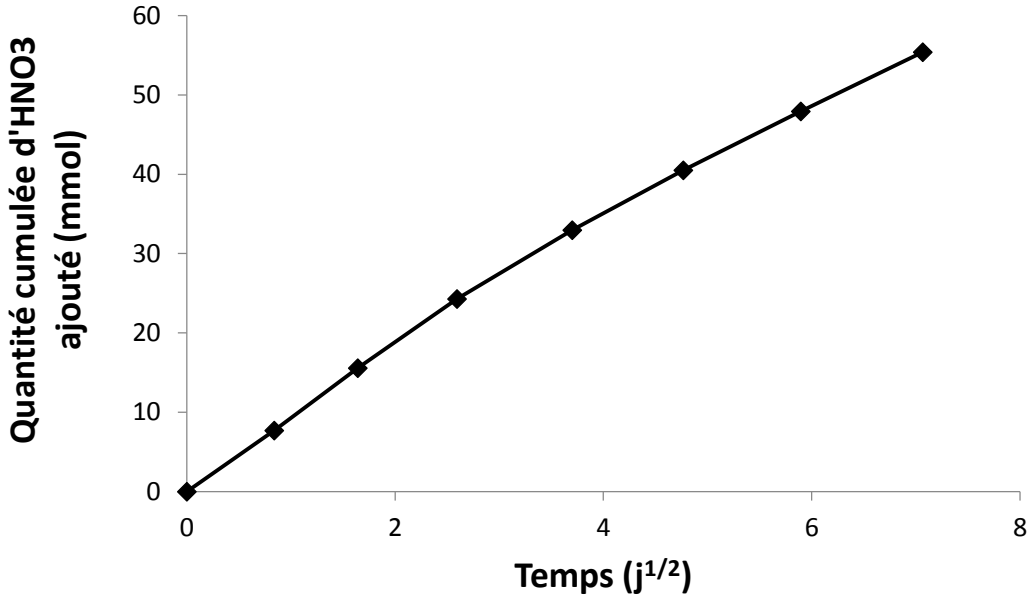


Figure 8.5 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III polie par une solution de $MgCl_2$ pendant 1,5 mois à 30 °C

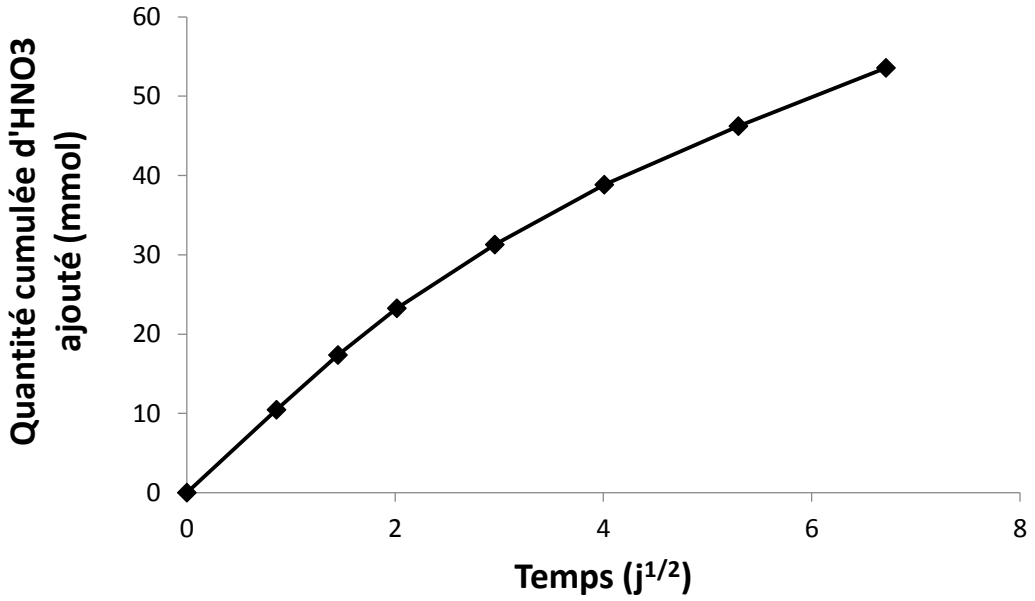


Figure 8.6 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation de la pâte cimentaire CEM III polie par une solution d' $AlCl_3$ pendant 1,5 mois à 30 °C

Annexe 9

Les renouvellements ont été réalisés tous les 30 mL d'HNO_3 ajoutés au cours d'une première phase (premier mois), puis tous les 20 mL d'HNO_3 ajouté au cours d'une deuxième phase (deux derniers mois) afin d'intensifier l'altération. La ligne pointillée rouge sur chaque graphique de la Figure 6.1 marque la transition entre la première et la deuxième phase.

