



**HAL**  
open science

# Étude de la réaction alcali-silice au sein de bétons formulés pour le conditionnement de concentrats d'évaporation

Nicolas Courtois

► **To cite this version:**

Nicolas Courtois. Étude de la réaction alcali-silice au sein de bétons formulés pour le conditionnement de concentrats d'évaporation. Matériaux. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2020. Français. NNT : 2020MTLD0008 . tel-03141388

**HAL Id: tel-03141388**

**<https://theses.hal.science/tel-03141388>**

Submitted on 15 Feb 2021

**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.



Numéro d'ordre :

**UNIVERSITÉ DE LILLE  
IMT LILLE-DOUAI**

École doctorale **SMRE 104**

Unité de recherche **Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement**

Thèse présentée par **Nicolas COURTOIS**

Soutenue le **26 novembre 2020**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Géoscience, Écologie, Paléontologie, Océanographie**

# Étude de la réaction alcali-silice au sein de bétons formulés pour le conditionnement de concentrats d'évaporation

**Thèse dirigée par** David BULTEEL directeur  
Céline CAU DIT COUMES co-encadrante

## Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Éric GARCIA-DIAZ Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE	professeur à l'IMT Mines Alès professeur à l'ESPCI
<i>Examineurs</i>	Cyrille ALBERT-MERCIER Sébastien RÉMOND Seifallah BEN HADJ HASSINE	MCF à l'UPHF professeur à l'Université d'Orléans ingénieur-chercheur à l'ONDRAF
<i>Invité</i>	Noureddine RAFAI	ingénieur-expert au LERM
<i>Directeurs de thèse</i>	David BULTEEL Céline CAU DIT COUMES	professeur à l'IMT Lille-Douai ingénieur-chercheur HDR au CEA





UNIVERSITÉ DE LILLE  
IMT LILLE-DOUAI

École doctorale SMRE 104

Unité de recherche **Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement**

Thèse présentée par **Nicolas COURTOIS**

Soutenue le **26 novembre 2020**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Géoscience, Écologie, Paléontologie, Océanographie**

# Étude de la réaction alcali-silice au sein de bétons formulés pour le conditionnement de concentrats d'évaporation

**Thèse dirigée par** David BULTEEL directeur  
Céline CAU DIT COUMES co-encadrante

## Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Éric GARCIA-DIAZ Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE	professeur à l'IMT Mines Alès professeur à l'ESPCI
<i>Examineurs</i>	Cyrille ALBERT-MERCIER Sébastien RÉMOND Seifallah BEN HADJ HASSINE	MCF à l'UPHF professeur à l'Université d'Orléans ingénieur-chercheur à l'ONDRAF
<i>Invité</i>	Noureddine RAFAI	ingénieur-expert au LERM
<i>Directeurs de thèse</i>	David BULTEEL Céline CAU DIT COUMES	professeur à l'IMT Lille-Douai ingénieur-chercheur HDR au CEA





UNIVERSITÉ DE LILLE  
IMT LILLE-DOUAI

Doctoral School SMRE 104

University Department **Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement**

Thesis defended by **Nicolas COURTOIS**

Defended on **26<sup>th</sup> November, 2020**

In order to become Doctor from Université de Lille

Academic Field **Geoscience, Ecology, Paleontology, Oceanography**

# Study of alkali-silica reaction occurring in concretes designed for evaporator concentrates immobilization

**Thesis supervised by** David BULTEEL Supervisor  
Céline CAU DIT COUMES Co-Monitor

## Committee members

<i>Referees</i>	Éric GARCIA-DIAZ Jean-Baptiste D'ESPOSE DE LACAILLERIE	Professor at IMT Mines Alès Professor at ESPCI
<i>Examiners</i>	Cyrille ALBERT-MERCIER Sébastien RÉMOND Seifallah BEN HADJ HASSINE	Associate Professor at UPHF Professor at Université d'Orléans Research Engineer at ONDRAF
<i>Guest</i>	Noureddine RAFAÏ	Expert Engineer at LERM
<i>Supervisors</i>	David BULTEEL Céline CAU DIT COUMES	Professor at IMT Lille-Douai HDR Research Engineer at CEA



**Mots clés :** béton, conditionnement de déchets nucléaires, réaction alcali-silice  
**Keywords:** alkali-silica reaction, concrete, nuclear waste management



Cette thèse a été préparée dans les laboratoires suivants.

**Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement**

Institut Mines Télécom Lille-Douai  
764 boulevard Lahure  
59500, Douai  
France

Site <https://www.lgcge.fr/>



**Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour  
le Conditionnement**

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies  
Alternatives  
30200, Chusclan  
France

Site <http://www.cea.fr/>





## ÉTUDE DE LA RÉACTION ALCALI-SILICE AU SEIN DE BÉTONS FORMULÉS POUR LE CONDITIONNEMENT DE CONCENTRATS D'ÉVAPORATION

### Résumé

La production d'électricité d'origine nucléaire génère des déchets radioactifs dont la gestion constitue un enjeu industriel et environnemental de premier plan. Ainsi, les effluents aqueux de faible ou moyenne activité peuvent être concentrés par évaporation, puis immobilisés avec un liant hydraulique (ciment Portland, généralement) avant d'être envoyés en stockage. Des interactions peuvent néanmoins se produire entre certains constituants du déchet et les phases cimentaires ou les granulats ajoutés et affecter la stabilité du matériau obtenu. Ainsi, la formation d'une substance gélatineuse a-t-elle été observée à la surface de certains colis de concentrats d'évaporation cimentés produits dans les années 1980 à la centrale de Doel en Belgique. Elle pourrait résulter d'une réaction entre la silice des granulats et la solution interstitielle très alcaline du matériau cimentaire. Ses propriétés semblent toutefois différer de celles des gels d'alcali-réaction classiquement décrits dans le génie civil. Ce travail de thèse vise donc à mieux comprendre les processus impliqués dans la formation du gel au sein des enrobés de concentrats et à caractériser ses propriétés, en lien avec sa composition et sa structure.

L'objectif premier est de reproduire le gel au laboratoire. Deux méthodes sont mises en œuvre avec succès. Des éprouvettes de béton incorporant un déchet simulé et un granulat siliceux réactif de type silex sont élaborées puis soumises à un cycle thermique représentatif de l'historique thermique au jeune âge des enrobés. Des gels synthétiques sont également directement préparés par mélange de solutions salines concentrées à une solution de silicates de sodium.

Les caractérisations réalisées sur les gels obtenus mettent en évidence leurs caractères hygroscopique et efflorescent ainsi que leur forte tendance à la carbonatation, nécessitant la prise de précautions particulières lors de leur analyse. Ces gels, structurellement représentatifs des gels réels, possèdent une structure amorphe ou nanocristalline qui reste faiblement influencée par leur composition chimique dans les fenêtres étudiées. Ils présentent un comportement de fluide newtonien, leur viscosité dépendant au premier ordre de leur teneur en eau et de la température.

Le deuxième objectif est de préciser l'influence de la composition des concentrats cimentés et de l'historique thermique des enrobés sur la cinétique de formation du gel, ainsi que sur l'endommagement causé aux enrobés. Il apparaît que l'incorporation de concentrats alcalins favorise l'expansion et la fissuration du béton. De façon opposée, une élévation de température au jeune âge, en permettant l'exsudation du gel, accroît la stabilité ultérieure du matériau.

Enfin, la dégradation des granulats par la réaction alcali-silice est approfondie d'une part en étudiant le comportement des granulats en milieu alcalin modèle et d'autre part en caractérisant des granulats extraits d'éprouvettes de béton artificiellement vieillis. Il est montré que le granulat dégradé en milieu modèle est soumis à une compétition entre sa dissolution et la création de défauts dans son réseau silicaté (amorphisation), induisant une diminution de sa densité ainsi qu'une augmentation de sa surface spécifique. Le milieu modèle s'avère une approche intéressante pour atteindre sur des temps courts une dégradation très avancée des granulats.

**Mots clés :** béton, conditionnement de déchets nucléaires, réaction alcali-silice

## STUDY OF ALKALI-SILICA REACTION OCCURRING IN CONCRETES DESIGNED FOR EVAPORATOR CONCENTRATES IMMOBILIZATION

### Abstract

Electricity production from nuclear power plants generates radioactive wastes, the management of which represents a major industrial and environmental concern. Thus, low – or intermediate – level radioactive aqueous waste streams may be concentrated by evaporation, and immobilized with a hydraulic binder (Portland cement, usually), before being sent to disposal. Nevertheless, interactions may occur between some components of the waste and the cement phases or aggregates, and decrease the stability of the final waste forms. Thereby, the formation of a gel-like product has been recently observed on the surface of some cemented drums of evaporator concentrates, which were produced in the 80's at Doel nuclear power plant in Belgium. This product may result from a reaction between silica from the aggregates and the very alkaline pore solution of the concrete. However, its properties seem to differ from those reported for alkali-silica gels in civil engineering. Thus, this work aims at better understanding the processes involved in the gel formation within the cement-waste forms and at characterizing its properties, linked to its composition and structure.

The first objective is to reproduce the gel in the laboratory. Two methods are successfully developed. Concrete specimens comprising a surrogate waste and a reactive siliceous aggregate (flint) are designed and submitted to a thermal cycle representative of the early-age thermal history of the cemented drums produced at Doel. Synthetic gels are also directly prepared by mixing concentrated saline solutions with a sodium silicate solution.

Characterizations achieved on the resulting gels highlight their hygroscopic and efflorescent behaviors, as well as their high tendency to undergo carbonation, requiring a careful handling while analyzing them. These gels, structurally representative of real gels, exhibit an amorphous or nanocrystalline structure that remains weakly influenced by their chemical composition in the studied domain. They exhibit a Newtonian fluid behavior, their viscosity depending mainly on their water content and on the temperature.

The second objective is to refine the influence of the cemented concentrates composition and concrete thermal history on the gel formation rate, as well as on the damage caused to the cementitious material. The incorporation of alkaline concentrates promotes the expansion and cracking of the concrete. Conversely, a temperature rise at early age, by allowing the gel exudation, improves the subsequent stability of the material.

Finally, the aggregate degradation by alkali-silica reaction is investigated on the first hand by looking at the aggregate behavior in ideal alkaline medium, and on the second hand by characterizing aggregates extracted from artificially aged concrete specimens. Two competitive behaviors are outlined for the aggregate degraded in ideal medium: dissolution, and creation of flaws in its siliceous network (amorphisation), which decreases its volumetric mass density and increases its specific surface area. The ideal medium is shown to be an interesting approach to reach high degrees of degradation within a short period.

**Keywords:** alkali-silica reaction, concrete, nuclear waste management

**Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement** – Institut Mines Télécom Lille-Douai  
– 764 boulevard Lahure – 59500, Douai – France

**Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement** – Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives – 30200, Chusclan – France



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury de thèse, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail, ainsi que pour les échanges très constructifs que nous avons pu avoir en amont et durant la soutenance.

Je remercie mon chef de laboratoire, Stéphane Perrin, d'avoir accepté de m'accueillir au sein du LCBC pour ces trois années de thèse, qui ont été très enrichissantes tant du point de vue professionnel que personnel.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, David Bulteel, qui a toujours su se montrer très disponible malgré son emploi du temps très chargé et les 900 km qui nous ont séparé pendant la grande majorité de ma thèse. Je te remercie David, de m'avoir transmis toutes ces connaissances sur ce beau sujet complexe qu'est la réaction alcali-silice et de m'avoir toujours encouragé au cours de ces trois dernières années. Un grand merci également pour la bienveillance dont tu as fait montre et la confiance que tu m'as accordée : je suis plus qu'heureux de pouvoir continuer à collaborer avec toi à Douai !

Je souhaite également adresser mes remerciements les plus sincères à mon encadrante du CEA, Céline Cau Dit Coumes. Céline, il m'est assez difficile de trouver les mots adéquats pour décrire la gratitude que je souhaite exprimer et tu as fait bien plus que simplement « encadrer » ma thèse. Tu as toujours été d'une aide précieuse et malgré ton emploi du temps plus que chargé, tu as toujours été plus que disponible pour échanger avec moi, quitte à ce que l'on soit les dernières personnes présentes dans le bâtiment : ces sessions de *brainstorming* avec toi vont clairement me manquer. Je te remercie pour ton investissement, tes connaissances, ta patience et ta confiance, ainsi que pour tes conseils et ta curiosité qui m'ont toujours poussé à comprendre du mieux possible ces « fichus gels qui collent, sèchent et se carbonatent » ! Tu as été, avec David, une pierre angulaire permettant l'aboutissement de ce travail. J'espère sincèrement que nos chemins se recroiseront à l'avenir. Merci pour tout.

Un grand merci à Arnaud Poulesquen qui a également fait partie de mon encadrement et m'a permis de découvrir le LCBC au travers d'un stage avant que la thèse ne commence. Je lui suis reconnaissant pour tous ses conseils concernant la rhéologie ainsi que pour l'opportunité qu'il m'a offerte de venir travailler quelques jours à Boston, au MIT.

Je tiens également à remercier Jérémy Haas pour sa participation à mon encadrement, ainsi que pour son rôle plus qu'important qui a permis d'établir le lien entre les différents acteurs du projet dans lequel s'est inscrit ce travail de thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude à l'ONDRAF, qui a financé cette thèse et a rendu ce travail de recherche possible. Je remercie en particulier Seifallah Ben Hadj Hassine pour son rôle d'interlocuteur et la facilité d'échange dont il a fait montre, ainsi que pour la liberté de recherche qu'il m'a accordée, ce qui m'a permis d'étudier cette problématique sous un aspect plus fondamental.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué à la réalisation d'expérimentations ayant servi à l'aboutissement de ce travail :

- le LERM – en particulier Nouredine Rafai – pour le travail expérimental considérable qui a été mis en œuvre pour la réalisation et la caractérisation d'éprouvettes de béton,
- Philippe Gaveau de la Plateforme d'Analyses et de Caractérisation de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier, pour la réalisation d'analyses en RMN du solide,
- Cyrille Albert-Mercier du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés pour la réalisation d'analyses en RMN du liquide,
- Alejandro Fernandez-Martinez de l'Institut des Sciences de la Terre pour son aide à la réalisation et au traitement d'analyses PDF,
- Adel Mesbah de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule pour la réalisation d'affinements de Rietveld.

Je tiens à remercier tous les membres du LCBC, ainsi que les membres du laboratoire voisin, le LPSD, pour leur aide, leur disponibilité et la bonne humeur qu'ils ont apportée au quotidien. Je remercie en particulier Pascal Antonucci pour sa bonne humeur, l'aide qu'il m'a fournie à de nombreuses reprises (en particulier le temps passé à monter et démonter le support capillaire de la DRX) et les discussions philosophiques en tout genre dont lui seul a le secret. Merci également à Jennifer Sanchez-Canet pour l'aide qu'elle m'a fournie et pour ces pauses café qui m'ont fait découvrir et apprendre les bases de la LSF.

J'exprime également ma reconnaissance aux membres du LGCGE de Douai. Je remercie en particulier Johanna Caboche, Guillaume Potier et Damien Bétrancourt pour les analyses qu'ils ont réalisées pour moi, ainsi que les thésards et post-doc qui m'ont toujours intégré au sein du laboratoire avec une grande facilité, bien que mes passages à Douai aient été occasionnels.

Je remercie tout particulièrement mes collègues du LCBC, thésards, post-doc et ceux venus faire une mission qui a été plus longue que prévue initialement : Bastien, Matthieu(x), Charles, Birsen, Jihane, Georges, Biwan, Gabriel, Priscillia, Clément, Loren, Chengying. . . Un grand merci à eux d'avoir égayé le quotidien au cours de ces trois années, que ce soit pendant ou hors des heures de travail. J'adresse une « spéciale dédicasse » aux deux personnes avec qui j'ai partagé mon bureau durant la thèse : Pauline et Oriane (alias ma Bibiche). Un grand merci à elles d'avoir fait partie du bureau de l'ambiance et d'avoir fait montre de tant de bonne humeur au quotidien. Je leur souhaite à tous beaucoup de réussite pour la fin de thèse et la suite.

Je n'oublie pas les collègues thésards d'autres laboratoires, Loïc et Julia, à qui je souhaite beaucoup de réussite pour leur fin de thèse et que je tiens à remercier pour ces bons moments passés ensemble : sans eux, il me serait impossible de chanter « c'est Bagnols, bébé » !

Je remercie sincèrement mes amis qui ont toujours été à mes côtés, de près ou de loin, durant toutes mes études.

Je souhaite remercier du fond du cœur ma famille qui m'a toujours encouragé et ce dès le plus jeune âge : ce fameux kit du petit chimiste a très probablement révélé une vocation ! Je remercie également ma belle-famille, qui m'a soutenu durant ces trois années de thèse : « J'ai cherché pendant trois ans et je crois que j'ai fini par trouver ! ».

J'adresse un énorme merci à ma mère, mon père et ma sœur, qui m'ont toujours soutenu dans mes choix (même quand il s'agit de partir à l'autre bout de la France) et ont toujours fait leur maximum pour que je puisse mener une vie la plus épanouie possible. Merci

de m'avoir permis de devenir ce que je suis aujourd'hui, je vous en serai éternellement reconnaissant.

Enfin, je souhaite dédier ces quelques dernières lignes à Babou. Merci pour ce soutien quotidien durant ces trois dernières années, de m'avoir encouragé dans les moments durs, et d'avoir partagé et participé aux moments heureux avec moi. Un grand merci d'avoir supporté mes rentrées souvent tardives à la maison. La thèse est terminée, mais ce n'est que le début d'une longue histoire pour nous, avec de nombreux autres moments de bonheur en perspective!



# Acronymes

## A | C | D | E | H | I | L | M | O | P | R | X

### A

**ANDRA** Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. 121

**ATG** analyse thermogravimétrique. 15, 73, 129, 143, 158, 185, 188, 189, 191, 196, 210, 211, 271

### C

**CEA** Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives. 2, 52

**CERI M&P** Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation des Matériaux et Procédés. 2

### D

**DRX** diffraction des rayons X. 15, 29–31, 33, 43, 54, 56, 137, 146, 147, 149, 158, 184, 188, 191, 193, 202, 205, 206, 208–211, 215, 238, 239, 245, 250, 272

**DSC** calorimétrie différentielle à balayage. 144, 158, 249

**DVS** gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau. 15, 138, 140–142, 247, 248

### E

**EDX** spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. 34, 43, 65, 77–80, 82–86, 91, 93, 94, 97, 99, 102–107, 113, 184, 194, 205, 207, 208, 240, 241, 269

**EMPA** Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche. 10

### H

**HR** humidité relative. 64

### I

**ICP-AES** spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif. 47, 53, 72, 76, 86, 91, 129, 130, 132–134, 184, 200–202, 215, 244

**IMT** Institut Mines-Télécom. 2

**IR-TF** spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. 29, 41

### L

**LCBC** Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement. 2, 52, 62–66

**LERM** Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux. 2, 52, 62, 64–66

**IGCGE** Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement. 2

**LPA** lumière polarisée analysée. 56, 57, 65, 97, 100, 101, 113

**LPNA** lumière polarisée non analysée. 56, 65, 78, 80, 97–101, 103, 104, 113

## **M**

**MAS** rotation à l'angle magique. 37, 38, 40, 43, 153, 195, 260

**MEB** microscopie électronique à balayage. 29, 34, 35, 43, 48, 65, 66, 77–83, 85, 91, 93, 94, 97–107, 110, 113, 118, 124, 184, 194, 205, 207, 240, 241, 268, 269

## **O**

**ONDRAF** Organisme national (belge) des déchets radioactifs et des matières fissiles enrichies. 2, 3, 59, 115, 126, 127, 157, 160, 215

## **P**

**PDF** fonction de distribution de paires. 29, 31–33, 43, 148, 158, 216, 251

**PPCO** polypropylène copolymère. 59, 60

**PTFE** polytétrafluoroéthylène. 259

## **R**

**RMN** résonance magnétique nucléaire. 29, 35–40, 43, 153, 154, 157–159, 174, 180, 184, 188, 195–197, 202, 214, 215, 217, 259, 260, 262

## **X**

**XAS** spectroscopie d'absorption des rayons X. 30

# Sommaire

<b>Résumé</b>	<b>xi</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xiii</b>
<b>Acronymes</b>	<b>xvii</b>
<b>Sommaire</b>	<b>xix</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xxi</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xxiii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Synthèse bibliographique et positionnement du cas étudié</b>	<b>5</b>
I.1 Réaction alcali-silice dans le cas de bétons formulés pour le génie civil	7
I.2 Cas particulier des concentrats d'évaporation cimentés de Doel . . . . .	44
I.3 Récapitulatif . . . . .	49
<b>II Obtention de produits d'alcali-réaction à partir de bétons</b>	<b>51</b>
II.1 Démarche expérimentale . . . . .	53
II.2 Reproduction de la réaction alcali-silice au laboratoire . . . . .	68
II.3 Influence de l'historique thermique . . . . .	88
II.4 Influence de la composition du concentrat . . . . .	96
II.5 Conséquences de la réaction alcali-silice dans les enrobés de concentrats	115
II.6 Conclusion . . . . .	124
<b>III Produits d'alcali-réaction synthétiques</b>	<b>125</b>
III.1 Formulation et synthèse des gels synthétiques . . . . .	127
III.2 Comportement du gel vis-à-vis de l'environnement . . . . .	136
III.3 Caractérisations structurales . . . . .	143
III.4 Caractérisations rhéologiques . . . . .	160
III.5 Conclusion . . . . .	173
<b>IV Dégradation du granulat siliceux en milieu alcalin modèle</b>	<b>177</b>
IV.1 Milieu réactionnel modèle . . . . .	179
IV.2 Suivi de la dégradation du granulat siliceux . . . . .	187
IV.3 Étude des phases néoformées . . . . .	205
IV.4 Lien avec le milieu réel . . . . .	210
IV.5 Conclusion . . . . .	213

---

<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>215</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>221</b>
<b>A Annexe du chapitre II</b>	<b>237</b>
A.1 Reproduction de la réaction alcali-silice – Caractérisation des matières premières . . . . .	238
A.2 Influence de la température – Caractérisation microstructurale de bétons)	240
<b>B Annexe du chapitre III</b>	<b>243</b>
B.1 Vérification de la composition des gels . . . . .	244
B.2 Mise en évidence de la carbonatation dans le gel complet . . . . .	245
B.3 Reprise en eau et séchage du gel complet . . . . .	247
B.4 Caractérisations structurales . . . . .	249
B.5 Étude du comportement rhéologique . . . . .	264
<b>C Annexe du chapitre IV</b>	<b>267</b>
C.1 Nomenclature des silanols . . . . .	268
C.2 Observation des cristallites du granulat . . . . .	268
C.3 Gonflement granulaire au cours de l'attaque alcaline . . . . .	270
C.4 Représentation des variables d'avancement de dégradation en fonction du temps . . . . .	271
C.5 Analyse des granulats extraits de bétons par DRX . . . . .	272
<b>Table des matières</b>	<b>275</b>

# Liste des tableaux

I.1	Notation cimentière . . . . .	6
I.2	Propriétés physiques des cations $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ et $\text{Ca}^{2+}$ . . . . .	9
I.3	Principales roches réactives et les minéraux qui les constituent . . . . .	19
I.4	Composition de deux concentrats cimentés . . . . .	44
I.5	Formulation type d'un enrobé d'immobilisation des concentrats . . . . .	45
I.6	Résultat des inspections des colis de concentrats cimentés . . . . .	47
I.7	Composition des gels formés sur les colis . . . . .	47
I.8	Composition radiologique des gels prélevés en surface des colis . . . . .	48
II.1	Composition chimique du ciment . . . . .	53
II.2	Composition minéralogique du ciment . . . . .	54
II.3	Caractéristiques physiques des granulats . . . . .	56
II.4	Compositions chimiques des granulats . . . . .	56
II.5	Compositions minéralogiques des granulats . . . . .	56
II.6	Analyse pétrographique des granulats . . . . .	57
II.7	Composition du concentrat simplifié C2 . . . . .	59
II.8	Composition du concentrat simplifié C1 . . . . .	60
II.9	Formulation des bétons . . . . .	62
II.10	Composition du gel prélevé sur le béton BC2 soumis au cycle thermique .	73
II.11	Composition des gels prélevés à 8 mois sur les éprouvettes soumises au cycle thermique . . . . .	77
II.12	Analyse EDX quantitative pour les pointés représentés en Figure II.29a . .	85
II.13	Analyse EDX quantitative du gel présent dans la veine de gel de la Figure II.27	86
II.14	Composition du gel prélevé à 8 mois en surface d'une éprouvette conservée à 20 °C . . . . .	91
II.15	Analyse EDX quantitative du gel présent dans les veines de la Figure II.54a page 106 . . . . .	106
II.16	Résumé des observations microscopiques réalisées sur les bétons BC0, BC1 et BC2 conservés à 38 °C . . . . .	114
III.1	Composition théorique du gel synthétique « complet » . . . . .	127
III.2	Récapitulatif des compositions des gels synthétisés au laboratoire . . . . .	128
III.3	Composition des solutions mères et état d'hydratation des sels . . . . .	129
III.4	Composition du Béton 52T . . . . .	130
III.5	Volumes de solutions mères et masse de Béton à introduire pour reconstituer 100 g de gel complet . . . . .	130
III.6	Composition théorique du gel après évaporation . . . . .	132
III.7	Compositions attendues pour les solutions de gel synthétique dissous . .	133
III.8	Composition du gel synthétique complet déterminée par ICP-AES après dissolution dans l'eau . . . . .	134

---

III.9	Quantification des populations $Q^n$ de silicates constituant les gels de synthèse	155
III.10	Influence de l'ajout d'aluminium et de bore sur la connectivité des silicates constituant un gel . . . . .	156
III.11	Quantification des populations $Q^n$ de silicates constituant les gels radioactifs	158
IV.1	Rappel de la composition des solutions C1 et C2 . . . . .	182
IV.2	Composition de la phase néoformée au cours de la dégradation avec le milieu CaC2, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X	206
B.1	Composition du gel synthétique complet déterminée par ICP-AES après double dissolution acide-base . . . . .	245

# Table des figures

1	Substance formée en surface de colis de concentrats cimentés . . . . .	2
I.1	Diagramme des potentiels chimiques $\text{CaO-KOH-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . . . . .	10
I.2	Modélisation thermodynamique des produits d'alcali-réaction . . . . .	12
I.3	Influence de la distribution granulaire sur l'expansion de bétons . . . . .	20
I.4	Illustration de la notion de pessimum dans le cas d'une opale . . . . .	21
I.5	Solubilité de $\text{Ca(OH)}_2$ dans des solutions alcalines . . . . .	22
I.6	Influence de la température sur la solubilité de $\text{Ca(OH)}_2$ . . . . .	23
I.7	Représentation de l'effet de pessimum . . . . .	24
I.8	Comportement pessimal . . . . .	25
I.9	Variété de pessima observés pour différents granulats . . . . .	26
I.10	$R_{m_s}$ en fonction de $R_{m_t}$ . . . . .	27
I.11	Paramètres influençant la réaction alcali-silice . . . . .	28
I.12	Diffractogramme d'un gel récupéré sur le barrage Furnas (Brésil) . . . . .	30
I.13	Fonctions de distribution de paire partielles de la silice . . . . .	32
I.14	PDF d'un gel d'alcali-réaction et modélisation de la Na-kanemite . . . . .	33
I.15	Cliché MEB d'une fissure contenant du gel . . . . .	34
I.16	Cliché MEB d'une veine contenant un produit d'alcali-réaction et modélisation thermodynamique . . . . .	35
I.17	Schéma explicitant la notation $Q^n$ . . . . .	36
I.18	Déplacements chimiques des espèces $Q^n$ observés en RMN du $^{29}\text{Si}$ . . . . .	37
I.19	Influence de l'aluminium sur les déplacements chimiques associés aux espèces $Q^n$ observés en RMN du $^{29}\text{Si}$ . . . . .	37
I.20	Spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ d'un produit d'alcali-réaction récupéré sur un barrage . . . . .	38
I.21	Corrélation de l'évolution des déplacements chimiques observés en RMN du $^{29}\text{Si}$ avec le rapport $(\text{Na}+\text{K})/\text{Si}$ de produits d'alcali-réaction . . . . .	39
I.22	Spectres Raman obtenus sur des produits d'alcali-réaction synthétiques . . . . .	40
I.23	Détermination du temps de gel d'un produit d'alcali-réaction synthétique . . . . .	41
I.24	Modèle de BURGERS . . . . .	42
I.25	Séquence de malaxage employée pour le conditionnement des concentrats . . . . .	45
I.26	Historique thermique des colis de déchets . . . . .	46
I.27	Photographies des carottes prélevées sur un enrobé . . . . .	49
II.1	Distributions granulaires du sable et du gravillon bruts . . . . .	55
II.2	Observation par microscopie optique en LPA des granulats . . . . .	57
II.3	Réactivité des granulats vis-à-vis des alcalins . . . . .	58
II.4	Distributions granulaires affinées du sable et du gravillon . . . . .	61
II.5	Séquence de malaxage utilisée par le LERM . . . . .	62
II.6	Séquence de malaxage utilisée au LCBC . . . . .	63
II.7	Cycle thermique . . . . .	63

II.8	Récapitulatif du plan de caractérisation des éprouvettes de béton . . . . .	67
II.9	Éprouvette de béton 110 × 220 mm après gâchée et avant application du cycle thermique . . . . .	68
II.10	Échéance d'observation à 4 h 20 min en regard du cycle thermique . . . . .	69
II.11	Éprouvettes de béton BC2, 4 h 20 min après le début du cycle thermique . . . . .	69
II.12	Échéance d'observation à 22 h 30 min en regard du cycle thermique . . . . .	70
II.13	Éprouvettes de béton BC2, 22 h 30 min après le début du cycle thermique . . . . .	70
II.14	Échéance d'observation à 141 h 20 min en regard du cycle thermique . . . . .	71
II.15	Éprouvettes de béton BC2, 141 h 20 min après le début du cycle thermique . . . . .	71
II.16	Éprouvettes de béton BC2 soumises au cycle thermique, 8 mois après la gâchée . . . . .	72
II.17	Évolution de la composition du gel exsudé au jeune âge du béton BC2 . . . . .	74
II.18	Gels récupérés après 8 mois sur les éprouvettes soumises au cycle thermique . . . . .	75
II.19	Gels récupérés après 8 mois sur les éprouvettes soumises au cycle thermique . . . . .	76
II.20	Observation par microscopie optique du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 28 jours . . . . .	78
II.21	Observation par MEB du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 28 jours . . . . .	79
II.22	Analyse EDX du gel dans le béton BC2 soumis au cycle thermique, à 28 jours . . . . .	79
II.23	Observation par microscopie optique du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 6 mois . . . . .	80
II.24	Observation par MEB du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 6 mois . . . . .	81
II.25	Observation par MEB du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 6 mois . . . . .	81
II.26	Observation par MEB du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 18 mois . . . . .	82
II.27	Observation par MEB du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 18 mois . . . . .	83
II.28	Profil de composition réalisé par analyse EDX au travers du granulat altéré de la Figure II.27 . . . . .	84
II.29	Observation par MEB du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 24 heures . . . . .	85
II.30	Éprouvettes 110 × 50 mm, 110 × 110 mm et 110 × 220 mm après gâchée et avant conservation à 20 °C et environ 90 %HR . . . . .	88
II.31	Éprouvettes de béton BC2 après 22 h 30 min de conservation à 20 °C . . . . .	89
II.32	Éprouvettes de béton BC2, après 141 h 20 min de conservation à 20 °C . . . . .	89
II.33	Éprouvettes de béton BC2, après 8 mois de conservation à 20 °C . . . . .	90
II.34	Suivi des variations dimensionnelles des bétons BC2 soumis ou non au cycle thermique . . . . .	92
II.35	Suivi des variations des fréquences de résonance des bétons BC2 soumis ou non au cycle thermique . . . . .	92
II.36	Observation par MEB du béton BC2 non soumis au cycle thermique, à 28 jours . . . . .	93
II.37	Observation par MEB-EDX du béton BC2 soumis ou non au cycle thermique, à 18 mois . . . . .	94
II.38	Photographies des éprouvettes de béton non soumises au cycle thermique, à 6 mois . . . . .	96
II.39	Observation par microscopie optique du béton BC0 à 28 jours . . . . .	97
II.40	Observation par MEB du béton BC0 à 28 jours . . . . .	98
II.41	Observation par microscopie optique du béton BC0 à 6 mois . . . . .	98
II.42	Observation par microscopie optique du béton BC0 à 6 mois . . . . .	99
II.43	Observation par MEB du béton BC0 à 6 mois . . . . .	99
II.44	Observation par microscopie optique du béton BC0 à 12 et 24 mois . . . . .	100
II.45	Observation par microscopie optique du béton BC1 à 28 jours . . . . .	101
II.46	Observation par microscopie optique du béton BC1 à 28 jours . . . . .	101

II.47 Observation par MEB du béton BC1 à 28 jours . . . . .	102
II.48 Spectres EDX du gel dans le béton BC1 à 28 jours . . . . .	102
II.49 Observation par microscopie optique du béton BC1 à 6 mois . . . . .	103
II.50 Observation par MEB du béton BC1 à 6 mois . . . . .	103
II.51 Observation par microscopie optique du béton BC1 à 12 et 24 mois . . . . .	104
II.52 Observation par MEB-EDX du béton BC2 non soumis au cycle thermique, à 28 jours . . . . .	105
II.53 Observation par MEB du béton BC2 conservé à température ambiante, à 18 mois . . . . .	105
II.54 Cartographie EDX du béton BC2 conservé à température ambiante, à 18 mois	106
II.55 Suivi des variations dimensionnelles des bétons conservés à 38 °C . . . . .	107
II.56 Suivi des variations pondérales des bétons conservés à 38 °C . . . . .	108
II.57 Suivi de la vitesse de propagation d'ondes acoustiques dans les bétons conservés à 38 °C . . . . .	109
II.58 Suivi de l'évolution de la fréquence de résonance les bétons conservés à 38 °C	110
II.59 Suivi de la porosité accessible à l'eau des bétons conservés à 38 °C . . . . .	111
II.60 Suivi des résistances mécaniques en compression des bétons conservés à 38 °C . . . . .	112
II.61 Suivi des résistances mécaniques en flexion des bétons conservés à 38 °C	112
II.62 Suivi des variations dimensionnelles du béton BC2 soumis au cycle thermique	116
II.63 Suivi des variations pondérales du béton BC2 soumis au cycle thermique	116
II.64 Suivi de la vitesse de propagation d'ondes acoustiques dans le béton BC2 soumis au cycle thermique . . . . .	117
II.65 Suivi de l'évolution de la fréquence de résonance du béton BC2 soumis au cycle thermique . . . . .	118
II.66 Suivi de la porosité accessible à l'eau du béton BC2 soumis au cycle thermique	119
II.67 Suivi des résistances mécaniques en compression du béton BC2 soumis au cycle thermique . . . . .	120
II.68 Suivi des résistances mécaniques en flexion du béton BC2 soumis au cycle thermique . . . . .	120
II.69 Schéma du dispositif de mesure des contraintes d'expansion . . . . .	121
II.70 Photographie du dispositif de mesure des pressions de gonflement . . . . .	122
III.1 Influence de l'ordre d'introduction des solutions mères lors de la préparation des gels synthétiques . . . . .	131
III.2 Cristaux observés durant l'étape d'évaporation . . . . .	131
III.3 Étapes de transfert et de conservation sous atmosphère inerte des gels synthétiques . . . . .	132
III.4 Schéma du dispositif initial de suivi de reprise d'eau du gel . . . . .	136
III.5 Suivi pondéral du gel complet soumis à une atmosphère humide (98 %HR) contenant du CO <sub>2</sub> . . . . .	137
III.6 Photographie du gel complet après 97 jours d'exposition à une atmosphère humide (98 %HR) contenant du CO <sub>2</sub> . . . . .	137
III.7 Évolution de la teneur en eau du gel complet en fonction de l'humidité relative ambiante . . . . .	139
III.8 Variation de la teneur en eau du gel complet exposé à une atmosphère inerte (N <sub>2</sub> ) humide, puis sèche . . . . .	141
III.9 Analyse thermogravimétrique du gel synthétique complet . . . . .	144
III.10 Analyse DSC basse température du gel complet avant évaporation . . . . .	145
III.11 Analyse DSC du gel complet après évaporation . . . . .	145

III.12	Diffractionogramme du gel synthétique complet . . . . .	147
III.13	Diffractionogramme du gel synthétique $SiNaCa^{++}$ . . . . .	147
III.14	Fonctions de distribution de paires obtenues pour des gels synthétiques de composition simplifiée et pour le gel complet . . . . .	148
III.15	PDF des gels synthétiques à teneur variable en calcium . . . . .	150
III.16	Spectre Raman du gel synthétique $SiNa$ et correction de la ligne de base . . . . .	151
III.17	Spectres Raman des gels synthétiques $SiNa$ et complet . . . . .	152
III.18	Spectres RMN $^{29}Si$ obtenus pour les gels synthétiques . . . . .	154
III.19	Décomposition du spectre RMN $^{29}Si$ du gel synthétique complet . . . . .	155
III.20	Spectres RMN $^{29}Si$ de gels radioactifs et du gel synthétique complet . . . . .	157
III.21	Représentations schématiques des géométries plan-plan et Vane, avec les zones de l'échantillon soumises à l'environnement en rouge . . . . .	161
III.22	Balayages en temps obtenus avec les géométries Vane et plan-plan, sur un gel synthétique complet ayant une teneur en eau de 38 % . . . . .	161
III.23	Balayage en temps obtenu avec une géométrie Vane, pour un gel synthétique complet à 38 %H <sub>2</sub> O . . . . .	163
III.24	Balayage déformation obtenu avec une géométrie Vane, pour un gel synthétique complet à 38 %H <sub>2</sub> O . . . . .	164
III.25	Courbe d'écoulement obtenue avec une géométrie Vane, pour un gel synthétique complet à 38 %H <sub>2</sub> O . . . . .	165
III.26	Photographie du gel complet contenant 38 %H <sub>2</sub> O avec inclusion de bulles d'air suite à l'essai d'écoulement . . . . .	166
III.27	Module de viscosité complexe du gel complet en fonction de la pulsation, à différentes températures . . . . .	168
III.28	Évolution de la viscosité du gel synthétique complet en fonction de la température et modèle de type « loi d'Arrhenius » . . . . .	169
III.29	Courbes d'écoulement des gels à teneur variable en aluminium . . . . .	170
III.30	Évolution de la viscosité des gels d'alcali-réaction synthétiques avec leur teneur en aluminium . . . . .	171
IV.1	Schéma synthétique du mécanisme réactionnel modèle considéré . . . . .	181
IV.2	Schéma récapitulatif du programme expérimental élaboré . . . . .	186
IV.3	Évolution de la masse de solide résiduelle (à l'état 2, pour 1 g de silex initialement introduit) avec la durée de l'attaque alcaline . . . . .	188
IV.4	Thermogramme issu de la cure thermique de l'échantillon $3jCaC1$ , réalisée sous balayage de N <sub>2</sub> . . . . .	189
IV.5	Évolution de $FMQ^{3*}$ pour les quatre milieux réactionnels . . . . .	191
IV.6	Diffractionogrammes des échantillons de silex avant et après dégradation à 90 °C avec la solution C1 et en présence de portlandite, aux échéances de 4 h, 15 h, 1 j et 3 j . . . . .	192
IV.7	Évolution de la proportion de phase amorphe au sein du granulats avec la durée d'attaque . . . . .	193
IV.8	Évolution de la taille moyenne des cristallites au sein du granulats avec la durée d'attaque . . . . .	194
IV.9	Évolution de la proportion de déformations au sein du granulats avec la durée d'attaque . . . . .	194
IV.10	Spectres RMN du silex naturel, obtenus en impulsion unique et en polarisation croisée $^1H-^{29}Si$ . . . . .	195
IV.11	Mesure du $T1$ de l'échantillon de silex naturel par la méthode de saturation récupération . . . . .	196

IV.12 Spectres RMN du silicium naturel et dégradé par le milieu C1 durant 1 j, 3 j et 8 j, obtenus en polarisation croisée $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ . . . . .	197
IV.13 Évolution de la surface spécifique du granulats siliceux (état 2), dégradé avec les quatre milieux réactionnels . . . . .	198
IV.14 Évolution de la masse volumique du silicium à l'état 2, dégradé avec les quatre milieux réactionnels . . . . .	199
IV.15 Évolution des quantités de silicium dissous et en solution au cours de la dégradation . . . . .	201
IV.16 Quantité de silicium solubilisé consommé par les réactions de précipitation . . . . .	202
IV.17 Chemins réactionnels suivis par le granulats siliceux au cours de sa détérioration par les différents milieux étudiés . . . . .	204
IV.18 Diffractogramme des précipités formés durant la dégradation du granulats avec le milieu CaC2 . . . . .	206
IV.19 Clichés MEB du granulats siliceux dégradé pendant 3 jours (état 2) et 8 jours (état 1) (électrons secondaires) . . . . .	207
IV.20 Clichés MEB du granulats siliceux dégradé pendant 3 jours (état 2) et 8 jours (état 1) (électrons secondaires) . . . . .	208
IV.21 Spectres EDX des pointés 1 et 2 de la figure IV.20b . . . . .	208
IV.22 Propriétés physiques des granulats extraits d'éprouvettes de béton BC2 mises en regard des résultats obtenus pour le granulats dégradé avec le milieu CaC2 . . . . .	211
A.1 Diffractogramme du ciment utilisé pour l'affinement de Rietveld . . . . .	238
A.2 Diffractogramme du sable utilisé pour l'affinement de Rietveld . . . . .	239
A.3 Diffractogramme du gravillon utilisé pour l'affinement de Rietveld . . . . .	239
A.4 Clichés MEB du béton BC2 soumis au cycle thermique, à 18 mois . . . . .	240
A.5 Clichés MEB du béton BC2 non soumis au cycle thermique, à 28 jours . . . . .	240
A.6 Cliché MEB du béton BC2 non soumis au cycle thermique, à 18 mois . . . . .	241
A.7 Profil de composition du béton BC2 non soumis au cycle thermique, à 18 mois . . . . .	241
B.1 Diffractogramme du gel soumis à une atmosphère humide (98 %HR) contenant du $\text{CO}_2$ durant 97 jours . . . . .	246
B.2 Programme d'humidité relative de la DVS et suivi pondéral de l'échantillon de gel complet . . . . .	247
B.3 Évolution de la masse de l'échantillon au cours du programme de la DVS . . . . .	248
B.4 Isothermes de sorption et de désorption du gel complet, obtenues par DVS . . . . .	248
B.5 Variation de masse du gel complet exposé à une atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) humide, puis sèche . . . . .	249
B.6 Programme de température des analyses DSC . . . . .	250
B.7 Diffractogramme du gel radioactif 95-0026 . . . . .	250
B.8 Diffractogramme du gel radioactif 95-0045 . . . . .	251
B.9 Diffractogramme du gel radioactif 95-0079 . . . . .	251
B.10 PDF des gels synthétiques à teneur variable en aluminium . . . . .	252
B.11 PDF des gels synthétiques à teneur variable en sodium . . . . .	252
B.12 PDF des gels synthétiques à teneur variable en eau . . . . .	253
B.13 PDF des gels synthétiques à teneur variable en calcium . . . . .	253
B.14 Intensité diffractée par les gels synthétiques à teneur variable en aluminium . . . . .	254
B.15 Montage utilisé pour l'analyse des gels par spectroscopie Raman . . . . .	254

B.16	Cartographie Raman du montage utilisé pour l'analyse du gel synthétique <i>SiNa</i> suivant l'axe vertical $z$ . . . . .	255
B.17	Spectres Raman acquis durant la cartographie en $z$ du montage utilisé pour l'analyse du gel synthétique <i>SiNa</i> . . . . .	257
B.18	Ajustement du spectre Raman du gel synthétique <i>SiNa</i> dans la zone des basses fréquences . . . . .	258
B.19	Ajustement du spectre Raman du gel synthétique <i>SiNa</i> dans la zone des hautes fréquences . . . . .	258
B.20	Schéma du tube utilisé pour analyser les gels en RMN liquide . . . . .	259
B.21	Spectres obtenus en RMN en phase liquide pour les gels synthétiques <i>SiNa</i> et complet . . . . .	260
B.22	Mesure de temps de relaxation du gel synthétique <i>SiNa</i> . . . . .	260
B.23	Influence de l'aluminium sur la connectivité des silicates des gels . . . . .	261
B.24	Influence du bore sur la connectivité des silicates des gels . . . . .	261
B.25	Influence du calcium sur la connectivité des silicates des gels . . . . .	262
B.26	Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ du <i>water glass</i> . . . . .	263
B.27	Spectres RMN $^{29}\text{Si}$ obtenus pour les gels synthétiques . . . . .	263
B.28	Représentation schématique de la géométrie Vane . . . . .	264
B.29	Courbes d'écoulement des gels à teneur variable en bore . . . . .	265
B.30	Courbes d'écoulement des gels à teneur variable en calcium . . . . .	266
C.1	Définition de la nomenclature employée pour désigner les silanols . . . . .	268
C.2	Clichés MEB du granulats silex naturel et dégradé pendant 3 jours avec le milieu d'attaque CaCl <sub>1</sub> (électrons secondaires) . . . . .	269
C.3	Évolution du volume massique du silex en fonction de la durée d'attaque alcaline . . . . .	270
C.4	Représentation des variables d'avancement de dégradation du silex en fonction du temps . . . . .	272
C.5	Diffractogrammes des granulats extraits des éprouvettes de béton BC2 et du silex naturel (avec ajout de silicium) . . . . .	273

# Introduction générale

Le fonctionnement optimal des centrales nucléaires requiert l'utilisation de solutions aqueuses boratées. En effet, le bore (plus précisément l'isotope  $^{10}\text{B}$ , montrant une abondance naturelle d'environ 19,9%), de par sa grande section efficace avec les neutrons (environ 3840 b), est un élément dit « absorbeur de neutrons ». Ainsi, des solutions fortement boratées sont employées à diverses fins :

- dans le circuit primaire des réacteurs nucléaires à eau pressurisée, afin d'assurer la régulation des neutrons lors des réactions de fission nucléaire (conservation de la réaction de fission à l'état critique, avec un facteur de multiplication neutronique  $k$  égal à 1);
- dans les piscines d'entreposage du combustible nucléaire, pour stopper totalement la réaction de fission.

Ces solutions boratées doivent être régulièrement renouvelées, générant ainsi de grands volumes d'effluents aqueux contenant principalement des radionucléides à vie courte. Dans le souci d'en réduire le volume, une partie de l'eau de ces effluents est évaporée avant conditionnement, ce dernier consistant en l'immobilisation du déchet sous forme stable, monolithique et confinante.

Durant les années 1980, des déchets faiblement radioactifs à vie courte issus de l'évaporation d'effluents de la centrale de Doel (Flandre orientale, Belgique) ont ainsi été générés. Le traitement de ces effluents aqueux était alors centralisé au bâtiment de traitement des effluents liquides et des déchets (WAB). Une petite partie de ces effluents, non radioactive, a été traitée comme un déchet conventionnel. La fraction restante (99 % du volume de déchets), rentrant dans la catégorie des déchets de faible ou moyenne activité à vie courte [1], a dû faire l'objet d'un conditionnement spécifique en matrice cimentaire. Celui-ci s'opère en plusieurs étapes.

- Du fait de leur forte concentration en bore, les déchets sont d'abord traités par ajout de soude. L'augmentation de pH a plusieurs effets bénéfiques :
  - augmentation de la solubilité du bore, ce qui permet de limiter les risques de recristallisation dans les concentrats avant conditionnement,
  - amélioration de l'ouvrabilité à l'état frais de l'enrobé cimentaire obtenu à partir des concentrats,
  - limitation du retard de prise induit par le bore.
- Les concentrats prétraités sont ensuite maintenus à une température d'environ 80 °C, l'augmentation de température concourant également à éviter la recristallisation de sels qui pourraient entraîner des problèmes de bouchage dans l'installation.
- L'immobilisation s'effectue selon un procédé dit « en ligne », dans lequel les concentrats sont mélangés à chaud avec du ciment, du sable et du gravier. Le béton obtenu est ensuite coulé dans des fûts métalliques de 400 L.
- Les fûts cimentés sont entreposés sur le site de Dessel (Province d'Anvers, Belgique) exploité par Belgoprocess, dans l'attente de rejoindre leur exutoire final.

Lors d'une inspection de routine en février 2013, des coulures d'une substance gélatineuse ont été observées sur les parois externes de plusieurs colis contenant ces concentrats cimentés. Après ouverture de certains fûts, il a été constaté que ces coulures sont issues de l'accumulation de gel en surface de la matrice d'immobilisation (voir Figure 1). Dans leur grande majorité, les colis ne présentent pas de fissures en leur surface, ni de gonflement apparent.

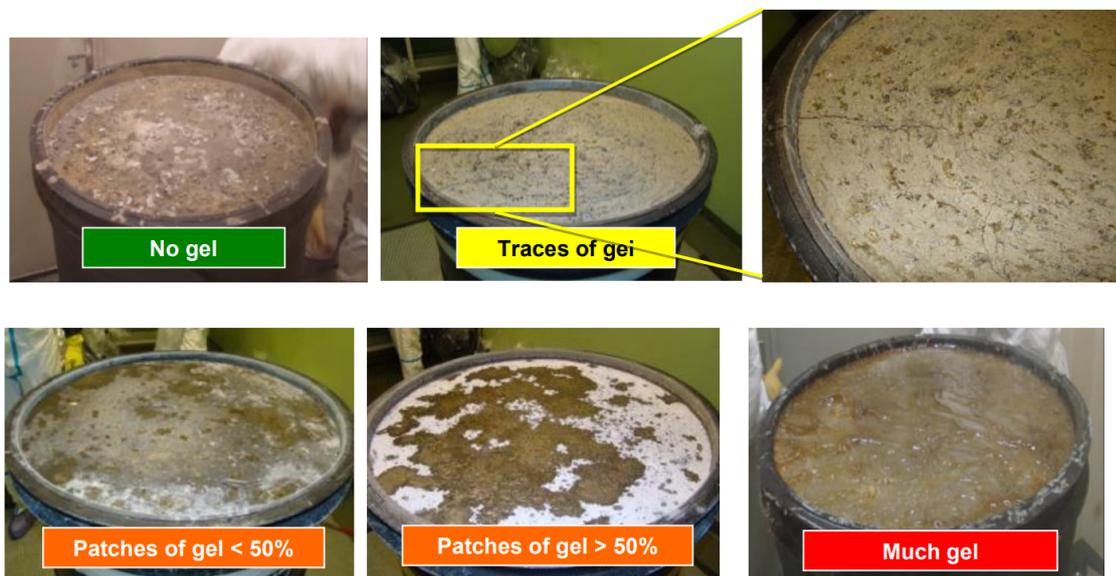


FIGURE 1 – Substance gélatineuse formée à la surface de colis de concentrats boratés cimentés [2]

Cette substance gélatineuse est suspectée résulter d'une réaction alcali-silice, réaction délétère observée le plus souvent dans le cas de bétons utilisés pour la construction ou le génie civil. Cette formation de gel, qui est pour quelques colis accompagnée d'un endommagement de la matrice cimentaire, remet en cause la conformité des colis de déchets produits. Aussi est-il d'intérêt pour l'Organisme national (belge) des déchets radioactifs et des matières fissiles enrichies (ONDRAF), en charge de la gestion de ces colis de déchets, de comprendre l'origine de cette réaction et de déterminer si d'autres fûts pourraient être affectés par cette « pathologie » du béton.

Dans ce contexte, l'ONDRAF a sollicité le Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement (LCBC) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), ainsi que le Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation des Matériaux et Procédés (CERI M&P) de l'Institut Mines-Télécom (IMT) Lille-Douai faisant partie du Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement (LGCGE), pour leur expertise respective dans les domaines de la cimentation des déchets nucléaires et des pathologies associées à la réaction alcali-granulat. Le Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux (LERM) a également été sollicité pour son expertise sur les pathologies des matériaux cimentaires et a participé à cette étude en contribuant à la réalisation d'une partie des essais.

Il est ainsi d'intérêt d'approfondir l'origine de cette production de gel se déroulant dans les enrobés de concentrats et ses conséquences sur la matrice d'immobilisation en répondant aux questions suivantes.

- Est-il possible de reproduire au laboratoire un gel représentatif de ceux observés en surface des enrobés de concentrats, de manière rapide ?
- Quelle est la nature de ce gel et, considérant les compositions variables déterminées pour des échantillons prélevés en surface des colis de déchets, quelle est l'influence de sa composition sur sa structure et ses propriétés rhéologiques ?
- Quels sont les mécanismes mis en jeu lors de la formation de ce gel au sein d'un matériau cimentaire dont la composition s'éloigne de celles classiquement observées pour des bétons du génie civil, compte tenu des concentrats qui y sont introduits ?
- Quelles sont les conséquences de cette formation de gel sur l'endommagement de la matrice cimentaire ?

Afin de répondre à ces interrogations, l'approche adoptée dans ce travail de thèse se développe selon les quatre chapitres suivants :

1. La réalisation d'un état de l'art sur les connaissances relatives à la réaction alcali-silice dans le cadre du génie civil et les techniques communément employées pour caractériser les produits formés par cette réaction. Les singularités de la problématique des concentrats cimentés de Doel par rapport au génie civil seront ensuite mises en évidence.
2. L'étude de la reproductibilité de la production de gel à l'échelle du laboratoire, par l'élaboration d'éprouvettes de béton représentatives de la formulation employée pour le conditionnement des concentrats. L'influence de la température et de la composition du concentrat cimenté, sur la production de gel et l'endommagement du béton résultant, sera plus particulièrement investiguée.
3. L'étude de produits d'alcali-réaction obtenus par voie synthétique, permettant de contrôler leur composition et de déterminer l'influence de cette dernière sur leur structure et leurs propriétés rhéologiques. Ce dernier point est particulièrement important pour l'ONDRAF dans la perspective de la reprise de ces gels.
4. L'étude de la dégradation d'un granulat siliceux, utilisé pour simuler les granulats employés pour la confection des enrobés de concentrats, en milieu alcalin modèle. Cette étude permet de comprendre d'un point de vue mécanistique les processus de dégradation se déroulant dans les bétons précédemment formulés et de préciser l'influence des espèces « exotiques » apportées par les concentrats sur les mécanismes d'altération.



# Synthèse bibliographique et positionnement du cas étudié

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>I.1 Réaction alcali-silice dans le cas de bétons formulés pour le génie civil</b>	<b>7</b>
I.1.1 Modèles du mécanisme réactionnel d'attaque de la silice . . .	8
I.1.2 Modèles du mécanisme de gonflement . . . . .	13
I.1.3 Récapitulatif . . . . .	17
I.1.4 Paramètres influençant la réaction alcali-silice . . . . .	18
I.1.5 Caractérisation des produits d'alcali-réaction . . . . .	29
<b>I.2 Cas particulier des concentrats d'évaporation cimentés de Doel</b>	<b>44</b>
I.2.1 Concentrats . . . . .	44
I.2.2 Cimentation . . . . .	45
I.2.3 Produit observé en surface des colis . . . . .	46
<b>I.3 Récapitulatif</b>	<b>49</b>

---

Le présent chapitre se propose d'établir un état de l'art sur les connaissances concernant la réaction alcali-silice dans le cadre du génie civil, puis de présenter le cas d'étude et ses singularités.

La notation cimentière, développée en Tableau I.1, sera employée dans la suite de ce manuscrit. Cette notation permet d'alléger l'écriture des formules des différentes phases minérales et réactions chimiques communément rencontrées dans les matériaux cimentaires et céramiques.

Notation	Formule	Nom commun	Notation	Formule	Nom commun
C	CaO	Chaux vive	f	FeO	Wustite
S	SiO <sub>2</sub>	Silice	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–
N	Na <sub>2</sub> O	–	T	TiO <sub>2</sub>	–
K	K <sub>2</sub> O	–	M	MgO	Périclase
H	H <sub>2</sub> O	Eau	$\bar{C}$	CO <sub>2</sub>	–
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine	$\bar{S}$	SO <sub>3</sub>	–
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hématite			

TABLEAU I.1 – Notation cimentière simplifiant la désignation des phases minérales communément rencontrées dans les matériaux cimentaires

## I.1 Réaction alcali-silice dans le cas de bétons formulés pour le génie civil

Étudiées à partir de 1940 [3], les réactions alcali-granulats sont des réactions chimiques se déroulant au sein de bétons et communément observées sur des ponts ou barrages. Elles résultent de l'attaque de certains types de granulats par les hydroxydes alcalins présents dans la solution interstitielle de la matrice cimentaire.

Ces réactions sont classifiées en trois catégories distinctes [4] :

- la réaction alcali-silice, qui se déroule en présence de granulats composés de formes de silice présentant des défauts de cristallisation comme l'opale, la calcédonite ou la cristobalite ;
- la réaction alcali-silicate, qui fait intervenir des roches polyminérales à base de silicates, telles que le granite, le grès ou encore les argiles ;
- la réaction alcali-carbonate, également appelée réaction de dédolomitisation, qui fait intervenir la dolomite présente dans certains granulats calcaires.

La suite de ce manuscrit sera focalisée sur la réaction alcali-silice qui fait l'objet de la thèse. Il s'agit d'une réaction des alcalins apportés par le ciment et présents dans la solution porale avec la silice mal cristallisée des granulats. Cette réaction a pour conséquence d'engendrer l'expansion et la fissuration des ouvrages, altérant leurs propriétés mécaniques et réduisant fortement leur durabilité.

La réaction alcali-silice mettant en jeu des cinétiques relativement lentes (le processus peut s'étaler sur plusieurs dizaines d'années) et pouvant occasionner un coût considérable en termes d'entretien des ouvrages de génie civil, les principaux axes de recherche sur cette « pathologie du béton » sont centrés sur :

- la compréhension des mécanismes réactionnels en jeu [5] ;
- le développement d'essais rapides et fiables pour identifier les granulats réactifs [6] ;
- la prédiction du comportement au long terme de bétons déjà mis en place [7] ;
- la mise en œuvre de méthodes efficaces pour limiter cette réaction [8].

Malgré les recherches mises en œuvre, la complexité de la réaction, sa cinétique lente et le caractère hétérogène des bétons font que l'origine des dégradations (notamment en termes de gonflement) fait toujours débat à l'heure actuelle. Divers modèles mécanistiques ont été proposés au cours des années, mais aucun mécanisme n'a été retenu comme étant plus réaliste que les autres.

Globalement, la réaction alcali-silice est décrite en deux étapes :

- une première étape d'attaque de la silice des granulats par les espèces en solution ;
- une seconde étape de gonflement du produit formé (et donc du béton).

### I.1.1 Modèles du mécanisme réactionnel d'attaque de la silice

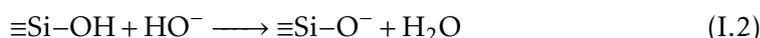
#### I.1.1.1 Modèle de DENT-GLASSER et KATAOKA

Le modèle de DENT-GLASSER et KATAOKA repose sur un processus topo-chimique, c'est-à-dire qu'il se déroule à l'interface solide-liquide entre la solution interstitielle et le granulat. Ce processus ne nécessite pas obligatoirement le passage en solution des entités constituant le granulat. Le mécanisme réactionnel proposé pour l'altération des silices mal cristallisées est le suivant [9] :

1. Rupture des liaisons siloxane par les ions hydroxyde



2. Ionisation des groupements silanol par les ions hydroxyde



3. Neutralisation des sites ionisés par les alcalins ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ )



Les groupements silanol formés par rupture des ponts siloxane (équation I.1) sont ensuite ionisés par les ions hydroxyde (équation I.2) et neutralisés par les contre-ions alcalins (équation I.3).

Ce mécanisme réactionnel définit bien le rôle des alcalins et des ions hydroxyde. Cependant il ne fait pas intervenir les ions calcium alors que ceux-ci sont indispensables pour observer la réaction alcali-silice [10].

#### I.1.1.2 Modèle de POOLE

Le mécanisme proposé par POOLE [11] est similaire à celui de DENT-GLASSER et al. [9], mais il prend en compte le rôle des ions calcium. Ces cations proviennent de la dissolution de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , phase la plus soluble de la matrice cimentaire, et peuvent se substituer aux ions alcalins (équation I.4). Il est à noter que la dissolution de la portlandite libère des ions hydroxyde (équation I.5) qui peuvent à leur tour participer aux réactions d'ionisation des groupements silanol ou de rupture des liaisons siloxane.



Selon ce mécanisme, les espèces alcalines, qui possèdent un rayon solvaté (désigné par WANG et al. [12] par le terme de « rayon hydraulique ») plus faible que celui du calcium, diffusent plus facilement à l'intérieur du granulat (Tableau I.2 page suivante).

Il est par conséquent nécessaire que la dégradation des granulats soit suffisamment avancée pour que les ions calcium solvatés puissent diffuser en leur sein et atteindre les sites réactifs.

#### I.1.1.3 Modèle de WANG et GUILLOT

Le modèle de WANG et GUILLOT est basé sur le même principe que les précédents modèles, en accordant une importance prépondérante aux ions calcium [12]. Il peut être décomposé selon les quatre étapes suivantes :

Cations	Rayon hydraulique (Å)	Distance cation-oxygène (Å)	Énergie électrostatique cation-oxygène ( $Z_1 Z_2 / d$ )
Na <sup>+</sup>	3,3	4,65	0,21
K <sup>+</sup>	3,1	4,45	0,22
Ca <sup>2+</sup>	4,2	5,55	0,36

TABLEAU I.2 – Rayon hydraulique, distance cation-oxygène et énergie électrostatique des cations Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> [12]

1. Échange cationique en surface du granulats, entre les protons des groupements silanol et les cations Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ou Ca<sup>2+</sup>, conduisant à la formation de complexes alcali-silice ou calcium-alcali-silice.
2. Rupture interne des liaisons siloxane Si–O–Si par l’attaque des ions hydroxyde. Simultanément, la dissolution de la portlandite engendre une production d’ions hydroxyde, qui sont alors présents en concentration suffisamment élevée pour poursuivre la formation de nouveaux sites silanol.
3. Échange cationique entre les alcalins et les sites silanol internes précédemment formés, engendrant des complexes alcali-silice. Les alcalins diffusent vers les sites réactionnels préférentiellement au calcium pour les raisons décrites ci-après.
  - La solubilité des hydroxydes alcalins NaOH ou KOH est beaucoup plus grande que celle de la portlandite Ca(OH)<sub>2</sub>. De plus, la solubilité de la portlandite diminue lorsque la teneur en alcalins augmente (voir Figure I.5 page 22). Les espèces alcalines sont donc plus disponibles que le calcium pour la réaction.
  - Le rayon solvaté des alcalins étant plus petit que celui du calcium (Tableau I.2), ceux-ci diffusent plus facilement dans le granulats, vers les sites réactionnels.
4. Échange cationique entre les alcalins et les ions calcium. L’ouverture du réseau siliceux engendrée par la formation des sites silanol facilite la diffusion des ions calcium au sein du granulats, vers les sites réactionnels des complexes alcali-silice. Par ailleurs, l’énergie nécessaire à la dissociation des groupes Si–O…Na est inférieure à celle des groupes Si–O…Ca (énergie électrostatique Na…O et K…O inférieure à l’énergie électrostatique Ca…O, Tableau I.2). Sont alors formés des complexes calcium-alcali-silice et les alcalins libérés sont à nouveau disponibles pour poursuivre la réaction.