Les résultats obtenus pour le test de lixiviation semi-dynamique réalisé à l'eau ultra pure pendant 6 mois sont comparés aux résultats obtenus après 3 mois de lixiviation. Les marqueurs pleins représentent le test réalisé pendant 6 mois et les marqueurs vides correspondent au test réalisé pendant 3 mois

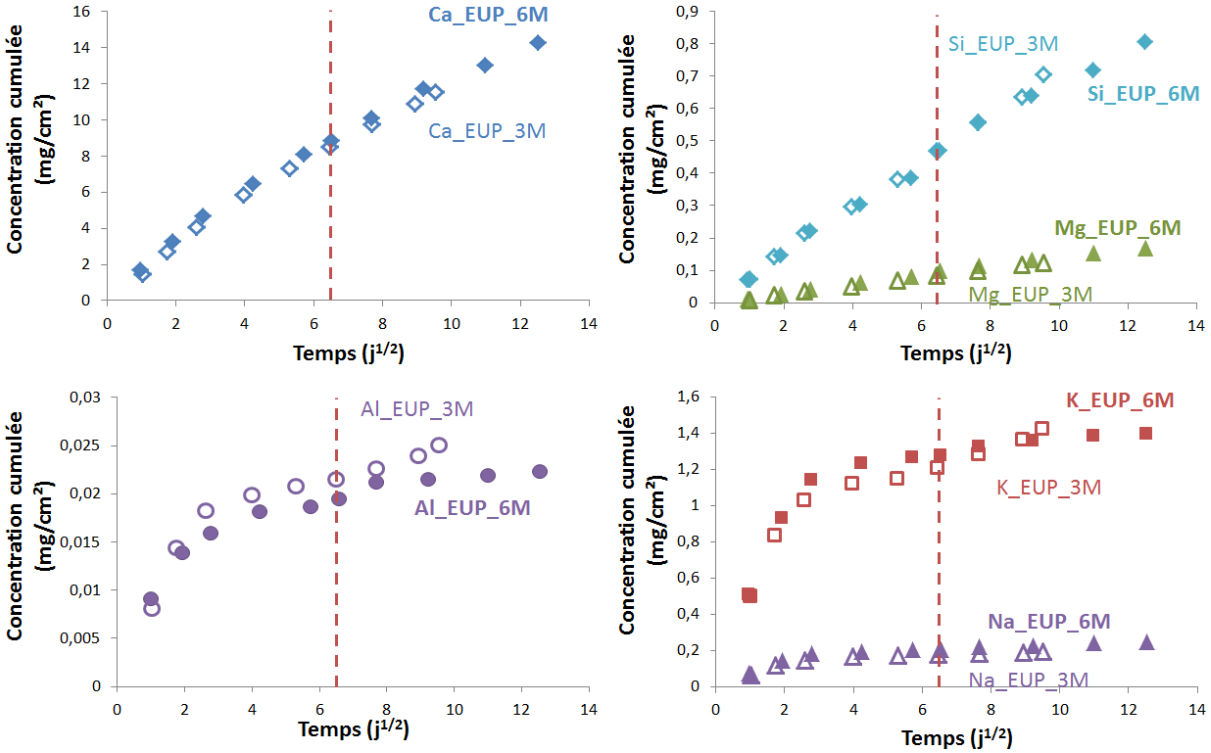


Figure 9.1 : Concentrations cumulées des différents éléments lixiviés par l'eau ultra pure en fonction de la racine carrée du temps lors des essais réalisés pendant 3 mois (formes vides) et 6 mois (formes pleines)