#### I.1.1.4 Approche thermodynamique

##### Modèle de DRON

Le modèle de DRON repose sur un processus de dissolution-précipitation, la réaction se déroulant dans la solution interstitielle après passage en solution sous forme ionique des différentes espèces chimiques mises en jeu dans la réaction.

Dans un premier temps, les silicates issus de la rupture des liaisons siloxane par les alcalins sont mis en solution selon le processus topo-chimique décrit précédemment [13]. La solution interstitielle étant un milieu riche en hydroxydes alcalins, le calcium et les silicates ioniques vont alors précipiter. En se basant sur une approche thermodynamique, DRON a proposé un diagramme de phases du système CaO–KOH–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O (Figure I.1 page suivante).

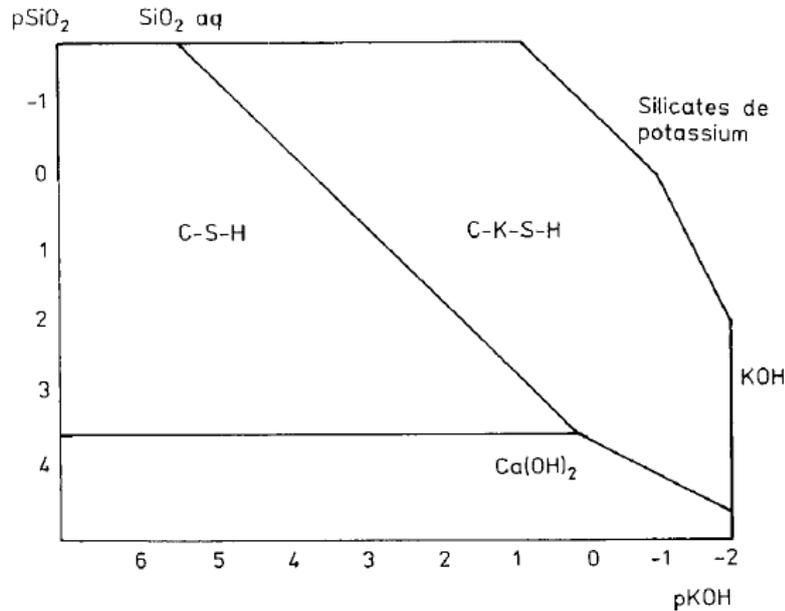


FIGURE I.1 – Diagramme des potentiels chimiques du système CaO–KOH–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O [13]

La nature des produits de la réaction est fonction de la teneur en silicates, calcium et alcalins de la solution interstitielle. Selon ces concentrations, les produits formés sont des silicates de calcium hydratés (notés C–S–H, selon la notation cimentière développée en Tableau I.1 page 6) ou des silicates de calcium et de potassium hydratés (C–K–S–H).

Depuis, de nombreuses études (notamment [14, 15]) ont été menées afin d'investiguer le comportement de C–S–H exposés à des solutions alcalines (sodium, potassium) ou comportant de l'aluminium. En effet, ces éléments peuvent être incorporés dans les C–S–H (notamment dans l'espace inter-feuillets ou dans les tétraèdres SiO<sub>2</sub>) et en modifier la structure (modification de la longueur des chaînes silicatées).

### Approfondissement du modèle

L'approche thermodynamique initiée par DRON a été raffinée par SHI et al. [16-19] et GENG et al. [20], de l'équipe de modélisation thermodynamique du Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (EMPA) (Dübendorf, Suisse). Cette approche est également basée sur un processus de dissolution-précipitation.

En présence de calcium et d'alcalins, la dissolution de granulats siliceux relâche des silicates en solution, qui vont engendrer la précipitation de phases. La nature de ces phases dépend de la concentration en Ca, Na, K et Si en solution.

Dans son modèle, DRON prend uniquement en compte la précipitation de C–S–H, de C–K–S–H et de silice amorphe. L'équipe de l'EMPA précise la nature des silicates de calcium alcalins formés selon les concentrations en solution et détermine leur produit de solubilité à partir de synthèses en laboratoire. Il est ainsi possible, en utilisant un code de spéciation géochimique, de prévoir les phases thermodynamiquement stables en fonction des concentrations en Ca, Na, K, Si et OH<sup>-</sup> dans le milieu. Les simulations réalisées semblent en relativement bon accord avec les observations effectuées sur produit réel.

La quantité de gel d'alcali-réaction formée dans les bétons étant de l'ordre de quelques milligrammes, leur caractérisation poussée est relativement limitée. Pour pallier cela, SHI

et al. [16-19] ont établi un protocole de synthèse de produits d'alcali-réaction, permettant l'obtention de quelques grammes de matériau, facilitant ainsi les caractérisations. Ce protocole est composé des étapes suivantes :

- Introduction d'eau Milli-Q,  $\text{SiO}_2$ , CaO (préparé par chauffage de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 12 heures), NaOH et KOH dans un récipient en Téflon, sous atmosphère de  $\text{N}_2$  pour éviter la carbonatation. Les composés sont introduits en proportions fixées pour atteindre les rapports Ca/Si, (K+Na)/Si et eau/solide désirés.
- Mise en température du milieu réactionnel et attente de l'équilibrage du système. La température ainsi que la durée d'équilibrage varient selon les travaux :
  - $80^\circ\text{C}$  pendant 80 jours [16];
  - $80^\circ\text{C}$  pendant 90 jours [17, 18];
  - $40^\circ\text{C}$  pendant 160 ou 210 jours [19].
- Filtration sur papier filtre  $20\ \mu\text{m}$ .
- Nettoyage du solide avec 50 mL d'un mélange 1 : 1 éthanol-eau, puis avec 50 mL d'éthanol à 94 % (sauf dans [19], où aucun nettoyage n'est évoqué).
- Séchage du solide nettoyé sous vide (environ 200 mbar) dans un dessiccateur purgé au  $\text{N}_2$  et contenant un absorbeur de  $\text{CO}_2$ , pendant 7 jours [16, 18] ou 3 jours [17]. Dans [19], SHI et al. ont réalisé le séchage des échantillons juste avant analyse, selon différentes méthodes (séchage sous vide à  $(0,03 \pm 0,01)$  mbar, faible humidité relative de 35 %, chauffage à  $80^\circ\text{C}$  ou  $110^\circ\text{C}$ ).

La proportion de réactifs introduits influence directement la composition et donc la nature des produits formés. L'analyse de la solution résultante par chromatographie ionique et la mesure de son pH permettent l'estimation de la composition des solides synthétisés par bilan massique.

En l'absence de calcium, le produit formé est majoritairement constitué de gel de silice amorphe [16]. Pour un rapport Ca/Si élevé ( $\text{Ca/Si} > 0,5$ ) dans le solide, les produits majoritairement formés sont des C-S-H. Pour un rapport Ca/Si plus faible ( $\text{Ca/Si} < 0,5$ ) et avec un rapport (Na+K)/Si élevé dans le solide, la formation de produits d'alcali-réaction est observée. Trois produits d'alcali-réaction de différentes natures ont été identifiés :

- Na-shlykovite :  $\text{NaCaSi}_4\text{O}_8(\text{OH})_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ , phase cristalline;
- K-shlykovite :  $\text{KCaSi}_4\text{O}_8(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , phase cristalline;
- ASR-P1 :  $\text{K}_{0,52}\text{Ca}_{1,16}\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{2,84} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , phase nanocristallisée.

Dans un premier travail [16], des milieux réactionnels avec des rapports Ca/Si de 0,25 et (K+Na)/Si de 0,5 (rapport K/Na entre 0 et 6,1) ont engendré la formation de solides montrant un rapport Ca/Si d'environ 0,3 et un rapport alcalins/Si d'environ 0,4. La formation de Na-shlykovite est observée lorsque le sodium est le seul alcalin introduit dans le milieu réactionnel. La formation de K-shlykovite est observée quand le potassium est le seul alcalin introduit, ou lorsque le rapport K/Na est élevé ( $\text{K/Na} = 6,1$ ). Lorsque du sodium et du potassium sont introduits dans le milieu réactionnel (faible rapport K/Na de 1,0 et 2,3), la formation de la phase ASR-P1 est observée.

Dans un deuxième travail [17], des milieux réactionnels contenant du calcium (rapport Ca/Si compris entre 0 et 0,5) et du sodium ou du potassium (alcalins/Si=0,5) ont été préparés.

- La formation de K-shlykovite a été observée pour le milieu contenant du potassium et pour  $0,1 < \text{Ca/Si} < 0,2$ . Cette phase est déstabilisée en phase ASR-P1 par ajout de calcium ( $\text{Ca/Si} > 0,3$ ) et ajout d'eau lors de la synthèse.
- La formation de Na-shlykovite est observée dans le système contenant du sodium et pour  $0,2 < \text{Ca/Si} < 0,4$ . Cette phase est donc plus stable en présence de calcium que la K-shlykovite (résultat confirmé dans [18]).

- Pour un rapport Ca/Si de 0,5, quel que soit le rapport Na(ou K)/Si, les phases sont déstabilisées en C-S-H.

Dans cette étude, des essais de dissolution et précipitation ont été menés afin d'obtenir les produits de solubilité à 80 °C de ces trois phases et d'alimenter les bases de données thermodynamiques :

- $\log_{10}(K_{S0,Na-shlykovite}) = -26,5 \pm 2,0$  ;
- $\log_{10}(K_{S0,K-shlykovite}) = -25,8 \pm 2,0$  ;
- $\log_{10}(K_{S0,ASR-P1}) = -27,1 \pm 1,1$ .

Le milieu réactionnel a donc pu être modélisé (logiciel de minimisation de l'énergie libre, GEMS), permettant la prédiction des phases formées en fonction de la composition du milieu réactionnel.

Dans un autre travail [18], SHI et al. ont complété cette étude thermodynamique en étudiant l'influence des concentrations en sodium, potassium et calcium sur la nature des produits formés. Ces données sont résumées en Figure I.2.

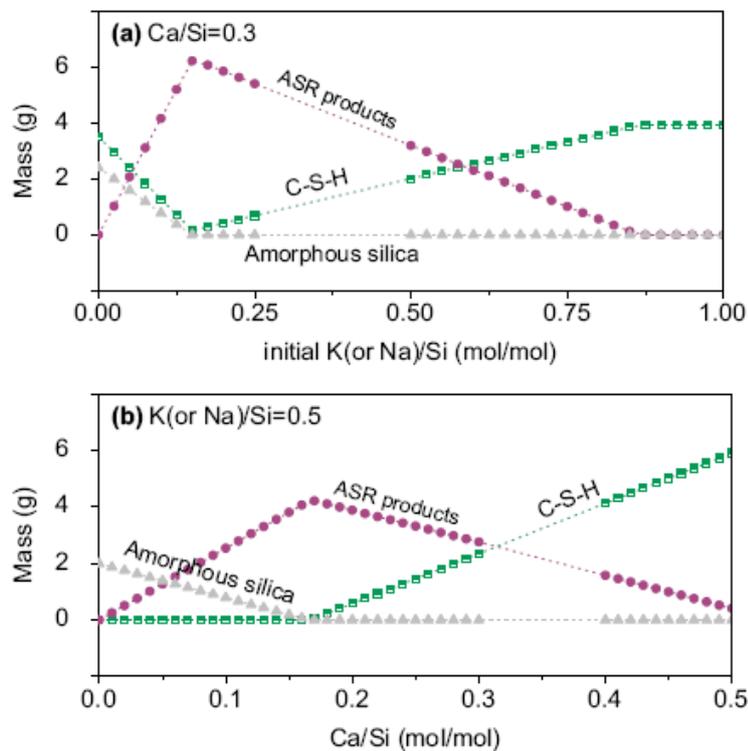


FIGURE I.2 – Modélisation thermodynamique des produits formés selon la composition initiale des milieux réactionnels [18]

#### I.1.1.5 Modèle de CHATTERJI

Le modèle de CHATTERJI est basé sur un processus mixte, associant des mécanismes topo-chimiques et de dissolution-précipitation. Il reprend le modèle de DENT-GLASSER et KATAOKA, tout en accordant comme POOLE une importance prépondérante aux ions calcium [10].

Tout d'abord, les liaisons siloxane sont attaquées par les ions hydroxyde accompagnés par les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ . S'ensuit une dissolution partielle de la silice, qui tend à migrer vers l'extérieur du granulat. La concentration en ions calcium dans la solution interstitielle aux environs du granulat régit le taux de diffusion des silicates hors des

grains, puisque la formation de produits de type C-S-H, C-K-S-H ou C-N-S-H (par réaction de la silice avec le calcium) ralentit la diffusion des silicates.

Plus la teneur en ions calcium est élevée, plus le taux de diffusion de la silice hors du granulat est faible et plus celui des cations à l'intérieur du granulat est élevé [21].

#### I.1.1.6 Modèle de BULTEEL et GARCIA-DIAZ

Le modèle de BULTEEL et GARCIA-DIAZ est basé comme celui de CHATTERJI sur un processus mixte, associant des mécanismes topochimiques et des réactions de dissolution-précipitation [22]. Il peut être décomposé en trois étapes :

1. Formation de sites silanol dans le granulat, par attaque des ions hydroxyde sur les liaisons siloxane ;
2. Dissolution de la silice par la poursuite de l'attaque des ions hydroxyde sur les liaisons siloxane précédemment endommagées ;
3. Précipitation des produits de type C-S-H, C-N-S-H ou C-K-S-H.

Durant la réaction, les deux mécanismes de formation des sites silanol et de dissolution de la silice sont en compétition. Une prépondérance de l'un ou l'autre est observée en fonction du milieu auquel sont exposés les granulats, notamment en termes de teneur en calcium.

#### I.1.2 Modèles du mécanisme de gonflement

Les mécanismes décrits précédemment amènent tous à la formation d'un produit appelé couramment « gel d'alcali-réaction ». Ce produit, observé dans les structures dégradées par la réaction alcali-silice, est principalement localisé autour des granulats, dans les fissures et les pores de la matrice cimentaire, dans les plans de clivage ou les veines du granulat ou encore à la surface de bétons sous forme d'exsudat [23].

Ces produits d'alcali-réaction peuvent être localisés en périphérie ou dissociés du granulat et présentent des compositions chimiques très variables qui sont fonction du milieu réactionnel ainsi que des conditions de formation (les compositions chimiques variant au niveau de la teneur en alcalins ou en calcium).

Les études concernant la caractérisation de ces produits sont multiples, tant du point de vue de leur composition que de leur structure. En effet, certains auteurs [24, 25] différencient les produits de la dissolution interne au granulat (gels silico-alcalin) des produits de la dissolution externe au granulat (gels silico-calco-alcalins). D'autres [26] émettent l'hypothèse de l'existence d'un gradient croissant de rapport Ca/Si pour le produit selon la localisation de sa formation, du cœur du granulat vers sa périphérie. D'un point de vue structural, certains auteurs définissent le produit comme un mélange de deux phases bien distinctes, un silicate alcalin hydraté et un silicate calco-alcalin hydraté [27].

Pour certains auteurs [28-30], ce sont les gels silico-alcalins qui engendrent un gonflement par absorption d'eau. Pour d'autres auteurs [26, 31], ce sont les gels silico-calco-alcalins qui sont responsables du gonflement en fonction de leur rapport Ca/Si. L'origine du mécanisme de gonflement constitue ainsi le principal point de désaccord entre les auteurs, ce qui peut être imputé aux différentes conditions d'étude ainsi qu'à la diversité des matériaux utilisés [32, 33]. Les principales théories avancées sont présentées dans la suite de cette partie.

### I.1.2.1 Modèle des pressions osmotiques

Le modèle des pressions osmotiques est le plus communément accepté et a fait l'objet de nombreuses publications [11, 34-37].

L'attaque des liaisons siloxane et des groupements silanol par les ions hydroxyde, facilitée par les défauts de cristallinité de la silice du granulat [9], altère le granulat et engendre la production de gel constitué de silicates déprotonés. Des ions alcalins solvatés vont alors diffuser dans le gel afin d'assurer l'électroneutralité du système. L'eau contenue dans le gel ayant un potentiel chimique plus faible que l'eau de la solution interstitielle, la différence de pression engendre une diffusion de l'eau de la solution porale vers le gel et un gonflement de ce dernier. Le gonflement du gel génère des contraintes qui, en milieu confiné comme la pâte de ciment ou les granulats, peuvent créer des pressions internes de l'ordre de plusieurs dizaines de MPa. Selon ce mécanisme, le gel silico-alcalin est donc à l'origine du gonflement [29, 30].

Selon DENT-GLASSER [34], le calcium n'intervient pas dans l'étape d'attaque de la silice. En effet, le calcium est incorporé dans le gel silico-alcalin lorsque ce dernier s'exsude au travers des microfissures de la matrice cimentaire. Cependant, l'absence de rôle attribué au calcium est contradictoire avec les observations de CHATTERJI et al. [10], qui mettent en évidence que la présence de calcium est indispensable au gonflement. Certains auteurs comme MICHAUD [38] ont montré que l'ordre de grandeur des pressions osmotiques est trop faible pour engendrer des déformations aussi conséquentes que celles généralement observées sur les ouvrages en béton. Cependant, KAWAMURA et al. [39] ont montré que la pression engendrée par la formation de gels d'alcali-réaction est dépendante de leur composition et n'est délétère pour le matériau cimentaire que si le rapport Na/Si n'excède pas une valeur critique.

### I.1.2.2 Modèle de la diffusion des ions

Le modèle de la diffusion des ions a été développé par CHATTERJI [40-43] et complété par des travaux supplémentaires [10, 32, 44-47].

Les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HO}^-$  et les molécules d'eau pénètrent dans le granulat par phénomène de diffusion. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  étant plus volumineux (Tableau I.2 page 9), leur diffusion est plus limitée. Deux possibilités sont alors envisageables :

- Si la concentration en alcalins dans le système est faible, une couche de C-S-H se forme en surface du grain à l'interface solide-liquide, empêchant toute diffusion supplémentaire. La réaction s'arrête donc.
- Si la concentration en alcalins est élevée, les alcalins et les ions hydroxyde pénètrent dans le granulat. Les ions calcium restent alors en périphérie du grain et précipitent avec la silice. Ces précipités limitent la diffusion de la silice hors du granulat.

La concentration en calcium à l'interface liquide-solide régit donc la diffusion de la silice hors du granulat [21]. Le rôle de membrane semi-perméable est attribué aux produits précipités. Celle-ci laisse passer les ions alcalins, les ions hydroxyde et les molécules d'eau, mais limite la migration de la silice hors du grain. L'origine du gonflement serait alors due à une différence de flux entre les espèces sortant du grain (silice dissoute) et les espèces entrantes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HO}^-$  et les molécules d'eau). Ainsi, le gonflement ne serait pas uniquement lié à la destruction du réseau siliceux du granulat et donc à l'avancement de la réaction, mais plutôt aux conditions de migration des espèces ioniques.

### I.1.2.3 Modèle de la pression de cristallisation

Le modèle de la pression de cristallisation, établi par DRON et al. [13, 48-52], attribue l'origine du gonflement à la pression de cristallisation générée par la formation de précipités (voir section I.1.1.4 page 9).

Selon la loi de RИЄCKE [53], la pression de cristallisation  $P$  est définie comme le rapport entre la variation d'enthalpie libre de la réaction de précipitation  $\Delta G$  et le volume molaire du précipité formé  $V_m$  (équation I.6).

$$P = -\Delta G/V_m \quad (\text{I.6})$$

La rupture soudaine de l'équilibre métastable existant entre la solution sursaturée d'entités silico-alcalines (issues de la dissolution du granulat) et les ions calcium (provenant de la dissolution de la portlandite) engendre une variation d'enthalpie libre qui conduit à la formation de produits silico-calco-alcalins responsable des désordres.

D'après BIZZOZERO et al. [54], la pression – et donc la contrainte – engendrée par la précipitation de solide dans les pores de la matrice cimentaire dépend majoritairement de deux facteurs : le degré de saturation de la solution interstitielle et la taille des pores où le solide est formé.

Dans des pores de taille supérieure à 0,1 - 1  $\mu\text{m}$  (où les effets de taille sont négligeables), la précipitation de solide engendre des pressions de cristallisation dépendant du degré de saturation de la solution interstitielle, ainsi que de la température et du volume molaire du cristal formé.

Dans des pores de taille inférieure à 0,1 - 1  $\mu\text{m}$ , la pression de cristallisation liée à la précipitation de solide dépend également de l'énergie libre de l'interface cristal-liquide, car elle s'oppose à la pression de cristallisation liée à la sursaturation.

Ainsi, d'après cette théorie, les produits de précipitation ne possèdent pas de pouvoir délétère intrinsèque. Ce sont les conditions hors-équilibre de leur formation qui engendrent une variation d'énergie libre, générant ainsi des contraintes à l'échelle nanométrique. Ces contraintes se traduisent donc par un endommagement mécanique irréversible de la matrice cimentaire.

Le comportement en présence d'eau des produits d'alcali-réaction synthétisés par SHI et al. [16-19] (Na-shlykovite, K-shlykovite et ASR-P1) a été étudié par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS)) [16, 19]. Les isothermes de sorption-désorption obtenues sont comparées à celle de C-S-H de rapport Ca/Si=1,6 [55]. Les isothermes des produits d'alcali-réaction synthétiques montrent des hystérésis moins prononcées, ainsi qu'une prise de masse moins importante que les C-S-H.

Avant et après exposition à 100 %HR (humidité relative) ou mélange dans une petite quantité d'eau, peu de changements de structure sont observés en diffraction des rayons X (DRX), où aucune modification de la distance inter-feuillets n'est observée, ainsi qu'en analyse thermogravimétrique (ATG), où la teneur en eau faiblement liée et en groupements hydroxyle reste identique. Ces observations suggèrent que l'eau ne s'adsorbe pas dans les espaces inter-feuillets, mais plutôt à la surface ou entre les particules de produit d'alcali-réaction cristallin.

Ainsi, ces résultats semblent montrer que les produits d'alcali-réaction cristallins ne possèdent pas de potentiel gonflant intrinsèque et que les expansions observées sur éprouvettes de béton pourraient être davantage liées à des mécanismes impliquant les pressions de cristallisation. Le rôle de l'eau connu pour influencer la réaction alcali-silice (voir section I.1.4.4 page 27) serait donc à relier à la réaction elle-même ou au transport

des ions calcium ou alcalins, plutôt qu'au gonflement des gels [19].

#### I.1.2.4 Modèle de la dissipation du gel

Le modèle de la dissipation du gel décompose le processus de dégradation, basé sur la compétition entre la formation et la dissipation du gel, en deux étapes [25, 56]. Dans un premier temps, le gel formé s'hydrate et voit son volume s'accroître, générant ainsi des contraintes dans la matrice cimentaire. Une fois que les pressions générées ont dépassé une certaine valeur critique, une fissure se forme dans la matrice cimentaire. Le gel va ensuite pouvoir se dissiper au travers de cette fissure, à partir du site où il s'est initialement formé.

L'expansion du béton ne se produit que si la vitesse de formation du gel est supérieure à sa vitesse de dissipation dans le liant durci. Cette vitesse de dissipation dépend de plusieurs paramètres, notamment de la viscosité du gel ainsi que de la porosité et de la perméabilité de la pâte de ciment dans l'environnement du site de formation du gel. Le phénomène d'expansion est alors contrôlé par le rapport entre la vitesse de formation du gel et sa vitesse de dissipation.

Ce mécanisme met également en évidence la possible existence d'un caractère expansif latent. En effet, si le gel se forme plus rapidement qu'il ne s'hydrate, le béton possède un potentiel d'expansion latent qui pourra se développer par apport d'humidité ultérieur. Dans le cas contraire où la production de gel est plus lente que son hydratation, aucun potentiel d'expansion latent ne sera observé.

#### I.1.2.5 Modèle de la double couche électrique

Le modèle de la double couche électrique repose sur le fait que le gonflement du gel serait dû à des phénomènes de répulsion entre colloïdes de silice [57]. Selon ce mécanisme, la dissolution localisée de la silice présente dans le granulats entraîne la formation de silice colloïdale, dont les charges négatives (silanols déprotonés) sont compensées par les cations de la solution interstitielle ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Une double couche électrique ionique se développe ainsi en surface des colloïdes pour garantir l'électroneutralité du système.

Dans les zones où le processus de dissolution de la silice se déroule, une augmentation du nombre de colloïdes et d'espèces ioniques est observée, entraînant ainsi une diminution de l'épaisseur de la double-couche et des forces répulsives. En effet, selon la théorie des doubles couches, plus la valence des ions dans la double couche et plus la concentration en espèces ioniques sont élevées, plus l'épaisseur de cette double couche et la force des interactions répulsives diminuent. Ainsi, les particules peuvent se rapprocher les unes des autres jusqu'à ce que les interactions attractives de Van der Waals soient prépondérantes sur les interactions répulsives. Un gel se forme alors.

Ce gel peut alors absorber de l'eau selon un mécanisme de type pressions osmotiques (voir *Modèle des pressions osmotiques*, page 14), ce qui engendre son expansion volumique. Sous l'effet du confinement, le gel applique une pression de gonflement qui, si elle dépasse la contrainte à la rupture de la matrice cimentaire, entraîne la rupture mécanique de cette dernière. L'eau éloigne les particules de gel, diminuant peu à peu les interactions de Van der Waals et augmentant les forces de répulsion (ces dernières deviennent prépondérantes sur les interactions de Van der Waals quand au moins environ quatre couches moléculaires d'eau sont adsorbées). Ces forces de répulsion, dont l'intensité varie en fonction du pH et de la force ionique de la solution [58], participent ainsi au gonflement du gel et donc du béton.

Si de l'eau continue d'être apportée au gel, les forces de répulsion croissent, jusqu'à ce qu'elles prédominent totalement, ce qui engendre la décohésion du gel en système

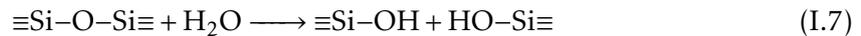
colloïdal stable (sol).

#### I.1.2.6 Modèle du gonflement des corps poreux

Le modèle du gonflement des corps poreux, dont Coutry [59] a synthétisé le mécanisme, est basé sur le principe suivant : un solide qui possède une surface spécifique élevée (comme le sont les corps poreux) voit son volume augmenter lorsqu'il est mis en contact avec une phase gazeuse ou liquide. L'origine de ce gonflement est attribuée à une diminution de l'énergie libre superficielle à l'interface granulat-gel [60-62].

Au contact du granulat, la solution interstitielle peut former un gel chimique visqueux constitué de liaisons covalentes. Lors de la formation de ce gel, si l'interface granulat-gel possède une structure microporeuse, la diminution de l'énergie libre de surface engendre alors le gonflement. La contrainte engendrée à l'interface est fonction du rapport des volumes poreux ainsi que de la variation de l'énergie libre superficielle dans les deux phases (gel et granulat).

Cette contrainte exercée à l'interface peut induire une fissuration du granulat, selon un phénomène de propagation de fissures sous-critiques. Ce phénomène est appelé ainsi car il découle de la rupture du matériau alors que la contrainte appliquée est inférieure à la valeur critique de contrainte à la rupture. Ceci résulte de plusieurs mécanismes réactionnels simultanés, dont le principal est la lixiviation sous contrainte. Ce mécanisme de lixiviation résulte de la rupture des liaisons siloxane du granulat qui se trouvent au fond des fissures (zone où sont accumulées les contraintes mécaniques) par l'action de l'eau [63], comme décrit dans l'équation I.7.



Ce phénomène tiendrait son origine de la réactivité accrue avec l'eau des liaisons Si-O sous contrainte, ainsi que de la formation d'un complexe intermédiaire d'énergie plus faible facilitant leur rupture.

#### I.1.2.7 Modèle de l'expansion des granulats

Le modèle de l'expansion des granulats, établi par BULTEEL et al. [64], repose sur les modifications physiques subies par les granulats. Lors de la réaction alcali-silice, l'attaque de la silice des granulats par les espèces alcalines en solution engendre la création de sites silanol dans le granulat. Ainsi, le réseau siliceux est désorganisé, ce qui entraîne un accroissement du volume spécifique du solide et donc une augmentation du volume du granulat.

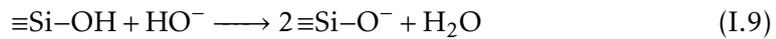
### I.1.3 Récapitulatif

La raison première de la réactivité des minéraux du groupe de la silice, lorsqu'ils sont introduits comme granulats dans un béton, est qu'ils se retrouvent en déséquilibre thermodynamique par rapport à leur condition de formation et de gisement. Le béton est en effet un milieu hyperbasique (pH > 13). Dans ces conditions, la solubilité de la silice présentant des défauts de cristallisation ou amorphe augmente fortement. Les phases initiales de la réaction alcali-silice sont bien établies :

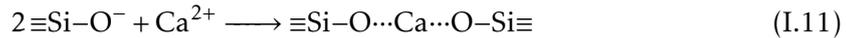
1. Attaque des ponts siloxane de la silice par les ions hydroxyde :



2. Réaction acido-basique entre les groupements silanol de la silice et les ions hydroxyde de la solution interstitielle :



Les charges négatives résultant de l'ionisation des groupements silanol et de la rupture des ponts siloxane sont compensées par des cations alcalins  $\text{M}^+$  ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) ou du calcium de la solution interstitielle :



La rupture des ponts siloxane affaiblit la structure siliceuse qui devient de plus en plus accessible aux molécules d'eau et aux alcalins.

Les avis évoluent au cours du temps quant à la suite du processus. La formation d'un gel silico-alcalin par des réactions topo-chimiques (se produisant à l'interface solide-liquide constituée par la solution interstitielle et le granulat et ne nécessitant pas nécessairement le passage en solution d'entités provenant du granulat) a tout d'abord été évoquée. Par la suite, l'hypothèse de l'origine de cette formation a été les réactions de dissolution-précipitation (l'attaque des granulats consistant en la formation d'un sol qui pourrait être déstabilisé au voisinage de la portlandite du fait de la concentration localement plus élevée des ions calcium). Enfin, les travaux les plus récents évoquent un processus mixte.

La réaction alcali-silice peut s'accompagner d'un gonflement du matériau dont l'origine est encore discutée à l'heure actuelle.

Cependant, certains modèles de gonflement proposés par les auteurs peuvent se recouper (à titre d'exemple, l'explication des phénomènes de gonflement par diffusion des ions de CHATTERJI et par expansion des granulats BULTEEL et GARCIA-DIAZ). Ils représentent probablement de manière individuelle une partie des phénomènes mis en œuvre dans le gonflement des produits d'alcali-réaction et du matériau béton.

#### En résumé...

La réactivité des granulats siliceux en matrice cimentaire de type Portland est attribuée à une solubilité accrue de la silice en milieu hyperbasique.

La suite des mécanismes de la réaction alcali-silice, en termes de formation du produit d'alcali-réaction et de son gonflement, font à l'heure actuelle l'objet de débats au sein de la communauté scientifique et de nombreuses théories sont émises dans le but d'expliquer ces phénomènes.

### I.1.4 Paramètres influençant la réaction alcali-silice

Cette partie a pour objectif de recenser les paramètres possédant une influence sur le déroulement de la réaction alcali-silice ainsi que leurs conséquences vis-à-vis des matériaux cimentaires.

### I.1.4.1 Granulats

#### Minéralogie

La composition minéralogique du granulats siliceux possède un rôle important dans sa réactivité vis-à-vis de la réaction alcali-silice, et donc du gonflement. En effet, une silice mal cristallisée ou amorphe contient des défauts sous la forme de groupements silanol. Ces silanols sont des sites potentiels de réaction permettant l'initiation du mécanisme réactionnel [65]. Ainsi, un granulats composé de silice parfaitement cristallisée comme le quartz n'engendre généralement pas de réaction alcali-silice. Cependant, certains quartz dits à « extinction ondulante » (observables en microscopie optique), qui ont subi des contraintes mécaniques élevées responsables de déformations du réseau cristallin, sont généralement considérés comme des formes réactives [4].

LE ROUX [66] a proposé un tableau de synthèse (voir Tableau I.3) des différentes formes de silice réactives vis-à-vis de la réaction alcali-silice et de la réaction alcali-silicate, en fonction de leur origine.

	ROCHES	MINÉRAUX SENSIBLES EN MILIEU ALCALIN
MAGMATIQUES	Granites	Quartz à réseau déformé, présentant une extinction ondulante
	Granidorites	Minéraux feldspathiques altérés, joints de grains ouverts
	Rhyolites Dacites Andésites Trachandésites Basaltes	Présence de verres siliceux ou de verres basaltiques plus ou moins dévitrifiés, présence de tridymite, cristobalite, d'opale
	Obsidiennes Tufs volcaniques Rétinites	Verres riches en silice plus ou moins dévitrifiés, souvent microfissurés
	MÉTAMORPHIQUES	Gneiss Mica-schistes
Quartzites Cornéennes		Quartz associés à un ciment quartzeux et opalin. Présence de micro quartz de seconde génération. Présence de phyllosilicates. Présence de quartz à extinction ondulante ou de quartz microfissurés
SÉDIMENTAIRES	Grès Quartzites	Ciment siliceux mal cristallisé, joints de grains élargis
	Grauwackes Silites Schistes quartzeux	Minéraux phylliteux associés. Présence d'opale, de quartz microcristallins
	Chailles Silex	Présence de calcédoine, d'opale
	Calcaires Calcaires dolomitiques Dolomies	Présence de silice de type opale en micronodules ou diffuse en réseau, associée ou non à des sulfures sédimentaires et des phyllites

TABLEAU I.3 – Principales roches réactives et les minéraux qui les constituent [66]

### Texture

La texture du granulat, c'est-à-dire les paramètres qui définissent son état de surface, tels que la rugosité, la porosité et l'état de fissuration, influe sur sa réactivité. L'augmentation de la porosité, sous réserve qu'elle soit accessible, accroît la surface réactionnelle granulat-solution interstitielle et favorise la réactivité du granulat [67, 68].

Les formes de la silice les plus désordonnées sont celles qui présentent le plus de porosité. À l'inverse, les formes les mieux cristallisées comme les quartz cristallins ne possédant que peu de porosité, elles ne sont pas sensibles à la réaction alcali-silice [4]. Une explication couramment avancée est qu'en l'absence de porosité interne, la dissolution de la silice – et donc la formation du produit d'alcali-réaction – se concentrent à la surface du granulat. Le produit issu de la réaction enrobe donc le granulat siliceux et forme une barrière limitant la diffusion des ions hydroxyde vers ce dernier.

### Distribution granulaire

L'influence de la distribution granulaire des granulats réactifs sur l'expansion d'éprouvettes a été mise en évidence dans plusieurs études [69-71].

L'expansion est maximale pour une certaine distribution granulaire et diminue si la taille des granulats utilisés varie. Cet optimum d'expansion est appelé effet de « pessimum » (voir Figure I.3).

Plus la taille des granulats augmente, plus la surface réactionnelle des granulats accessible par la solution interstitielle est faible, induisant des cinétiques de réaction plus lentes et donc une expansion plus modérée.

À l'inverse, lorsque la taille des granulats diminue, la cinétique de réaction s'accélère. Cependant, le volume de gel créé à la surface du granulat dépend de ses dimensions. Ainsi, en deçà du pessimum, la taille des granulats est suffisamment faible pour que le volume de gel produit soit inférieur au volume poreux de la matrice cimentaire entourant le granulat, générant une faible pression et donc une faible expansion [69].

Certains auteurs [70, 71] ont ainsi montré qu'il est envisageable de limiter la réaction alcali-silice en abaissant la distribution granulaire des granulats introduits.

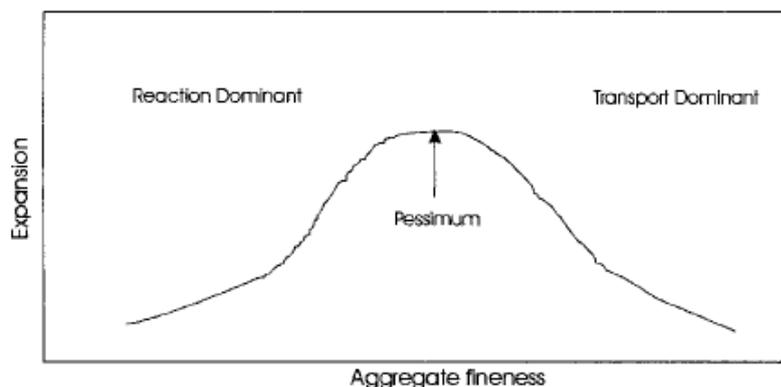


FIGURE I.3 – Influence de la distribution granulaire sur l'expansion d'éprouvettes de béton [69]

### Classification de la réactivité

Dans la démarche française, les granulats sont classifiés vis-à-vis de l'alcali-réaction à partir d'essais dont la mise en œuvre expérimentale est présentée dans le fascicule de documentation FD P18-542 [72]. Selon ces essais, les granulats peuvent être classés selon

trois catégories, comme spécifié dans la norme NF P18-594 [73] :

Granulats non réactifs (NR) : Granulats pour béton hydraulique qui ne conduisent pas à des désordres liés à l'alcali-réaction, quelles que soient leurs conditions d'utilisation ;

Granulats potentiellement réactifs (PR) : Granulats qui sont susceptibles de mener à des désordres liés à l'alcali-réaction, dans certaines conditions d'utilisation. Ces granulats peuvent en général être utilisés dans les bétons sans risque de dégradations ultérieures, sous réserve du respect des prescriptions du fascicule de documentation FD P18-464 [74] ;

Granulats potentiellement réactifs à effet de pessimum (PRP) : Granulats pouvant engendrer des gonflements dont l'amplitude est maximale pour une teneur en silice réactive dite « teneur pessimale ». De part et d'autre de cette valeur pessimale, l'amplitude du gonflement décroît fortement et ne conduit pas à des désordres liés à l'alcali-réaction, comme illustré en Figure I.4 [75]. Cet effet de pessimum sera discuté plus en détail dans la partie *Alcalins et effet de pessimum*, page 23.

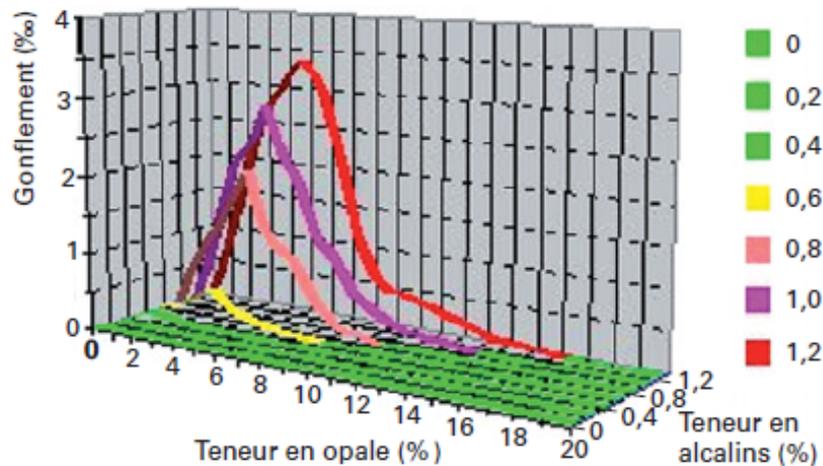


FIGURE I.4 – Illustration de la notion de pessimum dans le cas d'une opale [75]

#### I.1.4.2 Calcium

Comme décrit dans le modèle de CHATTERJI, présenté en partie I.1.1.5 page 12, le calcium est un élément prépondérant dans le déroulement de la réaction alcali-silice [10]. Le rôle de la portlandite est mis en avant, notamment concernant la concentration en ions calcium dans la solution interstitielle, qui va dépendre de plusieurs paramètres comme la basicité de cette solution ainsi que la température. En effet, la concentration en calcium dans la solution interstitielle – plus particulièrement à l'interface solide-liquide – influence directement la diffusion des silicates [21] ainsi que la dissolution de la silice [76], et donc le gonflement.

Plusieurs études [12, 77] ont montré que la teneur en alcalins de la solution d'attaque influence le produit de solubilité de la portlandite (Figure I.5 page suivante). En effet, la solubilité de cette phase diminue fortement avec l'augmentation du caractère basique de la solution, les ions hydroxyde apportés par la solution alcaline engendrant un effet d'ion commun avec les ions hydroxyde apportés par la dissolution de la portlandite. Dans les bétons, la solution interstitielle étant initialement fortement alcaline (pH > 13), la

concentration en ions calcium en solution est faible. Une fois les alcalins consommés par la réaction alcali-silice, la teneur en calcium est maintenue constante par l'effet tampon de la portlandite [10].

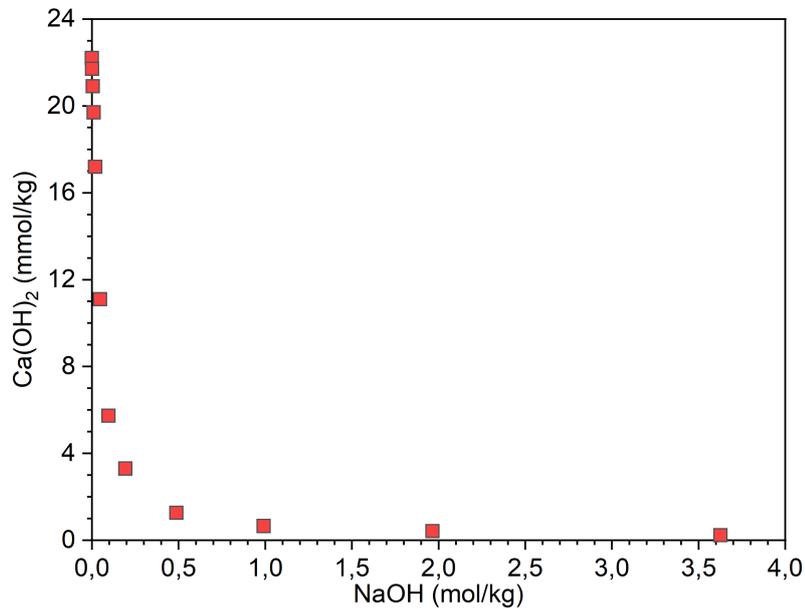


FIGURE I.5 – Solubilité de l'hydroxyde de calcium (portlandite) dans des solutions alcalines à 25 °C, d'après [77]

Un second paramètre influençant le produit de solubilité de la portlandite est la température (voir Figure I.6 page ci-contre). Contrairement à la plupart des espèces chimiques, la portlandite est moins soluble lorsque la température de la solution augmente (sa solubilité est dite rétrograde). La raison justifiant ce caractère peu commun est que la dissolution de la portlandite dans l'eau est un mécanisme exothermique régi par le principe de Le Chatelier. Une diminution de la température permet ainsi de favoriser l'élimination de la chaleur libérée lors de la dissolution, ce qui déplace l'équilibre en faveur de la dissolution, résultant en une solubilité accrue à plus basse température.

Ainsi, les équilibres chimiques dans la solution interstitielle sont complexes et sont influencés par la température et la basicité de cette dernière. La composition de la solution interstitielle influençant directement la nature des produits formés par la réaction alcali-silice, ces paramètres ont donc une importance considérable [36].

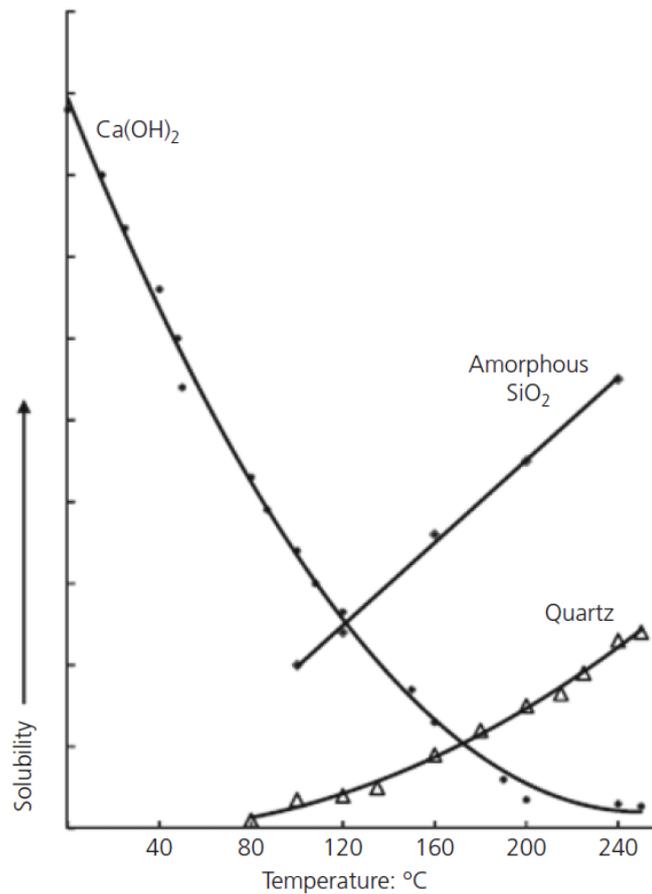


FIGURE I.6 – Évolution de la solubilité de la portlandite (et de la silice) dans l'eau à différentes températures [78]

### I.1.4.3 Alcalins et effet de pessimum

La teneur en alcalins dans la formulation du béton est un paramètre fondamental qui conditionne la réaction alcali-silice, ceux-ci étant directement responsables de l'alcalinité de la solution interstitielle. Il est ainsi possible d'optimiser la formulation du béton en réduisant la quantité d'alcalins afin de se prémunir de la réaction alcali-silice.

La principale source d'alcalins est apportée par le ciment. Cependant, d'autres sources sont à prendre en considération, comme les granulats de type feldspath ou argile qui en contiennent dans leur structure, l'utilisation d'une eau de gâchage à forte teneur en alcalins, ou l'utilisation de certains adjuvants. Il existe également des sources extérieures, comme une exposition du béton à l'eau de mer, à une atmosphère saline ou à des sels de déverglaçage [74].

Les premiers travaux de STANTON [79] ont montré que pour certains granulats, le gonflement d'éprouvettes de mortier est lié au rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  qui représente la quantité de silice contenue dans le granulat rapportée à la quantité d'alcalins équivalente dans le ciment. Pour une teneur fixe en alcalins, il existe une teneur en silice réactive qui engendre une expansion maximale. Une proportion de silice inférieure ou supérieure à cette quantité produit une expansion plus faible. Ce point d'endommagement maximum est appelé « pessimum » et les granulats présentant cet effet sont dénommés « granulats potentiellement réactifs à effet de pessimum » (PRP). La teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  équivalente traduit la quantité d'oxydes de sodium et de potassium présents dans le ciment selon

l'équation I.12, où 0,658 est le rapport des masses molaires  $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$  :

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \times \text{K}_2\text{O} \quad (\text{I.12})$$

L'effet de pessimum est visualisé en représentant l'expansion des éprouvettes à échéance donnée, en fonction de la teneur en silice réactive des granulats (Figure I.7).

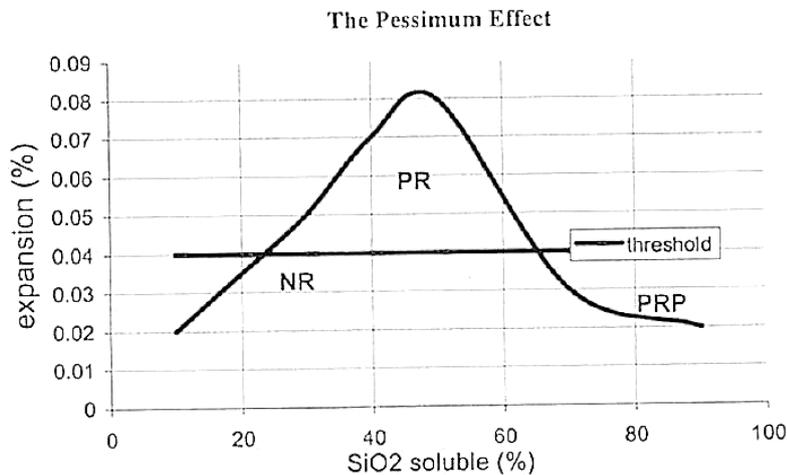


FIGURE I.7 – Représentation de l'effet de pessimum [80]

Ce type de diagramme a été résumé par MICHEL et al. [80], qui ont distingué trois classifications possibles pour les granulats [73] :

- Granulats non réactifs (NR) :** Granulats ne présentant pas d'effet de pessimum et dont les éprouvettes montrent une expansion inférieure au seuil admis ;
- Granulats potentiellement réactifs (PR) :** Granulats ne présentant pas d'effet de pessimum et dont les éprouvettes montrent une expansion supérieure au seuil admis ;
- Granulats potentiellement réactifs à effet de pessimum (PRP) :** Granulats dont les éprouvettes montrent une expansion dépassant le seuil admis et passant par un maximum, en fonction de la teneur en silice potentiellement réactive.

Les travaux de HOBBS [81] représentent l'une de ces courbes d'expansion en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , qui est décomposée en quatre régions (Figure I.8 page suivante).

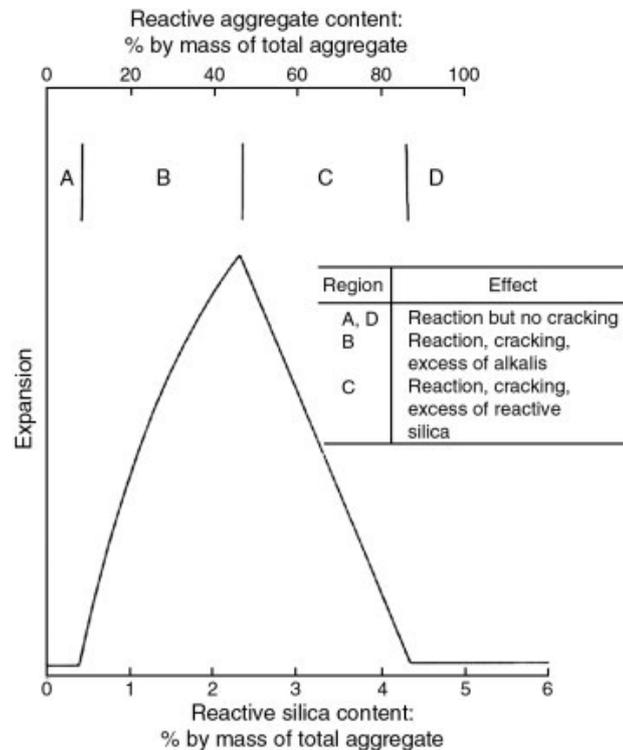


FIGURE I.8 – Comportement pessimal; granulats contenant 5 % de silice réactive (opale); teneur en alcalins de  $6 \text{ kg/m}^3$ ; rapports eau/ciment et granulats/ciment de 0,4 et 2,75 respectivement [81]

L'interprétation suivante est proposée concernant le comportement pessimal [81] :

**Région A :** La réaction alcali-silice a lieu, mais la quantité de silice réactive limitée engendre la formation d'une quantité de produit trop faible pour induire une expansion du béton.

**Région B :** La réaction a lieu avec un excès d'alcalins et la composition du produit de réaction est probablement indépendante du rapport alcalins/silice réactive. Le gonflement est proportionnel à la quantité de silice réactive.

**Région C :** La réaction a lieu avec un excès de silice réactive. La décroissance du rapport alcalins/silice réactive du système engendre une diminution du rapport alcalins/silice réactive du produit de réaction et de sa consommation d'eau. Le gonflement décroît, puis cesse lorsque les alcalins contenus dans la solution interstitielle sont épuisés ou présents en quantité insuffisante pour poursuivre la réaction.

**Région D :** La teneur en silice réactive est si élevée et la réaction si rapide que le gel se forme et gonfle avant même que le béton ne soit durci. Ainsi, le gonflement du gel une fois le béton durci est trop limité pour induire des contraintes mécaniques suffisantes pour fissurer le matériau. De grandes quantités de gel peuvent être formées sans effet délétère sur le béton.

Dans cet exemple, le maximum d'expansion est observé pour une teneur en silice réactive de 2,25 % de la masse totale de granulats. Au maximum d'expansion, la teneur en silice réactive est juste suffisante pour réduire la concentration en hydroxydes à une valeur seuil ou pour épuiser tous les hydroxydes alcalins disponibles.

L'effet de pessimum, très prononcé pour les opales, est également observé pour une grande variété de granulats. Une étude réalisée par BARISONE et al. [82] selon la norme ASTM C 1293 [83] sur une opale et des silex italiens, a montré une expansion maximale pour des teneurs en opale et en silex d'environ 3,5 % et 7 %, respectivement.

D'autres travaux montrent également la diversité des allures de courbes de pessimum en fonction du granulat étudié, aussi bien concernant la position du pessimum que le rayon de courbure [84]. Selon les granulats, sont observés tous les comportements intermédiaires depuis le pessimum très accentué situé à de faibles teneurs en minéral réactif, jusqu'au comportement de quasi-proportionnalité entre expansion et taux de minéral réactif (voir Figure I.9).

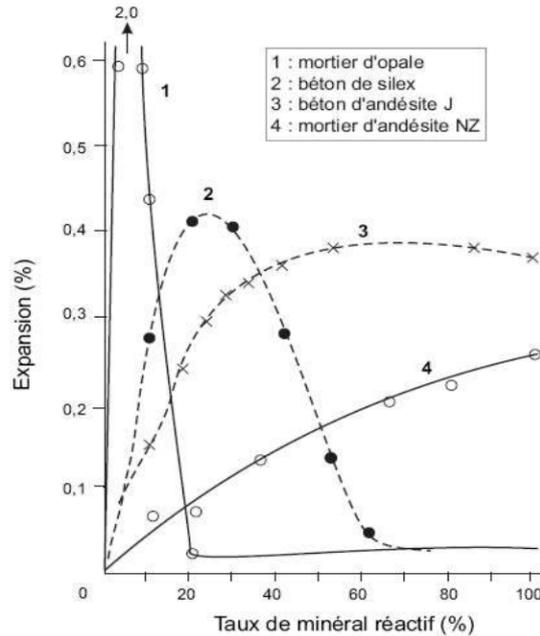


FIGURE I.9 – Variété de pessima observés pour différents granulats [84]

Il existe d'autres points de vue sur l'effet de pessimum [85], notamment la notion de pessimum chimique introduite par DENT-GLASSER et al. [9, 86, 87]. Dans ces travaux, la dissolution d'un gel de silice dans des solutions de soude est étudiée. La représentation de la concentration en silice en solution en fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  montre l'existence d'un maximum qui est considéré par les auteurs comme étant le pessimum. Le pessimum correspondrait alors aux teneurs en silice et en hydroxydes maximisant la solubilité de la silice.

WEN [88], dont les travaux portent sur la dissolution d'un gel de silice, a proposé l'introduction de deux coefficients  $Rm_t$  et  $Rm_s$ , définis dans les équations I.13 et I.14, qui caractérisent la dissolution de la silice. Dans l'équation I.14, la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  (ou  $\text{K}_2\text{O}$ ) en solution est déterminée par un dosage à l'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine.

$$Rm_t = \frac{\text{Quantité totale de silice (dissoute + non dissoute)}}{\text{Quantité initiale de Na}_2\text{O (ou K}_2\text{O)}} \quad (\text{I.13})$$

$$Rm_s = \frac{\text{Quantité totale de silice (dissoute + non dissoute)}}{\text{Quantité de Na}_2\text{O (ou K}_2\text{O) en solution}} \quad (\text{I.14})$$

La représentation du  $Rm_s$  en fonction du  $Rm_t$  (Figure I.10) montre la présence d'un maximum, assimilé à un pessimum.

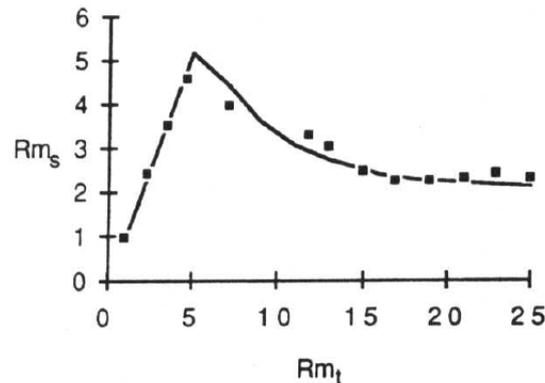


FIGURE I.10 –  $Rm_s$  en fonction de  $Rm_t$  [88]

#### I.1.4.4 Eau

L'eau joue un rôle important dans le déroulement de la réaction alcali-silice, puisqu'elle permet le transport des différentes espèces indispensables à la réaction telles que les bases alcalines, la silice dissoute, le calcium ou encore les hydroxydes. De plus, HORNAIN [4] a montré que la réaction alcali-silice a peu de chances de se produire en deçà d'une humidité relative de 70 % à 80 % dans l'environnement du granulat.

Il a été montré que l'eau de gâchage non consommée par l'hydratation du ciment peut suffire à induire des désordres liés à l'alcali-réaction [89]. Dans ces travaux, l'existence d'une valeur seuil en termes de perte en eau du béton a été mise en évidence, en deçà de laquelle la réaction est bloquée par manque d'eau. Un apport d'eau ultérieur engendrera toutefois la reprise de la réaction et du gonflement du matériau, qui recouvre alors l'intégralité de son potentiel d'expansion. Cependant, lorsque le déficit en eau est insuffisant pour bloquer la réaction, celle-ci se déroule avec de faibles quantités d'eau, ce qui engendre une expansion plus faible du béton. Dans ce cas, un apport d'eau ultérieur n'engendre pas d'expansion significative du matériau.

Il est ainsi envisageable de limiter la réaction alcali-silice sur des ouvrages en limitant l'apport d'eau par l'application de scellants protecteurs en leur surface [90]. Différents scellants, composés de silane, de polysiloxane ou d'oligosiloxane ont été appliqués sur des ouvrages soumis à des conditions extrêmes (mouillage, séchage, gel, dégel, exposition à des sels de dégivrage). Un arrêt du gonflement de l'ouvrage affecté est alors observé, voire une contraction volumique, accompagné d'une diminution significative de l'humidité interne. Toutefois, l'efficacité dans la durée de ces scellants est dépendante de l'état de dégradation et du taux de saturation en eau du réseau poreux de l'ouvrage au moment de leur application. Ainsi, le scellant à base de silane a permis une contraction du béton durant 6 ans au moins pour les ouvrages sévèrement affectés et 10 ans au moins pour ceux modérément affectés.

#### I.1.4.5 Température

Les ouvrages de génie civil sont soumis à des variations importantes de température en fonction des saisons et de l'endroit où ils se situent. De plus, la taille imposante de certains de ces ouvrages induit la présence d'un gradient de température entre le cœur et la surface

des blocs de béton les constituant. Il est ainsi difficile de prédire le comportement d'un béton d'ouvrage à l'aide d'essais en laboratoire, puisque ces derniers sont généralement effectués à des températures élevées dans le but d'accélérer la réaction. Des différences liées à cet effet d'échelle peuvent de ce fait exister.

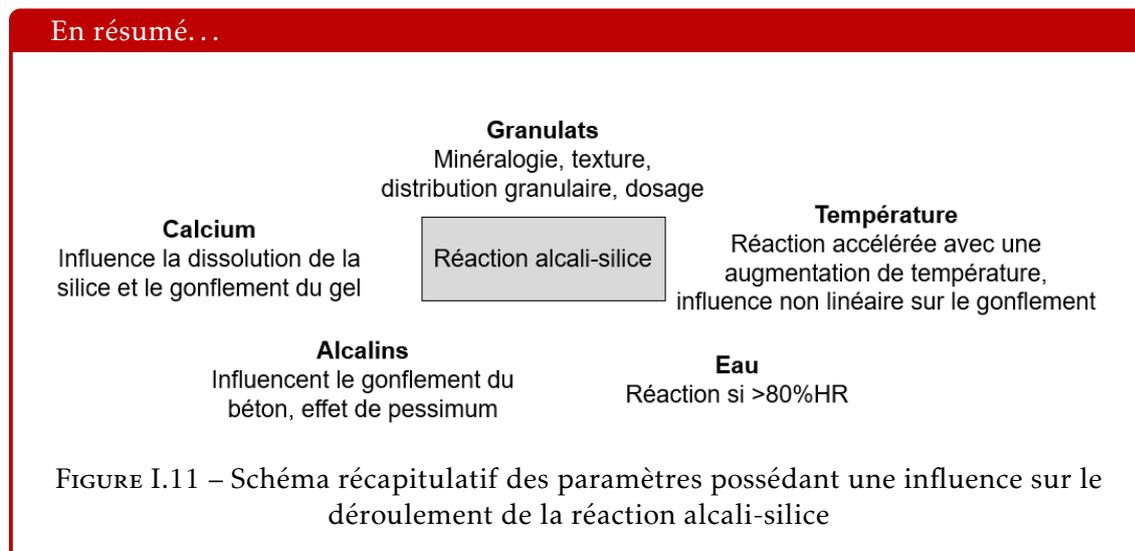
L'influence de la température sur la cinétique de la réaction ainsi que sur la composition du produit de réaction a fait l'objet de plusieurs travaux. Selon URHAN [29], une élévation de température pourrait favoriser la réaction car ce phénomène engendre une diminution de la solubilité de la portlandite et donc une diminution de la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution interstitielle, alors que la dissolution de la silice est accrue. La différence de concentration entre les alcalins et le calcium favoriserait la diffusion des alcalins dans la silice, accélérant la réaction. D'autres travaux ont confirmé que la température possède une influence sur la migration des espèces réactives vers les granulats ainsi que sur la composition des produits formés [56].

Les travaux de LARIVE [89] ont montré qu'entre 23 °C et 38 °C, le rôle de la température est purement cinétique. Néanmoins, à 60 °C, des différences sont observées à l'échelle microscopique sans pour autant mesurer des évolutions significatives à l'échelle macroscopique.

L'influence non linéaire de la température est également mise en évidence par d'autres auteurs qui ont montré que des éprouvettes présentaient une expansion maximale lors d'une cure à 38 °C et minimale si elles sont conservées à 10 °C. Leur expansion est plus faible à 60 °C qu'à 38 °C, mais plus élevée à 4 °C qu'à 10 °C [91, 92]. DEHAUDT [93] a corroboré ces informations par des essais menés sur des éprouvettes en laboratoire, qui présentent un gonflement plus faible à 60 °C qu'à 38 °C.