Annexe 10

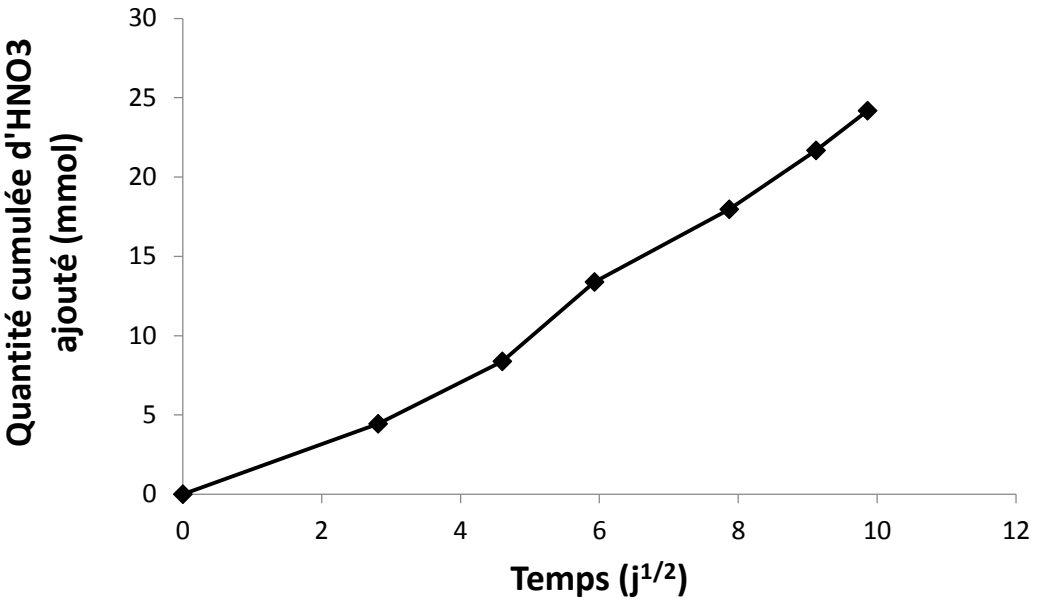


Figure 10.1 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation du revêtement du tuyau neuf à l'eau ultra pure pendant 3 mois

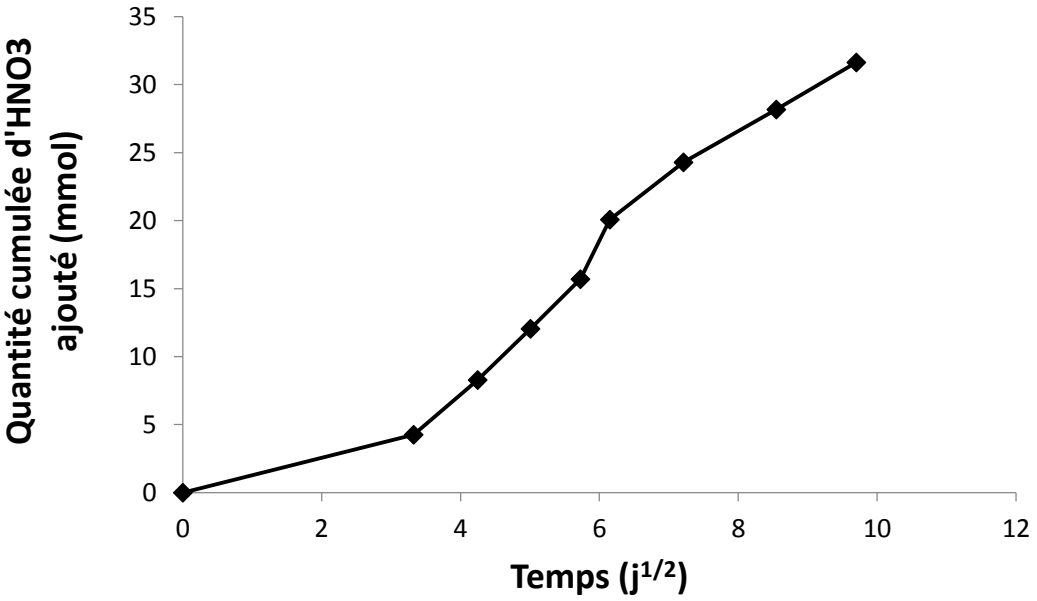


Figure 10.2 : Quantité cumulée d'acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps lors de la lixiviation du revêtement du tuyau neuf à l'eau minéralisée pendant 3 mois