D'un point de vue thermodynamique, la température possède une influence sur la composition de la solution interstitielle, puisqu'avec une élévation de température, les produits de solubilité de la portlandite et de la silice diminuent et augmentent, respectivement [29]. Étant donné que la composition de la solution interstitielle conditionne la composition et la nature des produits d'alcali-réaction [36], il est donc peu vraisemblable que la température ne possède qu'un simple rôle cinétique sur le développement de la réaction. Selon les théories basées sur les gels expansifs, elle doit également influencer la nature du produit formé et son expansion.

#### I.1.4.6 Récapitulatif



### I.1.5 Caractérisation des produits d'alcali-réaction

Cette partie a pour vocation de résumer les techniques analytiques communément employées dans la littérature afin de caractériser les produits d'alcali-réaction, qu'ils soient synthétiques ou récoltés sur des ouvrages de génie civil affectés par cette pathologie. Dans cette partie, la revue des techniques proposée n'est pas exhaustive et met l'accent sur les techniques qui seront utilisées dans la suite de ce travail. Les caractérisations des produits d'alcali-réaction peuvent porter :

- sur leurs propriétés structurales, où différentes techniques sont mises en œuvre :
  - techniques de diffraction et de diffusion, comme la diffraction des rayons X (DRX) et la fonction de distribution de paires (PDF);
  - techniques microscopiques, comme la microscopie électronique à balayage (MEB);
  - techniques spectroscopiques, comme la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF);
- sur leurs propriétés rhéologiques.

Il est important de préciser que les produits d'alcali-réaction formés dans des ouvrages de génie civil sont récoltés bien après leur formation (jusqu'à plusieurs dizaines d'années). Ainsi, ces produits d'alcali-réaction sont susceptibles d'avoir évolué et ne sont donc pas représentatifs de leur état au moment de leur formation ou de leur exsudation. En effet, ces produits naturellement formés peuvent évoluer au cours du temps notamment en termes de :

- teneur en eau, le séchage ou la reprise en eau du produit d'alcali-réaction se produisant lors de son exposition à une atmosphère respectivement sèche ou humide;
- teneurs en alcalins et en calcium, qui peuvent augmenter par des phénomènes de diffusion de la matrice cimentaire vers le produit avec lequel elle est en contact;
- carbonatation, le produit fortement alcalin étant sujet à la capture du CO<sub>2</sub> présent dans l'air.

#### I.1.5.1 Diffraction des rayons X

La caractérisation des produits d'alcali-réaction par diffraction des rayons X (DRX) est communément employée par divers auteurs [94-98]. Cette technique permet d'identifier les phases cristallines constituant un échantillon en faisant apparaître les réflexions associées à leurs plans cristallins sous forme de pics (pics de Bragg).

L'analyse d'échantillons de produit d'alcali-réaction récupéré sur le barrage Furnas de Rio Grande (Minas Gerais, Brésil) a été réalisée par HOU et al. [94], KURTIS et al. [96] et TAMBELLI et al. [97]. La construction de ce barrage a été réalisée entre 1958 et 1963 à l'aide de granulats composés de quartzite et cet ouvrage a montré des premiers symptômes de réaction alcali-silice en 1995. Le diffractogramme, obtenu par KURTIS et al. [96] en 1997 grâce à un rayonnement synchrotron, est présenté en Figure I.12 page suivante. Celui-ci ne montre pas de pics de Bragg mais de larges bosses, mettant en évidence la structure amorphe ou nanocristallisée du matériau analysé.

DÄHN et al. [95] ont étudié en 2015 des échantillons de béton récupérés sur la culée d'un pont autoroutier suisse affecté par la réaction alcali silice, dont la construction s'est achevée en 1969. Le diffractogramme sur poudre de cet échantillon (également obtenu grâce à un rayonnement synchrotron) présente de larges bosses surmontées par des pics de diffraction, mettant en exergue un caractère très faiblement cristallin – nanocristallin –

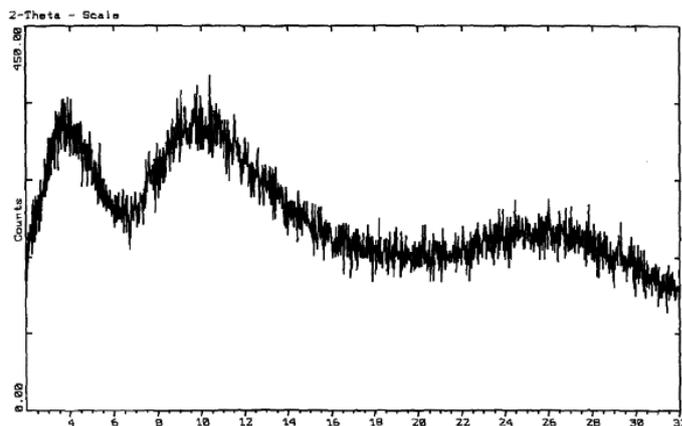


FIGURE I.12 – Diffractogramme d'un échantillon de produit d'alcali-réaction récupéré sur le barrage Furnas de Rio Grande (Brésil) [96]

pour l'échantillon analysé.

Le cliché de diffraction a pu être affiné en utilisant comme paramètre d'entrée la structure de la rhodésite  $\text{KCa}_2\text{H}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , menant à une formule brute de la forme  $[\text{Ca}_{5,34}\text{K}_{4,36}\text{Na}_{0,74}\text{Fe}_{0,22} \cdot 7,66\text{H}_2\text{O}]^{16,7+}[\text{Si}_{19,34}\text{Al}_{0,66}\text{O}_{48}]^{16,7-}$ .

SHI et al. [16-19] ont également analysé par DRX des produits synthétiques, un gel récupéré sur une éprouvette de béton soumise à 60 °C [99] et d'un échantillon de gel récupéré sur un ouvrage de génie civil (pont de Mels, Suisse, construit en 1969 [100]). Cette analyse a permis d'évaluer la distance inter-feuillets des feuillets de silicates [19]. La température semble être le facteur influençant cette modification structurale :

- distance inter-feuillets de 12,0 Å pour le gel provenant de l'ouvrage de génie civil, qui a été exposé à des températures inférieures à 40 °C ;
- distance de 10,8 Å pour le produit synthétisé à 40 °C [19] ;
- distance de 13,1 Å pour le produit synthétisé à 80 °C [16] et le gel issu de l'éprouvette de béton conservée à 60 °C [99], qui ont montré des spectres Raman identiques.

GENG et al. [20] ont étudié des produits d'alcali-réaction synthétiques [16], récupérés sur un ouvrage de génie civil (pont de Mels, Suisse) ou issus d'éprouvettes de béton formulées en laboratoire : deux éprouvettes cubiques conservées pendant 14 ans en conditions ambiantes à Valence (Espagne) et Milan (Italie) [101] et une éprouvette soumise à 38 °C pendant 2 ans [102]. Des échantillons de gels cristallins ont été prélevés dans les granulats et des échantillons amorphes dans la porosité de la matrice cimentaire.

Les analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) au seuil Ca, K, et Na-K montrent que les échantillons cristallins possèdent des structures similaires, en feuillets de C–N(K)–S–H, semblables à la structure de la shlykovite naturelle. La DRX montre cependant quelques légères disparités. En particulier, l'affinement du diffractogramme avec le modèle de la shlykovite n'a pu être effectué qu'après considération d'une distance inter-feuillets plus courte d'environ 1,1 Å. De plus, des différences d'empilement des feuillets entre échantillons de produits d'alcali-réaction naturels et synthétiques ont été observées. Les échantillons amorphes analysés par XAS au seuil Ca et K-K montrent des similitudes avec les composés de type C–S–H.

Les produits d'alcali-réaction présentent donc un degré de cristallinité très variable, selon l'ouvrage sur lequel ils se sont formés, voire au sein d'un même matériau cimentaire [99, 102]. La DRX peut donc ne pas être systématiquement adaptée à leur caractérisation.

### I.1.5.2 Fonction de distribution de paires

L'analyse de fonction de distribution de paires (PDF) exploite tout le signal diffusé par un échantillon soumis à un rayonnement de rayons X ou de neutrons (incluant les pics de Bragg). La PDF représente la distribution des distances interatomiques dans un composé, indépendamment de son état de cristallinité, grâce à la transformée de Fourier du diffractogramme sur poudre. Dans le cas de la diffusion de rayons X, la PDF est généralement calculée grâce au package Python PDFgetX3 [103].

L'intensité  $I(q)$  du diffractogramme sur poudre permet d'obtenir le facteur de structure total  $S(q)$ , qui comprend une composante liée à la diffusion diffuse et une autre liée aux pics de Bragg.  $S(q)$  est également appelé « fonction de structure de diffusion statique totale ». Dans ces expressions,  $q$  est le vecteur de diffusion défini dans l'équation I.15, avec  $\theta$  l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident [104].

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{I.15})$$

Le passage de  $I(q)$  à  $S(q)$  se fait en tenant compte des corrections suivantes : l'élimination des contributions incohérentes ou inélastiques (diffusion de Compton, fluorescence), du signal provenant de l'environnement (porte-échantillon, diffusion de l'air, du solvant, ...) ainsi que des effets de l'absorption. Une fois ces corrections effectuées, le diffractogramme est normalisé par le carré du facteur de diffusion moyen  $f$  de l'échantillon.

La fonction de distribution radiale,  $G(r)$ , définie en équation I.16, est obtenue en prenant la transformée de Fourier sinus de la fonction  $q[S(q) - 1]$ .

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_{q_{min}}^{q_{max}} q [S(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (\text{I.16})$$

Dans cette expression,  $r$  est la distance interatomique,  $\rho(r)$  est la densité de paires microscopique,  $\rho_0$  est la densité numérique du composé (nombre d'atomes par unité de volume),  $q_{min}$  et  $q_{max}$  sont les bornes de la transformée de Fourier.

Pour le calcul de la PDF, il est important d'obtenir des données de diffraction à haut vecteur de diffusion  $q$ , afin de maximiser la résolution après transformée de Fourier. Il est donc impératif de travailler avec de courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire, d'utiliser une anticathode appropriée. Au laboratoire, il est possible d'utiliser différentes anticathodes : l'anticathode au molybdène permettant d'atteindre une valeur de  $q_{max}$  de  $17 \text{ \AA}^{-1}$ , meilleure que l'anticathode au cuivre utilisée en DRX classique ( $7 \text{ \AA}^{-1}$ ) ou une anticathode à l'argent ( $21 \text{ \AA}^{-1}$ ). Comparativement, l'analyse aux neutrons effectuée sur les grands instruments permet d'atteindre  $35 \text{ \AA}^{-1}$ .

La PDF a été utilisée à partir de 1936 par WARREN et al. [105], pour l'analyse de composés amorphes de la famille des verres tels que  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Il a ainsi pu mettre en évidence l'environnement tétraédrique du silicium dans le réseau silicaté et l'environnement trigonal du bore.

La fonction de distribution  $G(r)$  des matériaux siliceux peut être décomposée en trois régions, décrites ci-après [106, 107].

**Unités de structure locales :** Unités associées aux premiers pics de corrélation de la fonction de distribution radiale  $G(r)$ . Ces pics sont attribués aux liaisons Si-O et aux distances O-O des unités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  constitutives du matériau possédant un angle O-Si-O de  $109,5^\circ$ .

**Connectivité des polyèdres :** L'orientation des polyèdres engendre des corrélations

allant généralement jusqu'à 5 Å ou 6 Å, selon leur taille. Pour la silice vitreuse, les corrélations Si–O et O–O indiquent des angles de torsion Si–O–Si de 146°, mettant en évidence la connexion des tétraèdres SiO<sub>4</sub> par leurs sommets tout en ayant un réseau relativement ouvert avec des cycles constitués de 5, 6 ou 7 tétraèdres.

**Ordre à l'échelle intermédiaire :** Les corrélations observées entre 5 Å et 20 Å sont attribuées à l'agencement des différents cycles ou cages de la silice.

La réalisation de simulations en dynamique moléculaire permet de décomposer le signal PDF et d'attribuer les différentes corrélations entre espèces, en représentant les fonctions de distribution de paires partielles  $g_{ij}(r)$ ,  $i$  et  $j$  étant les deux atomes considérés dans la corrélation. De manière générale, un système contenant  $N$  espèces atomiques possèdera  $N(N + 1)/2$  fonctions partielles. Pour la silice SiO<sub>2</sub>, il existe donc trois fonctions partielles :  $g_{SiSi}(r)$ ,  $g_{SiO}(r)$  et  $g_{OO}(r)$ . Un exemple des  $g_{ij}(r)$  pour la silice amorphe est donné en Figure I.13.

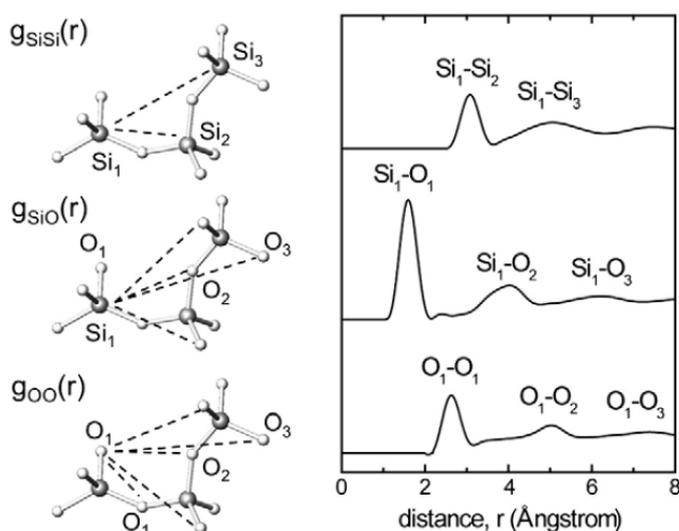


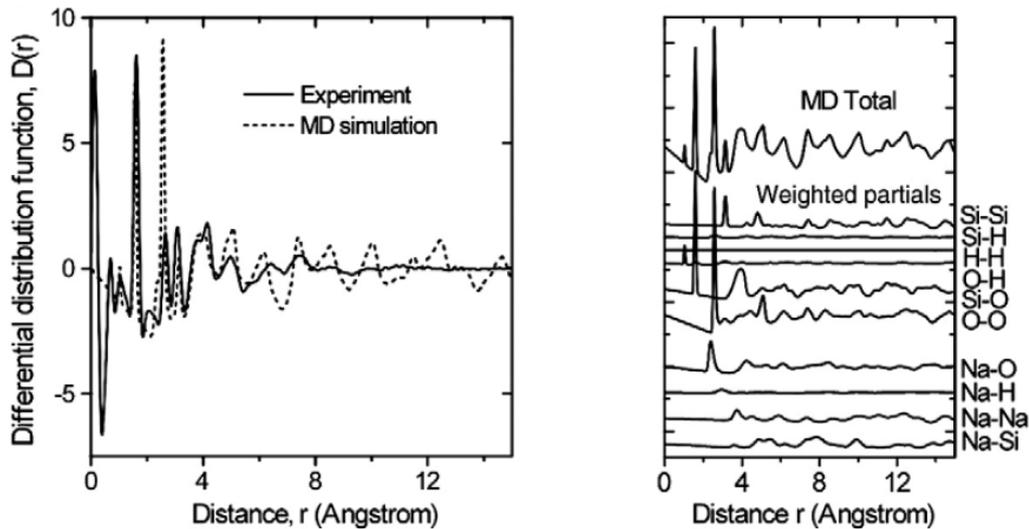
FIGURE I.13 – Fonctions de distribution de paires partielles de la silice amorphe SiO<sub>2</sub>  $g_{SiSi}(r)$ ,  $g_{SiO}(r)$  et  $g_{OO}(r)$  – Les corrélations sont illustrées par les distances indiquées dans les représentations atomistiques d'une chaîne de trois tétraèdres SiO<sub>4</sub> [107]

Comme discuté dans la section I.1.5.1 page 29, les gels d'alcali-réaction sont majoritairement nanocristallisés ou amorphes. La PDF permettant d'obtenir des informations structurales sur des échantillons quel que soit leur état de cristallinité, elle a été utilisée afin de caractériser les gels d'alcali-réaction [107-111].

BENMORE et al. [107] ont analysé par PDF des échantillons de gel récupérés sur le barrage Furnas de Rio Grande (provenance identique aux échantillons étudiés par Hou et al. [94], KURTIS et al. [96] et TAMBELLI et al. [97], section I.1.5.1 page 29).

La PDF obtenue est présentée en Figure I.14a page suivante et a été comparée à la simulation par dynamique moléculaire de la PDF de la Na-kanemite amorphe NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 3H<sub>2</sub>O (Figure I.14b) et de la K-kanemite KHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Cette comparaison permet de valider l'attribution des pics de corrélation observés.

Les attributions des pics sont basées sur les travaux de SHANNON et al. [113, 114], qui décrivent les longueurs des liaisons covalentes et des distances cristallographiques interatomiques de différents composés. À titre d'exemple, une corrélation Si–O observée à 1,64 Å est indicative de la présence de tétraèdres SiO<sub>4</sub>.



(a) PDF obtenue sur le gel d'alcali-réaction (ligne continue) et PDF simulée à partir du modèle de la Na-kanemite amorphe (ligne discontinue [112]) (b) Fonctions de distribution de paires partielles  $g_{ij}(r)$  et PDF totale, obtenues par dynamique moléculaire

FIGURE I.14 – PDF d'un gel d'alcali-réaction prélevé sur le barrage Furnas [107] et modélisation par dynamique moléculaire (MD) de la PDF de la Na-kanemite amorphe  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [112]

En se basant sur les distances interatomiques et la modélisation des fonctions partielles de la kanemite, les attributions suivantes ont donc été retenues pour l'échantillon de gel (notation de la Figure I.13 page ci-contre) :

- 1,62 Å : corrélation  $\text{Si}_1 - \text{O}_1$  au sein d'un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  ;
- 2,66 Å : corrélation  $\text{O}_1 - \text{O}_1$  au sein d'un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  ;
- 3,08 Å : corrélation  $\text{Si}_1 - \text{Si}_2$  entre deux tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ;
- 3,8 Å (épaulement) : corrélation  $\text{Si}_1 - \text{O}_2$  entre deux tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ;
- 4,13 Å : corrélation  $\text{K} - \text{O}$ .

Les pics observés à plus grande distance  $r$  résultent de la superposition de plusieurs pics de corrélation :

- 4,97 Å : corrélations  $\text{O} - \text{O}/\text{Si}$  et  $\text{Si} - \text{Si}/\text{K}$  ;
- 6,40 Å : corrélations  $\text{O} - \text{O}/\text{Si}/\text{K}$  ;
- 7,43 Å : corrélations  $\text{Si} - \text{Si}$ ,  $\text{O} - \text{O}$  et  $\text{K} - \text{Si}$ .

Les attributions des pics de corrélation ont permis de réaliser un modèle structural local du gel d'alcali-réaction, basé sur la K-kanemite, qui est concordant avec les travaux réalisés par Hou et al. [94].

Les travaux de MERAL et al. [108, 109] ont mis en évidence que la structure des gels d'alcali-réaction similaire à celle de la kanemite se limite à l'ordre local. De plus, le réseau silicaté est bien plus désorganisé à longue distance que prédit par la dynamique moléculaire.

MORANDEAU et al. [110] ont pu suivre par PDF la carbonatation et la décalcification de composés de type C-S-H et mettre en évidence la formation de phases amorphes ou nanocristallines difficilement caractérisables par DRX.

### I.1.5.3 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'estimation de la composition élémentaire des produits d'alcali-réaction est généralement réalisée grâce à la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

L'utilisation du MEB permet d'obtenir une observation du produit d'alcali-réaction formé dans le matériau béton. Celui-ci est généralement mis en évidence dans des veines formées dans les granulats [95], mais également dans la matrice cimentaire. Cette technique permet entre autres de visualiser le caractère amorphe ou cristallin du produit d'alcali-réaction présent dans le matériau béton (voir cliché MEB de la Figure I.16 page suivante [102]). L'emploi du MEB haute résolution nécessite cependant l'application d'un vide poussé (mode *high vacuum*), qui engendre le séchage du produit d'alcali-réaction lors de l'analyse, comme illustré en Figure I.15.

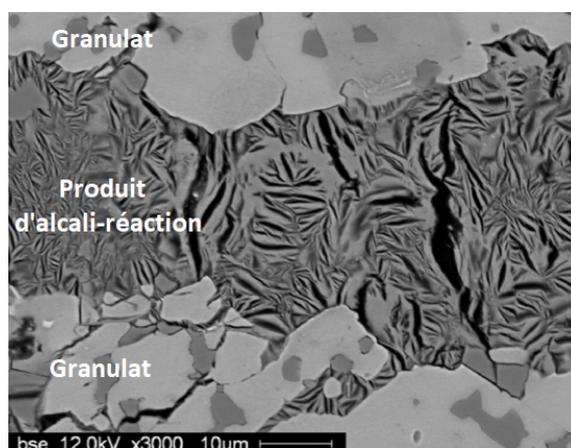


FIGURE I.15 – Cliché MEB d'une fissure contenant du gel ayant séché sous l'action du vide, localisée dans un granulat constitutif d'un béton [95] (électrons rétrodiffusés)

Les zones apparaissant en noir sur le cliché sont en effet des fissures dues à la contraction volumique du produit d'alcali-réaction induite par son séchage.

En réalisant des pointés EDX dans les zones contenant du gel, il est possible d'obtenir des informations sur la composition de celui-ci. Il faut cependant prêter attention à la taille de la zone sondée, celle-ci étant généralement de quelques  $\mu\text{m}^3$  (« poire d'interaction »), il est possible que l'analyse élémentaire ne soit pas effectuée sur le seul produit d'alcali-réaction [94].

L'emploi d'un MEB environnemental permet toutefois de pallier l'altération du gel par séchage, puisque cette technique ne nécessite pas l'application d'un vide poussé et permet la présence de vapeur d'eau dans la chambre d'analyse. Cependant, de telles conditions sont moins favorables à l'analyse élémentaire EDX.

La modélisation thermodynamique réalisée par SHI et al. [16-19] est en accord avec les observations de LEEMANN [102], qui a observé au MEB une veine contenant un produit d'alcali-réaction à l'interface granulat-ciment d'un béton (voir Figure I.16 page suivante).

La présence d'un produit cristallin au sein du granulat (milieu pauvre en Ca) et amorphe au sein de la matrice cimentaire (milieu riche en Ca) y est mise en évidence, phénomène attribué à la reprise en calcium du gel en contact avec la matrice cimentaire.

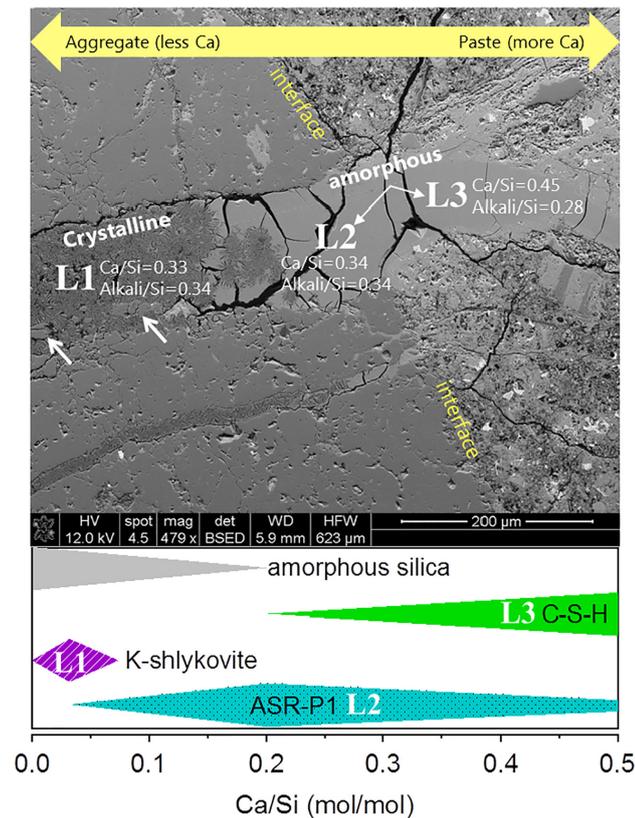


FIGURE I.16 – Cliché MEB d'un béton mettant en évidence une veine contenant un produit d'alcali-réaction à l'interface granulat-ciment [102]. Le produit apparaît cristallin du côté du granulat et amorphe du côté de la matrice cimentaire. Modélisation thermodynamique de l'influence de la teneur en calcium sur les phases formées [17].

#### I.1.5.4 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique permettant l'étude de molécules constituées de noyaux caractérisés par un moment angulaire de spin non nul. Elle permet l'analyse de matériaux indépendamment de leur état de cristallinité et est donc particulièrement adaptée à la caractérisation des produits d'alcali-réaction.

La RMN du silicium permet l'obtention d'informations concernant la structure des espèces silicatées qui constituent l'échantillon. Le silicium possède plus d'une vingtaine d'isotopes dont seulement trois sont stables :  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}$ . L'isotope le plus abondant du silicium est le  $^{28}\text{Si}$ , avec une abondance naturelle de 92,2 %. Cependant, le  $^{28}\text{Si}$  et le  $^{30}\text{Si}$  possèdent des moments angulaires de spin nuls, les rendant non détectables par cette technique.

Le seul noyau de silicium observable en RMN est donc l'isotope  $^{29}\text{Si}$ , qui montre une abondance naturelle relativement faible de 4,7 %. Lorsque l'échantillon analysé n'est pas enrichi en  $^{29}\text{Si}$ , cette abondance très faible (ainsi que le voisinage direct du silicium composé de noyaux de  $^{16}\text{O}$  de spin nul) contribue à un temps de relaxation relativement long.

Ce temps de relaxation, généralement de l'ordre de la centaine de secondes, engendre des durées d'expérience très longues (de l'ordre de la journée) pour l'obtention d'un spectre présentant un rapport signal sur bruit exploitable.

### Définition du degré de connectivité $Q^n$ des espèces silicatées

La RMN étant une technique sensible à l'environnement du noyau observé (ici  $^{29}\text{Si}$ ), celle-ci permet d'obtenir des informations sur le degré de connectivité des espèces silicatées qui constituent l'échantillon analysé. En effet, ces espèces peuvent être présentes sous différentes formes, plus ou moins condensées. La notation permettant de décrire ce degré de condensation a été introduite en 1975 par ENGELHARDT et al. [115]. Les différentes populations de degrés de connectivité sont notées  $Q^n$ , avec  $n$  compris entre 0 et 4 et sont représentées de manière schématique en Figure I.17.

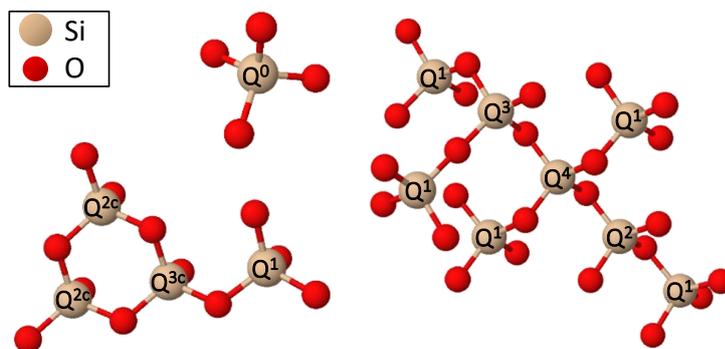


FIGURE I.17 – Schéma explicitant la notation  $Q^n$  décrivant le degré de condensation des silicates

Selon cette nomenclature, les noyaux de silicium en coordination tétraédrique sont dénotés de la manière suivante :

- un silicium  $Q^0$  n'est relié à aucun autre silicium via un pont oxygéné (monomère);
- un silicium  $Q^1$  possède un voisin silicé via un pont oxygéné (groupe terminal);
- un silicium  $Q^2$  possède deux voisins silicés via des ponts oxygénés (groupe central);
- un silicium  $Q^3$  possède trois voisins silicés via des ponts oxygénés (groupe ramifiant);
- un silicium  $Q^4$  possède quatre voisins silicés via des ponts oxygénés (groupe réticulant).

De plus, les différentes populations de silicates peuvent être différenciées selon leur arrangement spatial. En effet, les populations les plus condensées vont pouvoir s'arranger selon différentes conformations spatiales, comme des structures linéaires ou cycliques simples (notées  $Q^{2c}$  et  $Q^{3c}$ , voir Figure I.17) ou plus complexes (structures en cage, ...) [116-119].

Comme explicité précédemment, la spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$  étant sensible à l'environnement du noyau observé, chaque population d'espèces silicatées verra son déplacement chimique varier, en fonction du nombre  $n$  de voisins silicatés impliqués (voir Figure I.18 page ci-contre).

En plus de leur connectivité entre atomes de silicium, les populations  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$  et  $Q^3$  diffèrent par leurs taux de protonation, régis par des équilibres décrits par ILER [121]. En effet, à titre d'exemple, un silicium  $Q^0$  peut posséder de deux à quatre groupements hydroxyle protonés en son voisinage. Les groupements déprotonés complémentaires peuvent alors former des paires d'ions de la forme  $\text{Si}-\text{O}\cdots\text{M}$  avec les cations  $\text{M}^+$  environnants. Dans le cadre de la réaction alcali-silice, le cation  $\text{M}^+$  est essentiellement un alcalin ( $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) ou du calcium  $\text{Ca}^{2+}$ .

Outre la formation de paires d'ions, certaines espèces telles que l'aluminium ont la capacité de former des liaisons covalentes de la forme  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  dans les milieux

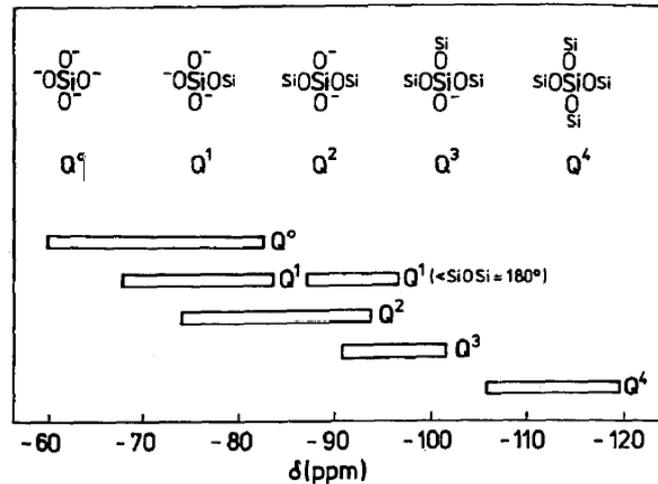


FIGURE I.18 – Déplacements chimiques des espèces  $Q^n$  observés en RMN du  $^{29}\text{Si}$  [120]

aluminosilicatés. L'influence de l'aluminium est également visible en RMN du  $^{29}\text{Si}$ , où un décalage vers les valeurs de déplacement chimique plus positives (déblindage) est observé avec le nombre d'atomes d'aluminium voisins qui augmente (l'aluminium étant également en coordination tétraédrique), comme montré en Figure I.19 [120].

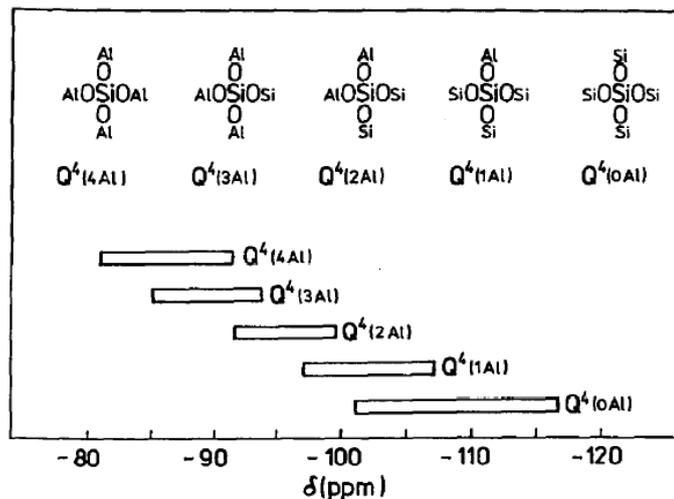


FIGURE I.19 – Influence de l'aluminium sur les déplacements chimiques associés aux espèces  $Q^n$  observés en RMN du  $^{29}\text{Si}$  [120]

La proportion de ces populations de connectivités est directement liée à différents paramètres tels que les concentrations en silice, alcalins et hydroxydes, ou encore la nature élémentaire des espèces cationiques présentes dans le milieu [118, 122-124].

### Emploi de la RMN du $^{29}\text{Si}$ pour l'analyse de produits d'alcali-réaction

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  est donc une technique analytique permettant des études structurales poussées concernant la spéciation des espèces silicatées. Dans le cas de l'analyse de produits d'alcali-réaction, cette technique est communément employée à l'état solide tout en utilisant la rotation à l'angle magique (MAS), qui permet d'améliorer la résolution du spectre. En effet, lors de l'analyse d'échantillons à l'état solide, un élargissement des

raies est observé, celui-ci étant dû aux différentes interactions affectant le spin nucléaire telles que l'anisotropie des déplacements chimiques, ou les interactions dipolaires et quadripolaires. Dans le cas d'échantillons à l'état liquide, ces interactions sont moyennées et ne perturbent donc pas la résolution du spectre.

TAMBELLI et al. [97] ont employé la RMN du  $^{29}\text{Si}$  dans le but de caractériser quatre échantillons de produits d'alcali-réaction prélevés sur un barrage localisé au Brésil (voir section I.1.5.1 page 29). Un spectre obtenu est donné en Figure I.20.

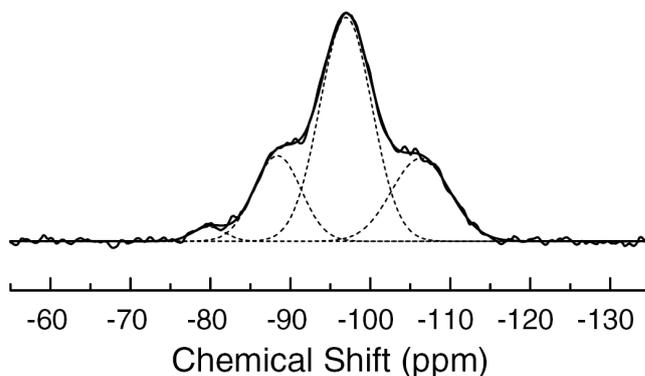


FIGURE I.20 – Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  d'un produit d'alcali-réaction récupéré sur le barrage brésilien Furnas de Rio Grande – Les gaussiennes ayant permis la décomposition du spectre et la quantification des populations de silicates sont représentées en lignes discontinues [97]

La décomposition de ce spectre avec plusieurs gaussiennes permet de quantifier les proportions des différentes populations de silicates constituant l'échantillon. Il a été observé que le produit dont le spectre est présenté contient 2 % de  $Q^1$ , 19 % de  $Q^2$ , 56 % de  $Q^3$  et 23 % de  $Q^4$ . Les trois autres échantillons également analysés ont montré des compositions variant d'environ 10 % pour chaque population identifiée.

Hou et al. [94] ont analysé des échantillons de produits d'alcali-réaction provenant du même ouvrage. Leur composition a également montré des singularités par rapport aux compositions obtenues par TAMBELLI et al., avec moins de noyaux de silicium  $Q^4$  et davantage de  $Q^3$ .

Ces résultats mettent en évidence le fait que les produits d'alcali-réaction, bien qu'ils soient issus d'un même ouvrage, peuvent être constitués d'espèces silicatées s'organisant de manière significativement différente.

Hou et al. ont également étudié par RMN du  $^{29}\text{Si}$  des produits d'alcali-réaction synthétiques, de composition variable en sodium, potassium et calcium. Ils ont cependant été analysés après séchage sous vide en température, ce qui ne reflète pas la structure du produit d'alcali-réaction lors de sa formation ou de son exsudation.

Des décalages de déplacement chimique des raies associées aux espèces  $Q^2$  et  $Q^3$  vers des valeurs moins négatives (déblindage) ont été observés avec l'augmentation du rapport  $(\text{Na}+\text{K})/\text{Si}$  des échantillons. Une tendance linéaire a été observée, comme illustré en Figure I.21 page ci-contre, en incluant les déplacements chimiques observés sur les produits prélevés sur le barrage.

La RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  permet donc d'obtenir des informations quantitatives sur la structure des espèces silicatées constituant les produits d'alcali-réaction. En outre, elle permet de mettre en évidence l'influence de leur composition sur leur structure à l'échelle moléculaire.

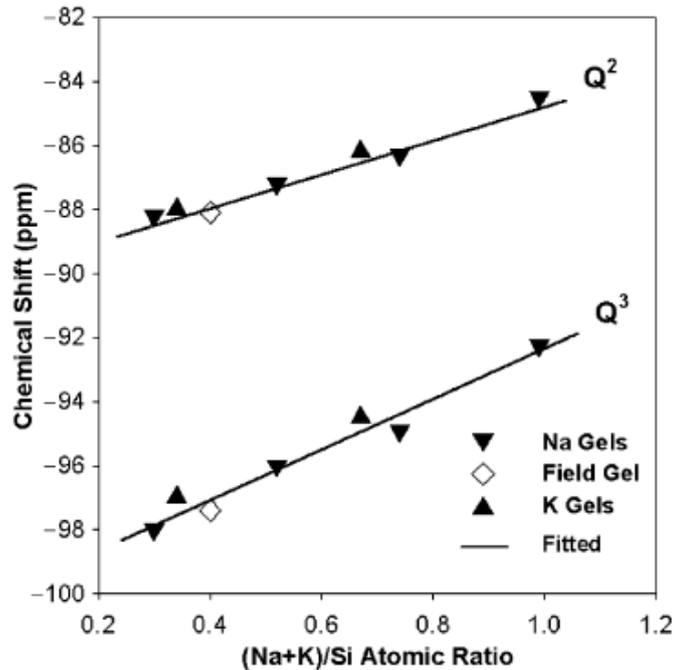


FIGURE I.21 – Corrélation de l'évolution des déplacements chimiques observés en RMN du  $^{29}\text{Si}$  avec le rapport (Na+K)/Si de produits d'alcali-réaction [94]

### I.1.5.5 Spectroscopies Raman et infrarouge

Tout comme la RMN du  $^{29}\text{Si}$ , la spectroscopie Raman permet d'accéder à l'état de connectivité des espèces silicatées. Cette technique spectroscopique permet également l'analyse d'échantillons amorphes ou cristallins (le degré de cristallinité influençant la largeur à mi hauteur des raies [125]), ce qui en fait une technique utilisée pour l'étude de la structure des produits d'alcali-réaction.

L'étude d'échantillons silicatés par spectroscopie Raman a été menée peu après la découverte de l'effet Raman en 1928 [126]. McMILLAN [127] a proposé en 1984 une revue de différents travaux effectués jusqu'alors sur les silicates alcalins (ainsi que les matériaux borosilicatés ou aluminosilicatés) par spectroscopie Raman et a établi un récapitulatif des attributions des différentes bandes observées.

Les spectres Raman peuvent être décomposés selon deux régions de nombres d'onde renseignant sur la conformation des silicates, dites régions des « hautes fréquences » et des « basses fréquences » [102, 125, 127, 128].

La zone des basses fréquences ( $400\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ ) fait apparaître les vibrations des liaisons Si–O pontantes (Si–O–Si). Plus précisément, les raies de la zone  $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation (*bending*) et celles dans la zone  $600\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  sont issues des vibrations d'élongation (*stretching*) [129]. Ainsi, la zone des basses fréquences renseigne sur la connectivité des silicates les plus condensés ( $\text{Q}^1$  à  $\text{Q}^4$ ). Les valeurs de nombre d'onde dans cette zone sont très sensibles à l'angle Si–O–Si, donc à la composition de l'échantillon.

La zone des hautes fréquences ( $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ) permet l'observation des élongations symétriques (*symmetrical stretching*) des liaisons Si–O non pontantes. Cette zone renseigne donc sur le degré de connectivité des silicates les moins condensés ( $\text{Q}^0$  à  $\text{Q}^3$ ). Il est important de souligner que les raies attribuées aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons C–O des ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  présents dans les phases carbonatées apparaissent

dans cette région (entre  $1050$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) [125]. Leur présence est donc à prendre en compte lors de l'analyse de produits d'alcali-réaction, qui ont tendance à se carbonater facilement de par leur nature fortement alcaline.

Une troisième région, ne renseignant pas directement sur la structure des silicates, est observée en dessous de  $400\text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci laisse apparaître les raies liées aux modes de vibration des liaisons M–O [129], M étant un cation alcalin ou non (K, Na, Ca, Fe, Mg, ...). Cependant, l'origine des raies observées dans cette région pouvant être multiple, il est difficile de réaliser des attributions dans cette zone du spectre [102].

LEEMANN [102] a caractérisé par spectroscopie Raman des produits d'alcali-réaction récupérés sur un pont ainsi que sur un barrage suisses affectés par la réaction alcali-silice. L'analyse de ces produits a montré qu'ils possèdent des spectres similaires en termes de raies associées aux espèces silicatées. Ceux-ci présentent des signes de carbonatation, avec des raies attribuées aux modes de vibration des liaisons C–O des carbonates présents dans la calcite. Une raie, difficile à discerner puisque superposée avec celle des silicates  $Q^3$  dans le massif des hautes fréquences ( $1088\text{ cm}^{-1}$ ), a pu être mise en évidence par la présence d'autres raies de la calcite, à  $283$  et  $714\text{ cm}^{-1}$ .

BALACHANDRAN et al. [125] ont caractérisé des produits d'alcali-réaction synthétiques présentant des massifs dans les zones des basses et hautes fréquences. Il a donc été nécessaire de décomposer les spectres à l'aide de gaussiennes, voir Figure I.22.

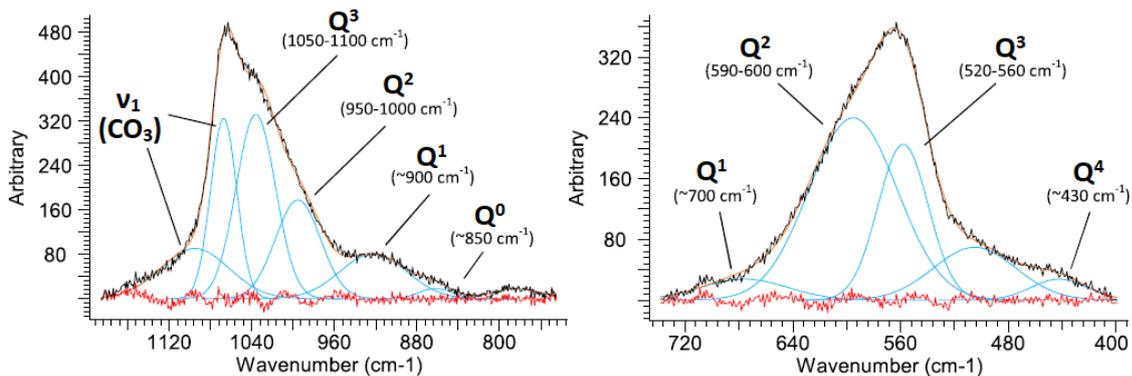


FIGURE I.22 – Décomposition de spectres Raman obtenus sur des produits d'alcali-réaction synthétiques. Les spectres de gauche et de droite sont des agrandissements des zones des hautes et basses fréquences, respectivement [125].

Des gaussiennes associées aux élongations symétriques C–O des carbonates ont dû être prises en compte pour réaliser l'ajustement. Les auteurs ont donc considéré l'évolution de l'intensité normalisée des différentes raies dans la zone des basses fréquences, afin de s'affranchir des incertitudes apportées par les phénomènes de carbonatation.

Le décalage des raies associées aux  $Q^3$  vers des valeurs de nombre d'onde plus élevées a pu être corrélé linéairement avec l'augmentation du rapport Na(ou K)/Si. De plus, une tendance à la décondensation des silicates a été observée avec l'augmentation du rapport Na(ou K)/Si.

Les produits d'alcali-réaction synthétisés par SHI et al. [16-19] (shlykovite et ASR-P1) ont été caractérisés par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  et spectroscopie Raman. Ces techniques d'analyse ont montré qu'ils sont majoritairement composés d'espèces  $Q^3$ , suggérant une structure silicatée en feuillets [16]. Les spectres Raman obtenus sur les produits synthétiques ont montré des similitudes avec un spectre obtenu sur un produit d'alcali-réaction issu d'une éprouvette de béton soumise à  $60\text{ °C}$  pendant 20 semaines [99], ainsi que le spectre obtenu

sur un produit d'alcali-réaction récupéré sur un ouvrage de génie civil [102].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est une autre méthode spectroscopique vibrationnelle qui peut être utilisée pour caractériser des produits d'alcali-réaction [16, 97, 109] et qui peut apporter des informations similaires à la spectroscopie Raman, concernant les espèces silicatées. L'IR-TF peut également permettre de mettre en évidence la présence de carbonates  $\text{CO}_3$ , le signal associé à ces espèces étant moins superposé à celui des vibrations Si-O que dans le cas de la spectroscopie Raman [16]. L'IR-TF permet d'identifier le type d'eau présent dans l'échantillon analysé (eau libre ou faiblement liée) [16, 109].

La spectroscopie Raman est donc adaptée pour caractériser qualitativement la connectivité des produits d'alcali-réaction, qu'ils soient amorphes ou cristallins. La carbonatation de ces produits est cependant problématique, puisque les carbonates interfèrent avec le signal des espèces  $\text{Q}^3$  dans la zone des hautes fréquences. Un avantage majeur de cette technique est que les spectres peuvent être acquis sur des durées courtes d'environ 5 minutes.

#### I.1.5.6 Caractérisations rhéologiques

Dans la littérature, les produits d'alcali-réaction ne sont que très peu étudiés d'un point de vue rhéologique [130-133].

GHOLIZADEH-VAYGHAN et al. ont étudié des produits d'alcali-réaction synthétiques de diverses compositions, représentatives de celles observées pour des produits issus d'ouvrages de génie civil.

Dans un premier travail [130], GHOLIZADEH-VAYGHAN et al. ont synthétisé des produits d'alcali-réaction grâce à un processus sol-gel et ont étudié l'influence de la composition de ces produits sur leur temps de gélification  $T_g$ . Ce temps est défini comme la durée à partir de laquelle le sol se convertit en gel par la réticulation des espèces silicatées. D'un point de vue pratique, la courbe représentant la viscosité du matériau en fonction du temps est représentée, puis la tangente à la partie linéaire finale de cette courbe est tracée. L'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses définit le temps de gel (voir Figure I.23).

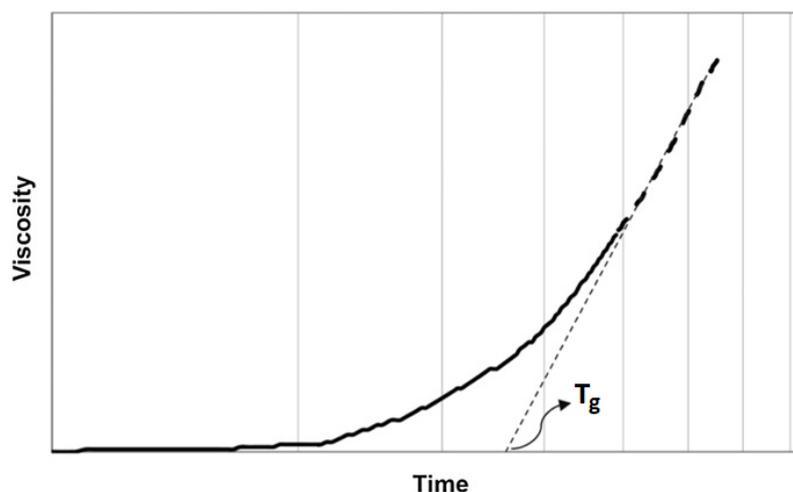


FIGURE I.23 – Détermination graphique du temps de gel d'un sol menant à la formation de produits d'alcali-réaction synthétiques [130]

Il a été observé qu'une augmentation du rapport Ca/Si de 0,05 à 0,20 raccourcit de manière très significative ce temps, tandis qu'une augmentation du rapport Na/Si de 0,20 à 0,80 l'allonge de manière plus modérée.

Un autre paramètre étudié dans ce travail est l'influence de la composition du matériau sur sa limite d'élasticité linéaire  $\tau_y$ . Les matériaux contenant peu de sodium (rapport Na/Si=0,20) voient leur limite d'élasticité diminuer avec le rapport Ca/Si qui augmente de 0,05 à 0,20. À l'inverse, les matériaux préparés avec un rapport Na/Si=0,80 voient leur limite d'élasticité augmenter lorsque le rapport Ca/Si croît de 0,05 à 0,20.

Dans d'autres travaux [131, 132], GHOLIZADEH-VAYGHAN et al. ne se sont plus basés sur un protocole de synthèse sol-gel. Des éprouvettes de gel parallélépipédiques ont été coulées, puis scellées durant deux mois afin de permettre la complétion des réactions de gélification. Après ce temps d'équilibrage en milieu fermé, les éprouvettes ont été exposées à une atmosphère d'azote à 95 %HR, puis leur expansion a été mesurée à échéance. Ces variations dimensionnelles ont alors été converties en déformation de gonflement libre  $\epsilon_{g,fr}$ . Il a été observé qu'une augmentation du rapport Na(ou K)/Si engendre une augmentation de la déformation de gonflement libre. Le calcium possède quant à lui une influence non linéaire sur ce paramètre :

- pour une augmentation du rapport Ca/Si entre 0,05 et 0,18, une diminution de  $\epsilon_{g,fr}$  est observée;
- une augmentation de Ca/Si de 0,18 à 0,4 engendre une augmentation de  $\epsilon_{g,fr}$ ;
- l'augmentation de Ca/Si au delà de 0,4 diminue la valeur de  $\epsilon_{g,fr}$ .

Enfin, dans un autre travail [133], GHOLIZADEH-VAYGHAN et al. ont pu décrire les propriétés viscoélastiques de produits d'alcali-réaction synthétiques grâce à un modèle de BURGERS, illustré en Figure I.24. Des paramètres tels que les viscosités  $\eta_1$  et  $\eta_2$  et les modules  $E_1$  et  $E_2$  de ces matériaux ont pu être corrélés à leur composition (rapports Na/Si, K/Si et Ca/Si). Il a été observé que l'augmentation du rapport (Na+K)/Si engendre une forte diminution des modules et des viscosités. L'augmentation du rapport Ca/Si engendre une augmentation non linéaire de ces paramètres.

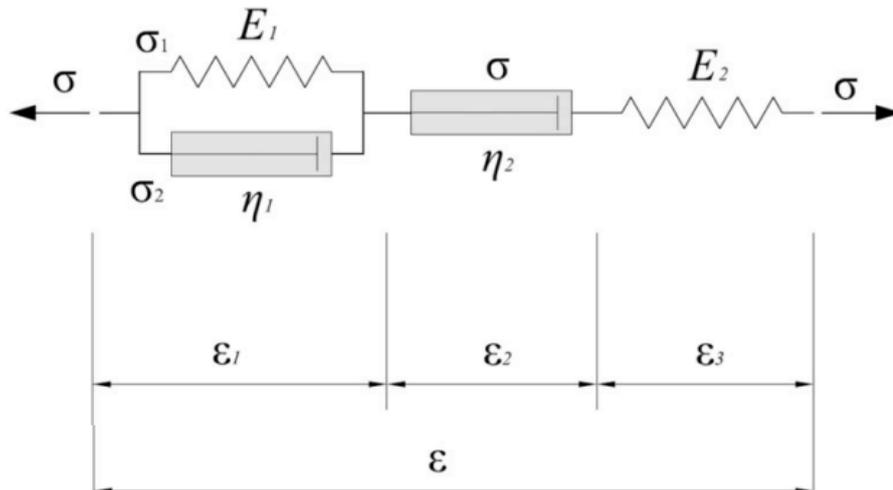


FIGURE I.24 – Modèle de BURGERS employé pour la modélisation du comportement viscoélastique des produits d'alcali-réaction synthétiques [133].

**En résumé...**

Les produits d'alcali-réaction prélevés sur des ouvrages du génie civil ne sont pas représentatifs de leur état au moment de leur formation et de leur exsudation. Ils peuvent être séchés, carbonatés, ou posséder plus de calcium et d'alcalins, ce qui modifie leur structure à l'échelle moléculaire.

La DRX est une technique d'analyse davantage adaptée à la caractérisation de produits d'alcali-réaction cristallins qu'amorphes.

La PDF des rayons X permet d'obtenir des informations sur la structure locale des produits d'alcali-réaction, qu'ils soient amorphes, nanocristallisés ou cristallins.

Le MEB permet de visualiser les produits d'alcali-réaction présents dans le matériau béton et de mettre en évidence leur caractère amorphe ou cristallin. Couplé à de l'EDX, des informations quant à leur composition peuvent être obtenues.

La RMN-MAS<sup>29</sup>Si apporte des informations structurales quantitatives poussées sur les silicates, mais demande un temps d'analyse pouvant être très long.

La spectroscopie Raman a l'avantage de requérir des temps d'analyse très courts, mais apporte des informations structurales uniquement qualitatives, moins fines que la RMN et la présence d'espèces carbonatées perturbe le signal des espèces silicatées.

Les propriétés rhéologiques des produits d'alcali-réaction sont peu caractérisées dans la littérature, bien qu'elles soient considérablement affectées par leur composition.

## I.2 Cas particulier des concentrats d'évaporation cimentés de Doel

### I.2.1 Concentrats

Les effluents radioactifs en attente de conditionnement sont entreposés dans des réservoirs, où ils sont homogénéisés via un circuit fermé de pompes. Ils sont ensuite transférés vers un évaporateur, où ils sont concentrés par évaporation partielle de l'eau à une température d'environ 110 °C. Durant cette étape, le pH est maintenu à une valeur minimale de 11 par ajout éventuel d'hydroxyde de sodium, dans le but de satisfaire aux conditions de bon fonctionnement de l'évaporateur (prévention de la corrosion et du bouchage lié à la précipitation d'espèces boratées) mais aussi d'éviter ultérieurement un temps de prise trop long du matériau cimentaire (retard d'hydratation lié à la présence d'espèces boratées).

Après l'étape d'évaporation, les concentrats sont transférés vers des réservoirs en attendant leur cimentation. Ces réservoirs sont maintenus à une température d'environ 80 °C dans le but d'éviter la cristallisation des espèces boratées [134, 135].

Ces concentrats ont des compositions très variables d'une campagne à l'autre et sont constitués d'une grande variété d'espèces, comme illustré dans le Tableau I.4, qui présente la composition de deux concentrats issus des campagnes 95-K001 et 03-K001, menées en 1995 et 2003, respectivement [136].

Espèce	95-K001	03-K001
Al	7,9	39,9
B	1315	1133
Ca	93,1	279
Cl	2865	133
Cr	0,9	1,7
Cu	0,4	2,5
F	47,7	5,2
Fe	13,9	45,7
Li	3,2	8,5
Mg	117	30,0
Na	6246	2882
Ni	0,7	1,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	47,6	13,0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	136
SiO <sub>2</sub>	19,5	225
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	547	127
Zn	3,8	10,3

TABLEAU I.4 – Composition de deux concentrats issus des campagnes de conditionnement 95-K001 et 03-K001. Concentrations exprimées en mmol/kg<sub>concentrat</sub>, d'après [136]

Seules ces deux campagnes seront considérées par la suite, car elles ont fait l'objet des caractérisations les plus poussées. L'analyse radiologique des concentrats par spectrométrie gamma a montré la présence de <sup>137</sup>Cs en faible quantité, à raison d'une activité de 4,50 Bq par gramme de concentrat. D'autres radionucléides ont été détectés : <sup>54</sup>Mn, <sup>57</sup>Co, <sup>58</sup>Co, <sup>60</sup>Co, <sup>95</sup>Nb, <sup>95</sup>Zr, <sup>97</sup>Zr, <sup>109</sup>Cd, <sup>110m</sup>Ag, <sup>124</sup>Sb, <sup>125</sup>Sb et <sup>134</sup>Cs. La présence majoritaire

de  $^{137}\text{Cs}$  est liée à sa demi-vie de  $(10\,990 \pm 40)$  jours (soit environ 30 ans) [137], plus longue que celle des autres radionucléides détectés.

### I.2.2 Cimentation

La composition des concentrats à conditionner étant variable en fonction des campagnes, la formulation de la matrice d'immobilisation doit être adaptée afin d'obtenir des matériaux cimentaires dont les propriétés satisfont aux contraintes de mise en œuvre et de stockage ultérieur [138]. Pour ce faire, des éprouvettes test sont réalisées avant chaque campagne de conditionnement et pour chaque type de concentrat. Durant ces essais, de la chaux ou du sable peuvent être ajoutés afin d'optimiser les propriétés du matériau cimentaire final.

L'immobilisation des concentrats est effectuée par *batch* dans un malaxeur suivant la séquence explicitée en Figure I.25. Il est à noter que lors de leur introduction, les concentrats sont maintenus à une température d'au moins 75 °C. Cependant, la température élevée des concentrats lors de leur cimentation ne semble pas avoir d'influence directe sur la production de gel d'alcali-réaction à long terme, puisque deux colis réalisés avec des concentrats refroidis ont également montré la présence d'une quantité de produit d'alcali-réaction similaire aux autres colis de la campagne 95-K001 [138].

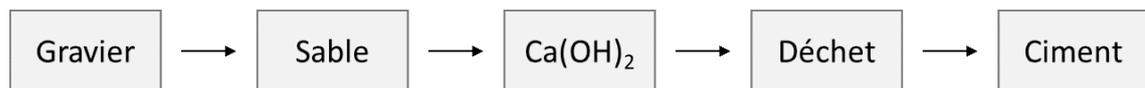


FIGURE I.25 – Séquence de malaxage employée pour le conditionnement des concentrats

Le gravier et le sable employés sont siliceux et le ciment est un ciment Portland de référence normalisée CEM I 52.5 N/R LA HSR, présentant une haute résistance aux sulfates, contenant peu d'aluminate tricalcique  $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$  (noté  $\text{C}_3\text{A}$ ), peu d'alcalins et conforme à la norme NF EN 197-1 [139]. L'eau nécessaire à l'hydratation du ciment est uniquement apportée par le déchet, puis le mélange est introduit dans des fûts métalliques de 400 L. Une formulation type d'enrobé pour un fût de 400 L est donnée dans le Tableau I.5. Cette formulation a la particularité de présenter une très forte teneur en alcalins malgré l'utilisation d'un ciment *Low Alkalis* [140]. En effet, ces derniers sont présents à raison de 32 kg à 77 kg de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  par  $\text{m}^3$  d'enrobé et sont majoritairement apportés par le déchet.

Produit	Quantité [kg]
Gravier siliceux	250
Sable siliceux	120
Chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$	30
Concentrat	185
Ciment CEM I 52,5 N/R LA HSR	300

TABLEAU I.5 – Formulation type d'un enrobé pour l'immobilisation des concentrats dans un fût de 400 L

Le déchet étant introduit à chaud dans le malaxeur et les réactions d'hydratation du ciment étant exothermiques, les colis produits subissent un fort échauffement dans les heures qui suivent leur élaboration. La Figure I.26 page suivante présente à titre d'exemple les relevés de température effectués au cœur de deux colis.

La température maximale de 90 °C est atteinte 4,5 h après la coulée de l'enrobé dans le conteneur. Cet historique thermique au jeune âge est important à prendre en compte au vu de l'influence considérable de la température sur le déroulement de la réaction alcali-silice. Par ailleurs, le fort auto-échauffement du matériau pourrait être à l'origine d'autres pathologies, comme la formation différée d'ettringite, qui pourraient participer à l'endommagement de la matrice.

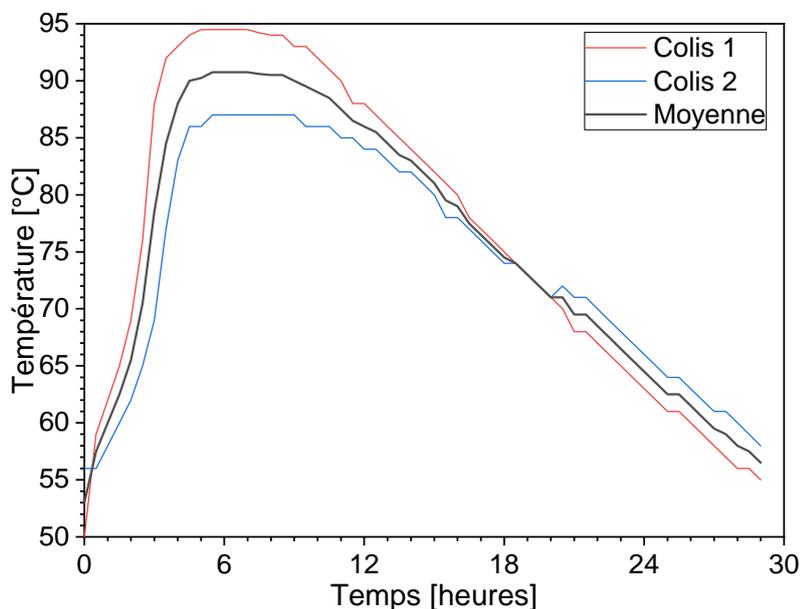


FIGURE I.26 – Évolution thermique au cœur de deux colis de concentrats cimentés dans les premières heures qui suivent leur élaboration

### I.2.3 Produit observé en surface des colis

Les colis entreposés sur le site de stockage de Dessel ont fait l'objet d'une inspection de routine par BelgoProcess en 2013, durant laquelle la formation d'une substance gélatineuse en surface de certains colis a été observée.

En conséquence, une inspection plus poussée des colis potentiellement affectés a été menée sur 55 campagnes de conditionnement, parmi les 64 campagnes menées entre 1982 et 2013. Les colis issus des 9 campagnes restantes n'ont pas été ouverts car ceux-ci avaient été scellés par un bouchon de béton ne contenant pas de déchet.

Durant cette inspection plus poussée, environ 2 colis par campagne ont été sélectionnés aléatoirement et ouverts (16 et 30 colis pour les campagnes 95-K001 et 03-K001, respectivement), afin de rechercher la formation de produit d'alcali-réaction. Trois situations ont été rencontrées (voir Figure 1 page 2) :

- présence d'un grand volume de gel recouvrant la face supérieure de l'enrobé de déchet ;
- présence de traces de gel en surface de l'enrobé ;
- absence de gel.

L'extrapolation des résultats à l'ensemble de la campagne montre que 8 % des colis produits entre 1982 et 2013 contiendraient une grande quantité de gel (voir Tableau I.6 page suivante).

	Nombre de campagnes	Fraction du nombre de colis produits
Pas de gel	9	15 %
Traces de gel	40	62 %
Grand volume de gel	6	8 %
Non inspecté	9	15 %

TABLEAU I.6 – Résultat des inspections des colis de concentrats cimentés

L'origine de la production de gel a été investiguée, mais aucune corrélation n'a pu être établie entre la quantité de produit formée et la composition du concentrat cimenté ou la provenance des granulats siliceux (sable et gravier). Le remplacement d'un tiers du ciment Portland par du laitier de haut fourneau lors d'une campagne d'enrobage des concentrats boratés de Doel semblerait avoir limité la formation de produit d'alcali-réaction.

L'analyse par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et chromatographie ionique des gels observés en surface des colis issus des campagnes 95-K001 et 03-K001 a été réalisée au département de chimie de la centrale de Doel, sur 14 et 2 échantillons de gel mis en solution, respectivement. Les résultats montrent une grande disparité des compositions, que ce soit entre différentes campagnes ou au sein d'une même campagne (voir Tableau I.7).

	95-K001			03-K001		
	Moyenne	Min.	Max.	Moyenne	Min.	Max.
Al	16,4	8,1	22,3	27,1	24,3	29,9
B	20,1	14	24,1	25,9	25	26,7
Ca	5,7	0,5	12,2	2,6	1	4,1
Cl	147	99,1	233	13,1	12,2	14,1
Cr	0	0	0	0,2	0,2	0,2
Cu	0	0	0	0,1	0,1	0,1
F	3,3	0,7	5,8	1,8	1,6	2
Fe	3,3	2,4	4,2	4,9	2,7	7,1
Mg	0,8	0,3	1,2	0,5	0,4	0,6
Na	5927	5398	6689	5198	4538	5858
Ni	–	–	–	–	–	–
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,2	0,5	2,4	0,2	0,2	0,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,8	3,4	17,4	1,6	1,4	1,8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7	1,8	54,7	2,7	2,2	3,2
Pb	0,3	0	0,5	0,1	0,1	0,1
SiO <sub>2</sub>	5789	4771	6286	3904	3690	4119
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	48,8	28,9	61,1	34,5	29,7	39,4
Zn	32,4	2,4	105	66,2	1,2	131

TABLEAU I.7 – Composition des produits d'alcali-réaction formés sur les colis issus des campagnes 95-K001 et 03-K001. Concentrations exprimées en mmol/kg<sub>gel</sub>, d'après [136]

Néanmoins, il apparaît que :

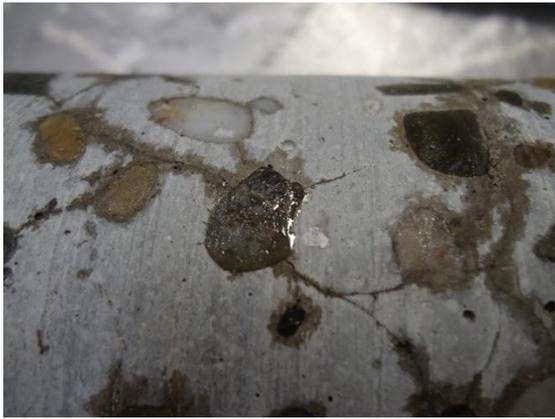
- le produit présente un pH très élevé (valeur estimée à 14 au papier pH) ;
- il est principalement constitué de polysilicates de sodium hydratés avec un rapport molaire Na/Si proche de 1 ;
- sa teneur en calcium est extrêmement réduite, avec un rapport molaire Ca/Si compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$ , très inférieur aux rapports entre  $10^{-2}$  et  $5 \times 10^{-1}$  classiquement observés pour les matériaux de génie civil [132] ;
- du zinc est parfois retrouvé en concentration notable dans certains échantillons (rapport molaire Zn/Si jusqu'à  $3 \times 10^{-2}$ ). Cet élément provient vraisemblablement de la couche de galvanisation de l'acier constitutif des fûts. Une observation au MEB du métal en contact avec le produit d'alcali-réaction confirme l'attaque de cette couche ; en revanche, aucune corrosion de l'acier n'est observée [141].

L'analyse de la composition isotopique (voir Tableau I.8), réalisée par spectrométrie gamma, montre que l'activité radiologique du gel provient essentiellement du  $^{137}\text{Cs}$ . Les autres radionucléides ont été détectés, mais ont été mesurés avec une grande incertitude (environ  $\pm 50\%$ ) du fait de leur faible concentration. La présence majoritaire de  $^{137}\text{Cs}$  est directement liée à sa teneur majoritaire dans le concentrat. Il est à noter que les valeurs d'activité données sont sous-estimées par rapport au moment de la formation du gel, du fait de la décroissance radioactive.

	95-K001			03-K001		
	Moyenne	Min.	Max.	Moyenne	Min.	Max.
$^{40}\text{K}$	2,636	–	–	0,961	–	–
$^{60}\text{Co}$	0,264	0,249	0,278	–	–	–
$^{85m}\text{Kr}$	0,117	–	–	–	–	–
$^{131}\text{Te}$	0,407	–	–	–	–	–
$^{134}\text{Cs}$	0,363	–	–	1,541	1,337	1,745
$^{137}\text{Cs}$	66,7	42,7	76,3	367,4	339,5	395,2
$^{226}\text{Ra}$	Présence	–	–	–	–	–

TABLEAU I.8 – Composition radiologique des gels prélevés en surface des colis issus des campagnes 95-K001 et 03-K001. Les radionucléides sans valeurs min. et max. ont été observés sur un seul colis – Valeurs exprimées en Bq/g<sub>gel</sub>, d'après [136]

Des carottes ont été prélevées sur un enrobé de concentrats boratés présentant une couche de gel en surface, pour observation visuelle (voir Figure I.27 page ci-contre) et caractérisation par MEB. Des fissures inter- et intra-granulaires sont observées, dont certaines paraissent remplies de gel. D'autres clichés montrent que certains granulats présentent une décoloration en leur périphérie, liée à leur altération. Il a par ailleurs été noté, 18 jours après le carottage, que l'eau utilisée pour réaliser ce dernier réactive la production de gel.



(a) Détail d'une carotte où est observée la présence de gel et de fissures



(b) Détail d'un granulats altéré, montrant une décoloration en sa périphérie

FIGURE I.27 – Photographies des carottes prélevées sur un enrobé de concentrats d'évaporation [136]

### I.3 Récapitulatif

La présente étude se propose d'investiguer les produits d'alcali-réaction qui ont été observés en surface des fûts de concentrats cimentés issus de la centrale de Doel. Il a été montré dans les paragraphes précédents que les observations réalisées sur les enrobés de concentrats se démarquent de celles classiquement décrites dans le cadre du génie civil sur plusieurs points :

- la composition du produit d'alcali-réaction, qui ne contient que des traces de calcium;
- la quantité de produit exsudée, très importante pour certains colis (plusieurs litres);
- la cinétique de formation du produit, qui pourrait être très rapide dans certains cas puisqu'un rapport de fabrication de 2003 mentionne son observation sur un enrobé âgé de seulement 8 jours. Le produit avait à l'époque été éliminé avant la fermeture du fût. L'examen du même fût en 2013 a montré une nouvelle production de gel;
- le faible état de dégradation de la matrice cimentaire au regard de la quantité de gel produite.

Selon la bibliographie, plusieurs éléments pourraient permettre d'expliquer ces différences.

- La faible teneur en calcium du produit résulterait de la teneur inhabituellement élevée en alcalins des enrobés (32 kg à 77 kg de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  par  $\text{m}^3$  d'enrobé, contre quelques  $\text{kg}/\text{m}^3$  pour un matériau de génie civil).
- Il est connu que la viscosité du produit d'alcali-réaction dépend de sa composition : plus sa teneur en calcium est faible, plus sa viscosité diminue. Ainsi, du fait de sa composition, le produit présenterait une faible viscosité favorable à sa dissipation dans la matrice sans génération de dommages importants.
- La production rapide de gel dans les premiers jours suivant l'élaboration de l'enrobé pourrait résulter de la température élevée du matériau pendant cette période.
- La dissipation du produit pourrait être favorisée par sa faible viscosité, mais aussi par une micro-fissuration de la matrice causée par d'autres processus que l'alcali-

réaction (contraintes thermomécaniques liées à l'auto-échauffement important de l'enrobé, formation possible d'ettringite différée...).

Il convient donc de vérifier la pertinence de ces hypothèses. L'approche retenue pour ce travail est triple.

1. Des éprouvettes de béton représentatives des enrobés réels sont élaborées à partir de concentrats simulés, dans le but de reproduire en laboratoire la réaction alcali-silice s'étant déroulée dans les fûts de concentrats cimentés et d'étudier l'influence de différents paramètres environnementaux (température, géométrie de l'éprouvette, ...) sur la formation du produit.
2. Des produits d'alcali-réaction synthétiques sont reconstitués en laboratoire à partir des analyses réalisées sur les produits réels. Les composés obtenus sont ensuite caractérisés en utilisant différentes techniques analytiques dans le but d'établir les corrélations existant entre leur composition chimique, leurs propriétés structurales et leur comportement rhéologique.
3. Des études de dégradation du granulats siliceux en milieu alcalin modèle sont menées afin de suivre l'évolution des paramètres physiques du granulats (densité, surface spécifique, cristallinité, ...) dans des conditions représentatives de celles des colis de concentrats cimentés.

Les résultats obtenus selon ces trois approches sont présentés dans la suite de ce manuscrit.

#### En résumé...

Les produits d'alcali-réaction observés sur les fûts de concentrats cimentés présentent des singularités majeures par rapport aux produits formés dans le cadre du génie civil, notamment :

- faible teneur en Ca, avec un ratio Ca/Si de l'ordre de  $10^{-3}$  ;
- grande quantité exsudée avec un faible endommagement mécanique de la matrice d'enrobage ;
- cinétique de formation très rapide, de l'ordre de quelques jours.

# Obtention de produits d'alcali-réaction à partir de bétons

## Sommaire du présent chapitre

<b>II.1 Démarche expérimentale</b>	<b>53</b>
II.1.1 Caractérisation des matériaux utilisés . . . . .	53
II.1.2 Préparation des concentrats simulés . . . . .	59
II.1.3 Préparation des granulats . . . . .	60
II.1.4 Préparation des éprouvettes de béton . . . . .	61
II.1.5 Conservation et caractérisation des éprouvettes . . . . .	63
<b>II.2 Reproduction de la réaction alcali-silice au laboratoire</b>	<b>68</b>
II.2.1 Suivi macroscopique d'éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats . . . . .	68
II.2.2 Étude du gel exsudé . . . . .	72
II.2.3 Étude du béton à l'échelle microscopique . . . . .	77
II.2.4 Récapitulatif . . . . .	87
<b>II.3 Influence de l'historique thermique</b>	<b>88</b>
II.3.1 Suivi macroscopique d'éprouvettes de béton . . . . .	88
II.3.2 Composition du gel exsudé . . . . .	90
II.3.3 Formation du gel d'alcali-réaction et conséquences sur le béton	91
II.3.4 Récapitulatif . . . . .	94
<b>II.4 Influence de la composition du concentrat</b>	<b>96</b>
II.4.1 Observations macroscopiques . . . . .	96
II.4.2 Observations microscopiques . . . . .	97
II.4.3 Caractérisation des éprouvettes de béton . . . . .	107
II.4.4 Récapitulatif . . . . .	113
<b>II.5 Conséquences de la réaction alcali-silice dans les enrobés de concentrats</b>	<b>115</b>
II.5.1 Caractérisation des éprouvettes de béton . . . . .	115
II.5.2 Récapitulatif . . . . .	123
<b>II.6 Conclusion</b>	<b>124</b>

Ce chapitre propose une première voie d'étude de la réaction alcali-silice ayant été observée dans les enrobés de concentrats d'évaporation, basée sur la formulation d'éprouvettes de béton représentatives des enrobés réels.

Dans le but de permettre l'étude de la réaction alcali-silice observée sur les colis de déchets, ce chapitre portera tout d'abord sur la possibilité de reproduire au laboratoire la production de gel observée sur les colis réels, par la réalisation d'éprouvettes de béton simulant les enrobés de concentrats.

Les colis de déchets réels ont montré un historique thermique particulier, avec une élévation de température jusqu'à 90 °C au jeune âge, liée au dégagement de chaleur lors de l'hydratation des phases cimentaires ainsi qu'à la température initiale des concentrats (80 °C). La réaction alcali-silice étant notamment impactée par la température, l'influence de cet historique thermique sur la production de gel sera ensuite investiguée.

L'étude de la réaction alcali-silice est généralement réalisée à partir d'échantillons prélevés sur des ouvrages du génie civil. Cependant, les concentrats d'évaporation apportent en quantité considérable des espèces n'étant pas naturellement présentes dans le béton utilisé pour leur immobilisation. Ces espèces pouvant affecter la microstructure finale du matériau et donc influencer la réaction alcali-silice, la suite de l'étude portera sur l'influence de la composition du concentrat cimenté sur la production de gel.

Les colis de déchets devant répondre à certains critères définis par les spécifications d'agrément des colis de déchets en stockage (propriétés mécaniques, stabilité volumique, ...), l'influence de la production de gel par des éprouvettes représentatives des colis sur les propriétés du béton sera finalement approfondie.

Les analyses des matières premières ainsi que l'élaboration et la caractérisation de certaines éprouvettes de béton présentées dans ce chapitre II ont été réalisées par le Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux (LERM) [142]. Les autres essais ont été conduits au Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement (LCBC) du CEA.

## II.1 Démarche expérimentale

Cette section a pour finalité de présenter les bétons étudiés dans ce chapitre, de caractériser les matériaux utilisés pour leur mise en œuvre et de détailler les géométries d'éprouvettes élaborées ainsi que les caractérisations associées.

Dans le but de reproduire au laboratoire la réaction alcali-silice observée sur les colis de déchets, des éprouvettes de béton représentatives des colis réels sont élaborées.

Le béton étudié est composé d'un ciment représentatif de celui utilisé pour le conditionnement des concentrats d'évaporation et d'un granulat siliceux réactif vis-à-vis de la réaction alcali-silice, afin d'accélérer les cinétiques de réaction usuellement observées dans des bétons de génie civil.

Trois formulations de béton sont étudiées : deux bétons gâchés avec des solutions représentatives des concentrats et un béton témoin gâché avec de l'eau pure, permettant ainsi l'étude de l'influence de la composition du concentrat sur le déroulement de la réaction alcali-silice dans le matériau.

Ces bétons sont ensuite soumis ou non à un cycle thermique représentatif de l'historique thermique des colis de déchets, puis caractérisés par diverses techniques, afin d'investiguer l'influence de la température au jeune âge du béton sur le déroulement de la réaction alcali-silice.

### II.1.1 Caractérisation des matériaux utilisés

#### II.1.1.1 Ciment

Le ciment employé pour la formulation des éprouvettes de béton est commercialisé par Holcim sous le nom de Sulfo 5R. Ce liant hydraulique est un ciment de type CEM I 52.5 R SR-3 NA, selon la norme NF EN 197-1 [139]. Il s'agit donc d'un ciment Portland résistant aux sulfates avec une teneur en aluminat tricalcique  $C_3A$  n'excédant pas 3 %.

Sa composition chimique est déterminée par ICP-AES, après fusion alcaline au métaborate de lithium  $LiBO_2$  à 950 °C, puis attaque à l'acide chlorhydrique. La perte au feu est en outre déterminée selon la norme NF EN 196-2 [143]. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.1.

Perte au feu 1,58 %			
SiO <sub>2</sub>	20,67 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,88 %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,80 %	SrO	0,13 %
CaO	64,40 %	Na <sub>2</sub> O	0,30 %
MgO	0,85 %	K <sub>2</sub> O	0,44 %
TiO <sub>2</sub>	0,24 %	SO <sub>3</sub>	2,53 %
MnO	0,07 %		

TABLEAU II.1 – Composition chimique du ciment, exprimée en oxydes (valeurs exprimées en pourcentages massiques)

Ce ciment Portland est considéré comme représentatif de celui utilisé pour le conditionnement des concentrats d'évaporation (voir section I.2.2 page 45), car il contient une teneur en  $Na_2O_{eq}$  de 0,59 %, ce qui en fait également un ciment dit « *Low Alkalis* » du point de vue de la norme ASTM C150 [140] (cette désignation a été retirée de la norme en

2019). Il est en outre adapté à une hydratation en milieu hyperbasique, ce qui en fait une bonne matrice cimentaire pour l'incorporation des concentrats fortement alcalins.

L'analyse minéralogique du ciment est réalisée par DRX. Les phases présentes sont quantifiées par affinement de Rietveld (réalisé à partir du diffractogramme donné en Figure A.1 page 238), en utilisant la méthode de l'étalon interne (ajout de ZnO) pour évaluer la proportion de phase amorphe [144].

Les résultats, exposés dans le Tableau II.2, montrent que le ciment est essentiellement composé de silicates dicalcique et tricalcique (bélite  $C_2S$  et alite  $C_3S$ , respectivement), ainsi que d'aluminates de calcium (aluminat tricalcique  $C_3A$  et ferroaluminat tétracalcique  $C_4AF$ ).

Phases minérales identifiées		Pourcentage massique
Silicate tricalcique ( $C_3S$ )	$Ca_3SiO_5$	61 %
Silicate dicalcique ( $C_2S$ )	$Ca_2SiO_4$	19 %
Aluminat tricalcique ( $C_3A$ )	$Ca_3Al_2O_6$	2 %
Brownmillerite	$Ca_2(Al, Fe)_2O_5$	12 %
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1 %
Bassanite	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	1 %
Périclase	MgO	<1 %
Phases amorphes ou mal cristallisées		2 %

TABLEAU II.2 – Composition minéralogique du ciment déterminée par DRX et affinement de Rietveld

### II.1.1.2 Granulats

Les granulats employés par la suite pour la confection des éprouvettes de béton sont un sable et un gravillon siliceux provenant du Nord de la France. Ces granulats, issus d'un dépôt alluvionnaire d'origine sédimentaire, sont roulés et concassés. Ils ont été caractérisés par les mêmes techniques que le ciment.

Les distributions granulaires du sable et du gravillon bruts sont déterminées par tamisage, selon la norme NF EN 933-1 [145].

Elles sont principalement comprises (Figure II.1 page suivante) entre :

- 0,15 mm et 5 mm (avec 9 % en dessous de 0,15 mm) pour le sable ;
- 0,063 mm et 16 mm (avec 1 % en dessous de 0,063 mm) pour le gravillon.

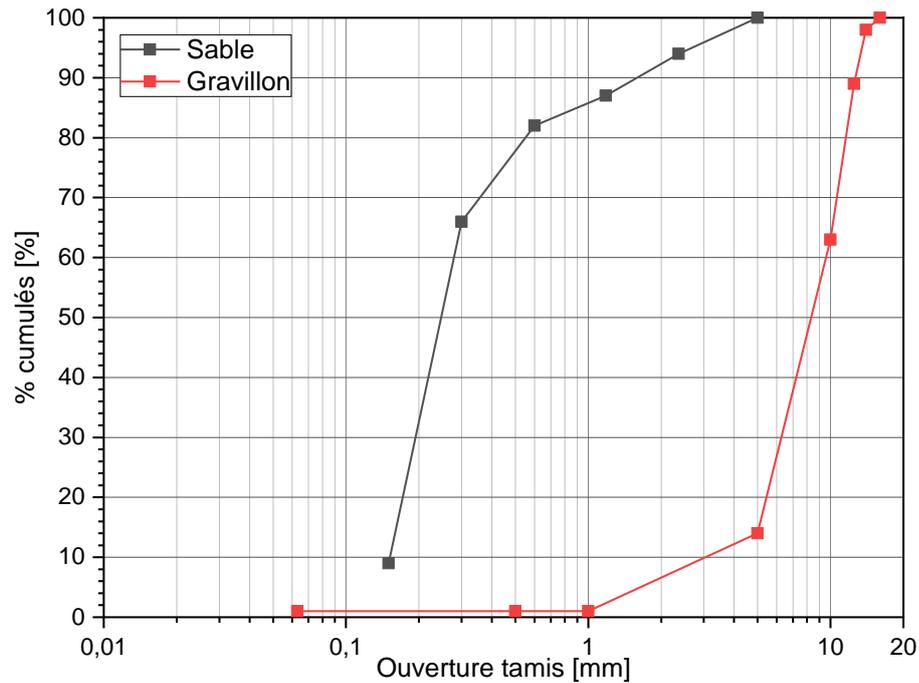


FIGURE II.1 – Distributions granulaires du sable et du gravillon bruts

Les caractéristiques physiques des granulats, en termes de masses volumiques et coefficient d'absorption d'eau, sont déterminées selon la norme NF EN 1097-6 [146].

Les caractéristiques physiques mesurées sont les suivantes :

- $\rho_a$  est la masse volumique absolue, définie comme le rapport entre la masse de l'échantillon séché en étuve et le volume qu'il occupe dans l'eau (comprenant la porosité fermée et excluant celle accessible à l'eau) ;
- $\rho_{rd}$  est la masse volumique réelle déterminée par séchage à l'étuve, définie comme le rapport entre la masse de l'échantillon séché en étuve et le volume qu'il occupe dans l'eau (comprenant les porosités fermée et accessible à l'eau) ;
- $\rho_{ssd}$  est la masse volumique réelle saturée surface sèche, définie comme le rapport entre la masse de l'échantillon dont la porosité accessible à l'eau est saturée et le volume qu'il occupe dans l'eau (comprenant les porosités fermée et accessible à l'eau) ;
- $WA_{24}$  est le coefficient d'absorption d'eau après immersion pendant 24 heures, défini comme le rapport entre la masse d'eau contenue dans la porosité accessible à l'eau et la masse de l'échantillon séché en étuve.

Les résultats, exposés dans le Tableau II.3 page suivante, montrent que le gravillon possède des masses volumiques plus faibles ainsi qu'un coefficient d'absorption d'eau plus élevé que le sable, traduisant un caractère plus poreux pour le gravillon que pour le sable.

	Sable	Gravillon
$\rho_a$	2,63	2,60
$\rho_{rd}$	2,60	2,53
$\rho_{ssd}$	2,61	2,56
$WA_{24}$	0,3 %	1,1 %

TABLEAU II.3 – Masses volumiques absolue et réelles (exprimées en g/cm<sup>3</sup>) et coefficient d'absorption d'eau (exprimé en % massique) du sable et du gravillon

L'analyse de la composition chimique des granulats (Tableau II.4) montre des écarts de composition entre le sable et le gravillon (valeurs en gras).

	Sable	Gravillon		Sable	Gravillon
<b>Perte au feu</b>	<b>0,74 %</b>	<b>1,98 %</b>	MnO	<0,01 %	<0,01 %
SiO <sub>2</sub>	96,98 %	96,39 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01 %	0,01 %
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,94 %</b>	<b>0,17 %</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,01 %	<0,01 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37 %	0,31 %	SrO	<0,01 %	<0,01 %
<b>CaO</b>	<b>0,21 %</b>	<b>0,92 %</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,13 %</b>	<b>0,05 %</b>
MgO	0,06 %	0,09 %	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,46 %</b>	<b>0,03 %</b>
TiO <sub>2</sub>	0,04 %	0,01 %	SO <sub>3</sub>	0,03 %	0,01 %

TABLEAU II.4 – Compositions chimiques du sable et du gravillon – Valeurs exprimées en pourcentage massique d'oxydes

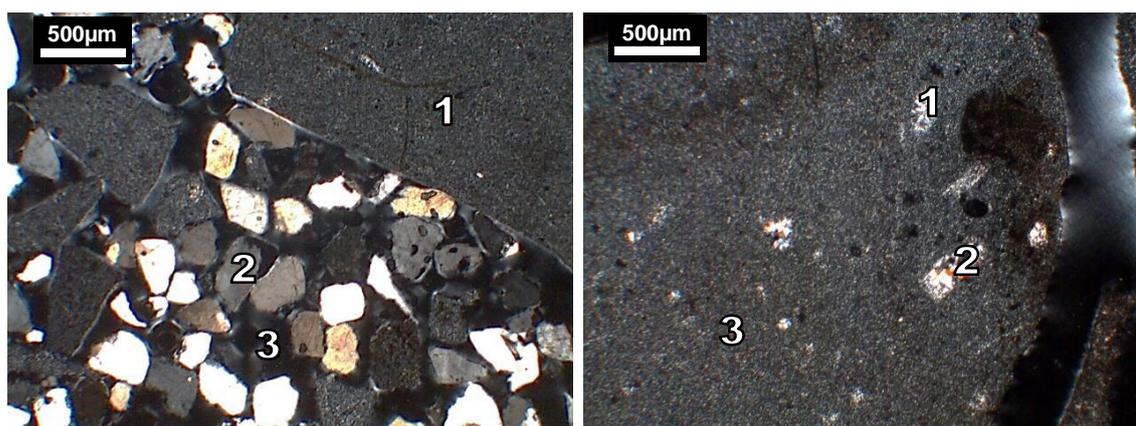
Il en est de même pour les analyses minéralogiques (affinement de Rietveld réalisé à partir des diffractogrammes donnés en Figures A.2 et A.3 page 239), qui montrent des différences entre les phases identifiées dans le sable et dans le gravillon (voir Tableau II.5) : si le quartz est la phase majoritaire dans les deux cas, le sable se distingue par la présence de phases accessoires (anorthoclase, microcline, cristobalite) non observées dans le gravillon.

Phases minérales identifiées	Sable	Gravillon
Quartz	94 %	98 %
Calcite	<1 %	2 %
Anorthoclase (Na <sub>0,7</sub> K <sub>0,3</sub> )(Al <sub>1,02</sub> Si <sub>2,98</sub> O <sub>8</sub> )	2 %	–
Microcline K(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	2 %	–
Cristobalite	<1 %	–
Phases amorphes ou mal cristallisées	<1 %	2 %

TABLEAU II.5 – Compositions minéralogiques du sable et du gravillon, déterminées par DRX et affinement de Rietveld

L'analyse pétrographique du sable et du gravillon est réalisée par microscopie optique sur lame mince, en lumière polarisée non analysée (LPNA) et lumière polarisée analysée (LPA) en transmission (voir Figure II.2 page ci-contre).

L'analyse pétrographique confirme les observations minéralogiques et montre que le sable est composé d'une plus grande variété de faciès de roches que le gravillon. Le sable est constitué des faciès suivants :



(a) Détail du sable. (1) Silex, (2) Particule monominérale de quartz, (3) Résine

(b) Détail d'un gravillon. (1) Calcédoine, (2) Amas quartzeux, (3) Pâte micro à cryptocristalline

FIGURE II.2 – Observation par microscopie optique en LPA transmise du sable et du gravillon

- les silex sont principalement composés de silice micro à cryptocristalline, de calcédoine et d'opale ;
  - les cristaux de quartz monocristallins présentent à 40 % des extinctions ondulantes en LPA ;
  - les quartzites sont des roches sédimentaires ou métamorphiques composées de cristaux de quartz étroitement liés entre eux, ces cristaux présentant des extinctions ondulantes et des bordures digitalisées ;
  - les grains de calcaire et de glauconie ne présentent pas de cristaux potentiellement réactifs vis-à-vis de la réaction alcali-silice et sont présents en très faible proportion.
- Le gravillon est quant à lui exclusivement composé de grains de silex. Ces grains de silex renferment :

- des nodules fibroradiés de calcédoine (Figure II.2b, pointage 1) ;
- des microfossiles siliceux (radiolaires, spicules d'oursins, foraminifères) ;
- des amas de quartz à extinction ondulante (Figure II.2b, pointage 3).

Ces éléments sont englobés dans une pâte de silice micro à cryptocristalline, de calcédoine ou d'opale. Ponctuellement, les grains de silex peuvent être enrichis en argiles.

La proportion des différentes phases minérales identifiées est estimée par comptage surfacique sur 1000 points réalisé sur chacune des fractions de granulats. Les résultats sont exposés dans le Tableau II.6.

Faciès de roche	Sable	Gravillon
Silex	32 %	100 %
Quartz monocristallin	64 %	–
Quartzite	4 %	–
Calcaire	<1 %	–
Glauconie	<1 %	–

TABLEAU II.6 – Analyse pétrographique du sable et du gravillon (valeurs exprimées en pourcentages surfaciques)

Le sable est donc composé en grande partie de quartz monocristallin (64 %) et d'une plus faible proportion de silex (32 %), contrairement au gravillon qui est exclusivement composé de silex. Le silex est une forme de silice présentant des défauts cristallins sous forme de silanols, contrairement au quartz monocristallin qui n'en possède que très peu. Cette observation corrobore les masses volumiques plus élevées et la porosité accessible à l'eau plus faible du sable par rapport à celles du gravillon. Il est également à noter que le sable présente des masses volumiques qui tendent vers  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , valeur de la masse volumique d'un quartz bien cristallisé [147].

Ainsi, conformément au fascicule de documentation FD P 18-542 [72], d'un point de vue pétrographique :

- le gravillon peut être considéré comme potentiellement réactif à effet de pessimum (PRP) car il est composé de 100 % de silex ;
- le sable est classé comme potentiellement réactif (PR) car il renferme une teneur en espèces minérales réactives supérieure à la limite de 4 % préconisée dans le cas général.

Une autre approche d'évaluation de la réactivité des granulats vis-à-vis des alcalins est de les mettre en contact avec une solution fortement alcaline et d'étudier la cinétique de solubilisation de la silice (norme NF P 18-594 *Annexe A – Essai cinétique chimique : variante* [73]). Dans la présente étude, deux aménagements du protocole normalisé ont été réalisés :

- les granulats sont introduits dans les mêmes proportions que celles utilisées pour la formulation des bétons, soit 37,5 % de sable et 62,5 % de gravillon (respectivement  $660 \text{ kg/m}^3_{\text{béton}}$  et  $1100 \text{ kg/m}^3_{\text{béton}}$ , voir Tableau II.9 page 62) ;
- la solution de soude préconisée par la norme est remplacée par les solutions de gâchage C1 et C2, qui simulent le concentrat et sont utilisées pour la formulation des bétons (voir partie II.1.2 page suivante).

Les essais cinétiques de réactivité aux alcalins, présentés en Figure II.3, montrent que les granulats sont classés comme potentiellement réactifs (PR) lorsqu'ils sont exposés aux concentrats simulés C1 et C2.

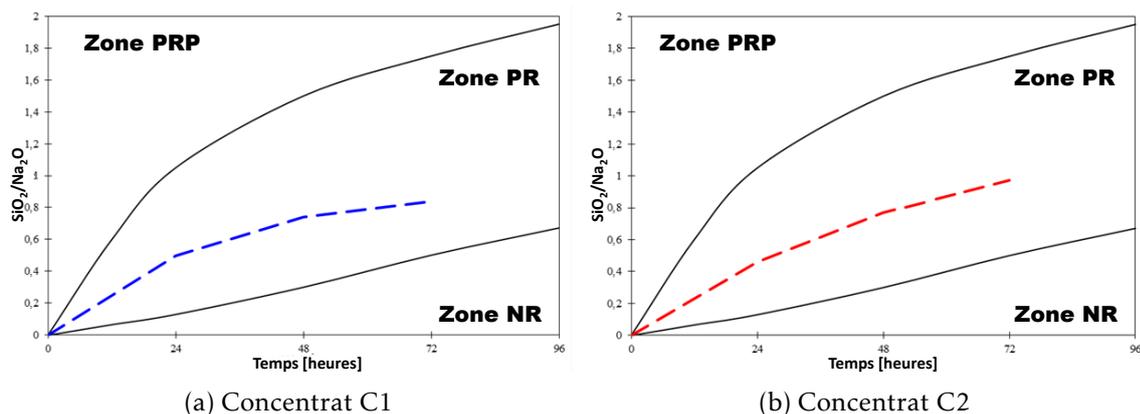


FIGURE II.3 – Test cinétique de la réactivité aux alcalins des granulats exposés aux concentrats simulés C1 et C2 – Représentation du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en solution, en fonction de la durée de mise en contact

**En résumé...**

Le ciment qui sera utilisé pour la confection d'éprouvettes est représentatif de celui utilisé pour la cimentation des concentrats.

Le sable est constitué de 32 % de silex et de 64 % de quartz monocristallin, contrairement au gravillon qui est exclusivement composé de silex. Les granulats sont constitués de silice mal cristallisée et sont donc réactifs vis-à-vis de la réaction alcali-silice (sable PR et gravillon PRP d'un point de vue pétrographique, mélange de granulats PR selon les essais cinétiques de réactivité aux alcalins).

**II.1.2 Préparation des concentrats simulés**

L'influence des espèces apportées par le concentrat sur le déroulement de la réaction alcali-silice est étudiée par l'utilisation de trois solutions de gâchage pour l'élaboration des éprouvettes de béton. Ces solutions, dont deux simulent des concentrats, sont préparées par dissolution de sels dans de l'eau ultra pure (18,2 M $\Omega$ , Milli Q).

La première solution, notée « C2 », est représentative des concentrats issus de la campagne de conditionnement 03-K001 (voir Tableau I.4 page 44). Les espèces présentes en concentration inférieure à 50 mmol/kg<sub>concentrat</sub> (Al, Cr, Cu, F, Fe, Li, Mg, Ni, Zn) sont négligées. Les nitrates sont tout de même apportés par l'incorporation de nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub>, à la demande de l'ONDRAF. La composition du concentrat simplifié C2 est donnée dans le Tableau II.7.

Espèce	Concentration	
	[g/kg <sub>C2</sub> ]	[mmol/kg <sub>C2</sub> ]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,03	127
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	70,25	1136
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	27,45	225
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	51,68	136
NaNO <sub>3</sub>	1,11	13
NaCl	7,71	132
NaOH	99,04	2476
Ca(OH) <sub>2</sub>	20,65	279
H <sub>2</sub> O	704,08	39 083

TABLEAU II.7 – Composition du concentrat simplifié C2

Le concentrat C2 est préparé en introduisant les sels dans un récipient Nalgène en polypropylène copolymère (PPCO). Le phosphate de sodium étant sous forme dodécahydratée, il est introduit en dernier afin de limiter l'hydratation exothermique des autres sels et donc le dégagement de chaleur qui en résulte. L'eau ultra pure est ensuite ajoutée aux sels, puis le milieu est fermé hermétiquement et agité dans un bain de glace pour limiter la chaleur dégagée par la dissolution exothermique des sels.

Le milieu est ensuite agité à 400 rpm au bain marie à 60 °C pendant au moins 24 heures pour poursuivre la dissolution des sels. Le concentrat obtenu n'est cependant pas homogène, puisque du solide non dissous reste en suspension du fait de sa concentration élevée en sels. Les différentes espèces non dissoutes sont également introduites dans le malaxeur avec le concentrat, afin de garantir sa représentativité.

Il est à noter que les radionucléides présents dans les concentrats réels sont négligés en raison de leur très faible concentration. En effet, une activité de 4,50 Bq/g<sub>concentrat</sub> liée au <sup>137</sup>Cs revient à une concentration molaire en Cs de  $1,05 \times 10^{-8}$  mmol/kg<sub>concentrat</sub>. La manipulation des concentrats est ainsi grandement facilitée car elle peut être réalisée dans un laboratoire de chimie conventionnel.

Vis-à-vis de la réaction alcali-silice, les rayonnements ionisants ont pour conséquence majeure l'amorphisation des granulats siliceux [148-152], ce qui se traduit par :

- la diminution de leur densité et donc l'augmentation de leur volume, qui peuvent contribuer à l'apparition de fissures en leur sein et dans la matrice cimentaire ;
- l'augmentation de leur réactivité vis-à-vis des alcalins et donc de la réaction alcali-silice.

Un cristal de quartz- $\alpha$  soumis à un rayonnement de neutrons rapides voit sa masse volumique diminuer jusqu'à atteindre celle d'une silice amorphe soumise au même rayonnement, après avoir accumulé une dose supérieure à  $3 \times 10^{23}$  eV/cm<sup>3</sup> (soit 18 MGy) [148]. La très faible activité induite par le <sup>137</sup>Cs contenu dans les concentrats ne permet pas d'atteindre de telles valeurs de dose pour le béton confinant. Par ailleurs, le césium émet un rayonnement de nature différente, puisqu'il s'agit d'un émetteur beta. L'utilisation de concentrats C2 non radioactifs n'est ainsi pas suspectée remettre en cause la représentativité des éprouvettes de béton réalisées au laboratoire.

Le degré de simplification du concentrat est accru dans deuxième solution étudiée, notée « C1 ». Celle-ci possède la même concentration en sodium que C2 ([Na] = 3733 mmol/kg<sub>concentrat</sub>) et un pH théorique similaire (calculé avec le logiciel de spéciation géochimique CHESS), et est exclusivement constitué de soude NaOH et de nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub>. La comparaison des résultats obtenus avec les solutions C1 et C2 permettra ainsi de statuer sur la contribution des espèces « mineures » quant au développement de la réaction alcali-silice. La composition du concentrat C1 est détaillée dans le Tableau II.8.

Espèce	Concentration	
	[g/kg <sub>C1</sub> ]	[mmol/kg <sub>C1</sub> ]
NaOH	73	1825
NaNO <sub>3</sub>	161	1894
H <sub>2</sub> O	766	42 520

TABLEAU II.8 – Composition du concentrat simplifié C1

Le concentrat C1 est préparé selon un protocole similaire à C2 : les sels sont introduits dans un flacon Nalgène en PFCO, l'eau ultra pure est ensuite ajoutée, puis les sels sont intégralement dissous en quelques minutes par agitation dans un bain de glace.

La troisième solution utilisée, notée « C0 », est uniquement composée d'eau ultra pure. Les éprouvettes élaborées avec cette solution ont un rôle de témoin dans l'étude.

Les solutions utilisées peuvent ainsi être classées par ordre de complexité chimique croissante : C0 < C1 < C2.

### II.1.3 Préparation des granulats

Comme discuté dans la partie I.1.4.1 page 20, la taille des granulats utilisés pour la confection des éprouvettes possède une influence sur la réaction alcali-silice. Les granulats sont donc introduits dans des proportions contrôlées pour tous les bétons mis en œuvre.

Les granulométries du sable et du gravillon sont préalablement ajustées par tamisage afin de répondre aux fuseaux granulaires imposés par les normes ASTM C 1260 et ASTM C 1293 [83, 153]. Le fuseau supérieur pour le gravillon, défini par la norme à 19,0 – 12,5 mm, est réduit à 16,0 – 12,5 mm puisque la granulométrie initiale du gravillon n'excède pas 16,0 mm (voir Figure II.1 page 55).

La proportion des fuseaux granulaires introduite dans le béton est contrôlée par pesée afin d'obtenir la distribution globale décrite par la courbe bleue de la Figure II.4.

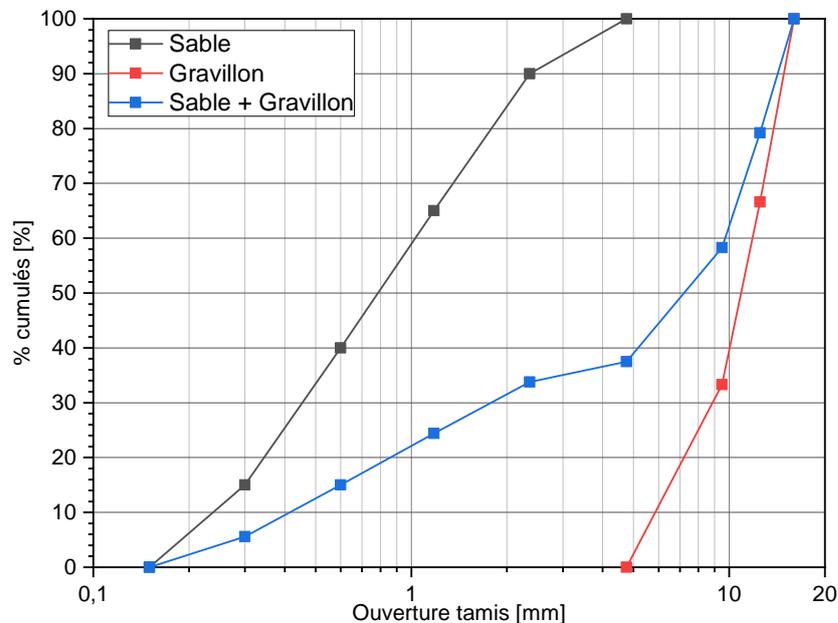


FIGURE II.4 – Distributions granulaires affinées du sable et du gravillon employés pour préparer les éprouvettes

## II.1.4 Préparation des éprouvettes de béton

### II.1.4.1 Formulation des bétons

Les différentes formulations de bétons sont élaborées avec les granulats siliceux et sont distinguées selon le concentrat utilisé pour leur mise en œuvre. Elles sont notées de la manière suivante :

- BC0 pour un béton formulé avec la solution C0 (eau pure) ;
- BC1 pour un béton formulé avec le concentrat C1 ;
- BC2 pour un béton formulé avec le concentrat C2.

Le détail des formulations est donné dans le Tableau II.9 page suivante.

Il est à noter que dans le rapport E/C, E fait référence à la masse d'eau introduite avec le concentrat et non à la masse de concentrat. Ainsi, la quantité de concentrat introduite est ajustée selon la formulation, de manière à amener le rapport massique eau/ciment (E/C) à une valeur comprise entre 0,51 et 0,52.

Le rapport massique granulats/ciment (G/C) est gardé égal à 4,29 quelle que soit la formulation.

	BC0	BC1	BC2
Ciment	410	410	410
Sable	660	660	660
Gravillon	1100	1100	1100
Concentrat	213,2	274,7	299,3
G/C	4,29	4,29	4,29
E/C	0,52	0,51	0,51

TABLEAU II.9 – Formulations de béton utilisées pour réaliser les éprouvettes – Valeurs exprimées en  $\text{kg}/\text{m}^3_{\text{béton}}$  – Rapports massiques

### II.1.4.2 Géométries d'éprouvettes

Différentes géométries d'éprouvettes sont mises en œuvre, en fonction des techniques utilisées a posteriori pour leur caractérisation :

- éprouvettes prismatiques  $70 \times 70 \times 282 \text{ mm}$  ;
- éprouvettes cubiques  $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}$  ;
- éprouvettes cylindriques  $110 \times 220 \text{ mm}$ ,  $110 \times 110 \text{ mm}$  et  $110 \times 50 \text{ mm}$ .

Une partie de ces éprouvettes est mise en œuvre par le LERM, l'autre est réalisée au LCBC.

### II.1.4.3 Élaboration des éprouvettes de béton

#### Éprouvettes de béton mises en œuvre par le LERM

Les éprouvettes de béton  $70 \times 70 \times 282 \text{ mm}$  et  $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}$  réalisées par le LERM sont basées sur les trois formulations BC0, BC1 et BC2. Elles ont été élaborées selon la séquence de malaxage illustrée en Figure II.5.

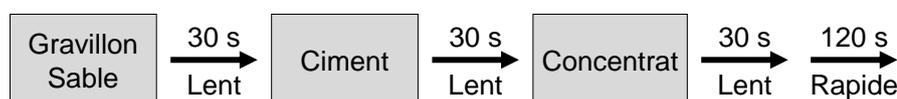


FIGURE II.5 – Séquence de malaxage utilisée par le LERM pour l'élaboration des bétons BC0, BC1 et BC2

Lors d'un premier essai de mise en œuvre du béton BC2, le concentrat C2 a été préchauffé à  $80^\circ\text{C}$  (température des concentrats réels lors de leur cimentation) avant gâchée. Cependant, une durée d'ouvrabilité de quelques minutes du béton frais a été constatée, insuffisante pour permettre de couler les différentes éprouvettes.

La température du concentrat C2 avant cimentation a donc été diminuée de  $80^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$ , afin de garantir un maintien d'ouvrabilité du béton d'environ 15 minutes, suffisant pour couler les éprouvettes.

Les concentrats C0 et C1 sont quant à eux cimentés à température ambiante.

Après la gâchée, les bétons sont coulés puis conservés dans les conditions décrites dans la partie II.1.5.2 page 64.

#### Éprouvettes de béton mises en œuvre au LCBC

Les éprouvettes de béton cylindriques ( $110 \times 220 \text{ mm}$ ,  $110 \times 110 \text{ mm}$  et  $110 \times 50 \text{ mm}$ ) et  $70 \times 70 \times 282 \text{ mm}$  élaborées au LCBC sont basées sur la formulation BC2. Elles sont élaborées selon la séquence de malaxage décrite en Figure II.6 page ci-contre.

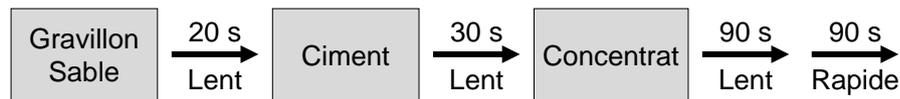


FIGURE II.6 – Séquence de malaxage utilisée au LCBC pour l'élaboration du béton BC2

Le malaxage de six éprouvettes cylindriques est réalisé avec un malaxeur Eirich d'une capacité de 5 L utiles. Le temps de pré-mélange des granulats est volontairement limité afin de ne pas modifier leur distribution granulaire. Le concentrat C2 est introduit à chaud, après avoir été préalablement chauffé à 60 °C durant 24 heures, garantissant un maintien d'ouvrabilité du béton frais d'environ 15 minutes.

Les éprouvettes sont élaborées en deux gâchées successives :

- une première gâchée de 4,4 L pour la réalisation de deux éprouvettes 110×220 mm ;
- une seconde gâchée de 3,2 L pour deux éprouvettes 110 × 110 mm et deux éprouvettes 110 × 50 mm.

Les éprouvettes prismatiques 70 × 70 × 282 mm et un lot de trois éprouvettes cylindriques 110 × 110 mm sont mis en œuvre au moyen d'un agitateur mécanique équipé d'une pale en ancre.

Après gâchée, le béton est coulé dans des moules cylindriques en carton fermés à l'aide de bouchons, ou dans des moules parallélépipédiques en acier inoxydable. Les éprouvettes sont ensuite conservées dans les conditions décrites dans la partie II.1.5.2 page suivante.

## II.1.5 Conservation et caractérisation des éprouvettes

### II.1.5.1 Cycle thermique

Après gâchée et mise en moule, certaines éprouvettes de béton sont soumises à un cycle thermique d'une durée de 7 jours. Ce cycle est représentatif de l'historique thermique au jeune âge des fûts de 400 L entreposés à Dessel (Figure I.26 page 46).

Il est basé sur la moyenne des relevés de température réalisés sur deux colis de déchets (Figure II.7).

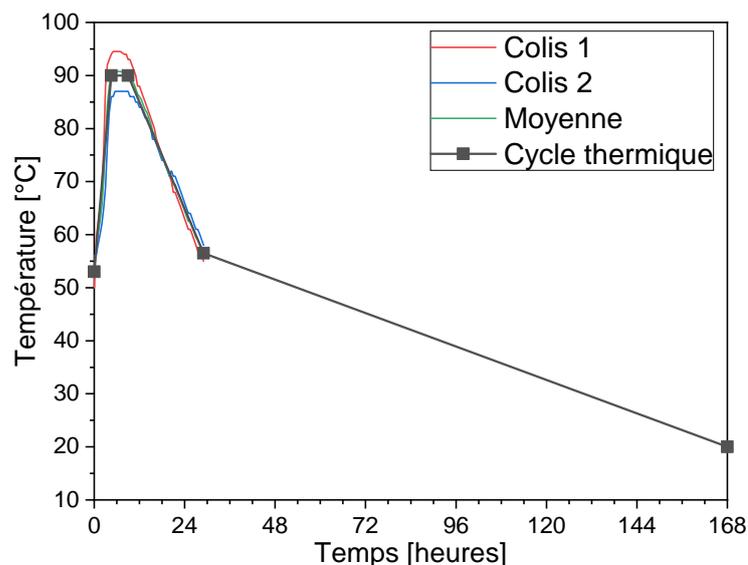


FIGURE II.7 – Cycle thermique défini à partir de l'historique thermique au jeune âge des colis de concentrats cimentés

Ce cycle est composé :

- d'une montée de 53 °C à 90 °C en 4,5 h (+8,2 °C/h);
- d'une étape isotherme à 90 °C pendant 4,5 h;
- d'une descente de 90 °C à 56,5 °C en 20 h (-1,7 °C/h);
- d'une descente de 56,5 °C à 20 °C en 139 h (-0,3 °C/h).

### II.1.5.2 Conservation des éprouvettes

#### Éprouvettes de béton mises en œuvre par le LERM

Après gâchage et mise en moule, le traitement des bétons est le suivant :

- pour les éprouvettes de béton BC0 et BC1 :
  - conservation pendant 24 h à  $(20 \pm 2)$  °C et une humidité relative (HR) supérieure à 90 %,
  - démoulage,
  - mise en cure à 38 °C et 100 %HR (conformément à l'essai long terme de la norme NF P 18-594 [73]);
- pour les éprouvettes de béton BC2 :
  - application du cycle thermique de 7 jours (Figure II.7 page précédente),
  - démoulage,
  - mise en cure à 38 °C et 100 %HR.

Les éprouvettes de béton sont ensuite conservées dans ces conditions jusqu'à échéance pour effectuer les diverses caractérisations.

#### Éprouvettes de béton mises en œuvre au LCBC

Suite à leur mise en moule, le traitement des bétons BC2 est le suivant :

- pour les éprouvettes cylindriques 110 × 220 mm, 110 × 110 mm et 110 × 50 mm :
  - ne subissant pas de cycle thermique : conservation à 20 °C et environ 90 %HR ou à 38 °C et 100 %HR,
  - soumises au cycle thermique :
    - les éprouvettes sont placées dans des sacs autoclavables en plastique contenant des béciers d'eau afin de maintenir une humidité relative élevée, puis l'ensemble est introduit dans une étuve afin d'appliquer le cycle thermique de 7 jours,
    - conservation ultérieure à 20 °C et environ 90 %HR;
- pour les éprouvettes 70 × 70 × 282 mm :
  - conservation pendant 24 h à 20 °C et 95 %HR,
  - démoulage,
  - mise en cure à 38 °C et 100 %HR.

### II.1.5.3 Plan de caractérisation

Les éprouvettes de béton élaborées sont ensuite caractérisées à différentes échéances, afin d'étudier :

- la reproductibilité au laboratoire de la réaction alcali-silice observée sur les colis réels;
- l'influence de l'historique thermique particulier sur la production de gel;
- l'influence de la composition du concentrat cimenté sur la production de gel;
- les conséquences de la réaction alcali-silice sur les propriétés d'un béton représentatif des enrobés de concentrats réels.

### Microscopie optique et MEB-EDX

Les observations en microscopie optique (LPA et LPNA) sont réalisées sur des lames minces d'échantillon, dans le but de suivre la dégradation des constituants des bétons sous l'influence de la réaction alcali-silice. Les observations au MEB avec couplage EDX sont réalisées sur des fractures ainsi que des sections polies de béton après métallisation au carbone, dans le but de suivre l'évolution des matériaux à l'échelle de leur microstructure. Ces observations sont réalisées par le LERM au moyen d'un MEB JEOL JSM 6490 LV, sur 12 éprouvettes cubiques 100 × 100 × 100 mm de béton BC0, BC1 (non soumises au cycle thermique) et BC2 (soumises au cycle thermique) (4 éprouvettes par formulation), aux échéances de 28 jours, 6 mois, 1 an et 2 ans, à raison d'une éprouvette par échéance et par formulation.

Des observations par MEB avec couplage EDX sont également réalisées au LCBC au moyen d'un MEB FEI Inspect S50 utilisé en mode *high vacuum*, avec une intensité de courant de sonde de 50 nA et une tension d'accélération de 15 kV. Les analyses EDX sont réalisées grâce à un détecteur Bruker X-Flash 5010 SDD de 10 mm<sup>2</sup>. Elles sont réalisées aux échéances de 24 heures, 28 jours et 18 mois, sur 5 éprouvettes cylindriques 110 × 110 mm de béton BC2 soumises ou non au cycle thermique, dans le but de déterminer l'influence de celui-ci sur la microstructure des matériaux. Des échantillons centimétriques sont préparés par fracture des éprouvettes, puis l'hydratation des phases cimentaires est arrêtée par déplacement de solvant à l'isopropanol et séchage des échantillons durant 7 jours à température ambiante et une pression d'environ 50 mbar. Les observations sont réalisées sur :

- des fractures, préparées par fixation des échantillons sur des plots métalliques au moyen de scotch carbone, puis métallisation au platine, permettant l'obtention de clichés en électrons secondaires ;
- des sections polies, après imprégnation dans une résine époxy (EPO-TEK 301) et polissage sous isopropanol jusqu'à une taille de grains P4000. Les échantillons sont ensuite métallisés au carbone, avant de réaliser les observations en électrons rétrodiffusés.

### Porosité accessible à l'eau

Les mesures de porosité accessible à l'eau sont réalisées par imbibition sous vide et pesée hydrostatique selon la norme NF P 18-459 [154], afin de déterminer l'influence de la réaction alcali-silice sur l'évolution de la porosité du béton. Les mesures sont réalisées par le LERM sur 36 éprouvettes cubiques 100 × 100 × 100 mm de béton BC0, BC1 (non soumises au cycle thermique) et BC2 (soumises au cycle thermique) (12 éprouvettes par formulation). Ces caractérisations sont réalisées aux échéances de 28 jours, 6 mois, 1 an et 2 ans, à raison de trois éprouvettes par échéance et par formulation.

La porosité accessible à l'eau est calculée selon la relation II.1, où  $m_{sec}$  est la masse de l'échantillon sec,  $m_{imb}$  la masse d'échantillon après saturation en eau de la porosité et  $m_{eau}$  la masse de l'échantillon dans l'eau après imbibition.

$$P_{eau} = 100 \times \frac{m_{imb} - m_{sec}}{m_{imb} - m_{eau}} \quad (\text{II.1})$$

### Suivi des variations dimensionnelles et pondérales

Le suivi des variations dimensionnelles et pondérales est réalisé selon la norme NF P 18-594 (paragraphe 6.4.4 *Procédure de mesures de poids et de déformation longitudinale*) [73], dans l'objectif de déterminer l'influence de la composition du concentrat sur la réaction alcali-silice et ses conséquences en termes de gonflement. Elles sont réalisées par le LERM sur 9 éprouvettes 70 × 70 × 282 mm de béton BC0, BC1 (non soumises au cycle thermique)

et BC2 (soumises au cycle thermique) (3 éprouvettes par formulation). Ces caractérisations sont réalisées aux échéances de  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 18, et 24 mois, à raison de trois éprouvettes par formulation.

Le suivi des variations dimensionnelles et pondérales est également réalisé au LCBC sur 3 éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm de béton BC2 non soumis au cycle thermique, afin d'investiguer l'influence de l'historique thermique du béton sur son expansion. Ces caractérisations sont réalisées aux échéances de  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 et 3 mois.

### Essais acoustiques

Les mesures de vitesse propagation d'ondes acoustiques sont réalisées dans le sens longitudinal selon la norme NF EN 12504-4 [155]. Les mesures de fréquence de résonance sont réalisées en flexion 3 points selon la norme NF P 18-414 [156]. Ces essais sont réalisés dans l'objectif de déterminer l'influence de la composition du concentrat sur la réaction alcali-silice et ses conséquences en termes de fissuration. Elles sont réalisées par le LERM sur 9 éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm de béton BC0, BC1 (non soumises au cycle thermique) et BC2 (soumises au cycle thermique) (3 éprouvettes par formulation). Ces caractérisations sont réalisées aux échéances de  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 18, et 24 mois, à raison de trois éprouvettes suivies par formulation.

Les essais acoustiques sont également réalisés au LCBC sur les 3 éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm de béton BC2 non soumis au cycle thermique servant au suivi dimensionnel et pondéral. Ces essais sont réalisés dans le but d'étudier l'influence de l'historique thermique du béton sur son état de fissuration. Ces caractérisations sont réalisées aux échéances de  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 et 4 mois.

### Résistances mécaniques en compression et en flexion

Les mesures de résistances mécaniques en compression et en flexion 3 points sont réalisées sur trois éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm à chaque échéance, selon les normes NF EN 12390-3 et NF EN 12390-5, respectivement [157, 158]. Les essais en compression sont menés sur les deux moitiés d'éprouvette après l'essai de flexion. Ces mesures sont réalisées dans le but de déterminer l'influence de la composition du concentrat sur les propriétés mécaniques du béton. Elles sont réalisées par le LERM sur 36 éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm de béton BC0, BC1 (non soumises au cycle thermique) et BC2 (soumises au cycle thermique) (12 éprouvettes par formulation), aux échéances de 28 jours, 6 mois, 1 an et 2 ans, à raison de 3 éprouvettes par échéance et par formulation.

### Observations macroscopiques et analyse de gel

Des observations macroscopiques sont réalisées sur des éprouvettes de béton BC2 soumises ou non au cycle thermique, dans le but d'étudier l'influence de l'historique thermique du béton sur la production de gel. Elles sont réalisées au LCBC sur deux lots de 3 éprouvettes cylindriques  $110 \times 220$  mm,  $110 \times 110$  mm et  $110 \times 50$  mm de béton BC2. Un lot est soumis au cycle thermique et l'autre lot est conservé à température ambiante. Les éprouvettes  $110 \times 110$  mm sont celles ayant servi aux observations MEB à l'échéance de 18 mois. Ces observations ont pour but d'étudier l'influence du cycle thermique ainsi que du volume de l'éprouvette sur l'exsudation de gel et sont réalisées aux échéances de 4, 23, 141 heures et 8 mois.

Du gel est prélevé à différentes échéances sur l'éprouvette  $110 \times 110$  mm soumise au cycle au cycle thermique, puis l'évolution de sa composition élémentaire est suivie aux échéances de 24, 48, 72, 143, 191, 240 heures et 8 mois.

Un schéma récapitulatif des éprouvettes élaborées, des caractérisations réalisées et des échéances associées est donné en Figure II.8 page ci-contre.

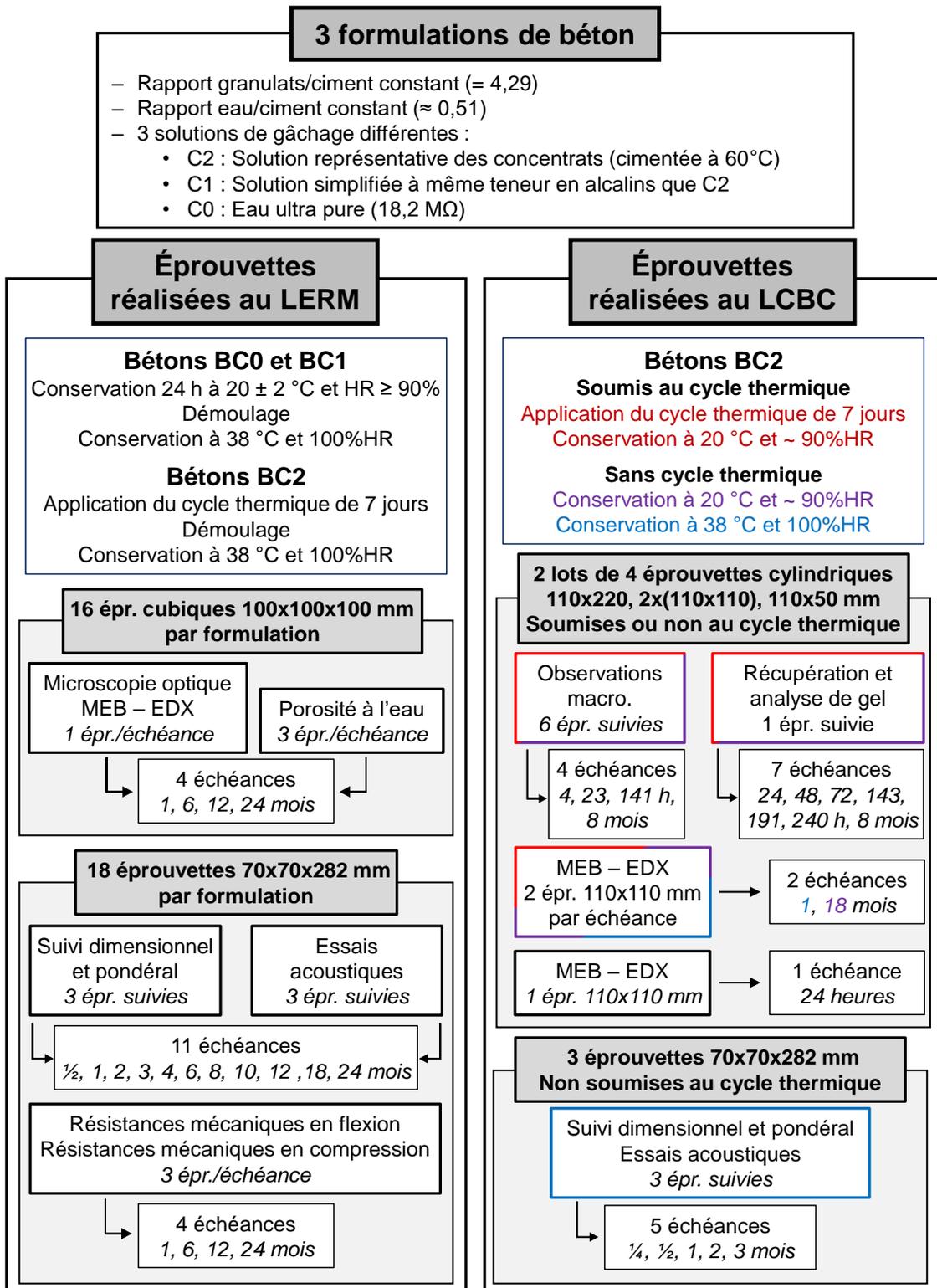


FIGURE II.8 – Récapitulatif du plan de caractérisation des éprouvettes de béton

## II.2 Reproduction de la réaction alcali-silice au laboratoire

Cette section a pour but de déterminer si la production de gel observée sur les colis réels est reproductible au laboratoire, à partir d'éprouvettes de béton simulant les enrobés de concentrats.

Dans cette perspective, trois éprouvettes cylindriques ( $110 \times 220$  mm,  $110 \times 110$  mm et  $110 \times 50$  mm) de béton de formulation BC2 sont soumises au cycle thermique afin de déterminer si la présence d'un gel d'alcali-réaction est observée en leur surface et, le cas échéant, les caractéristiques du produit obtenu.

### II.2.1 Suivi macroscopique d'éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats

#### II.2.1.1 Avant le début du cycle thermique

Juste après la gâchée, les éprouvettes de béton cylindriques présentent un état de surface irrégulier (voir Figure II.9), résultant de la teneur élevée en granulats de la formulation ainsi qu'à l'ouvrabilité réduite du béton à l'état frais.



FIGURE II.9 – Éprouvette de béton  $110 \times 220$  mm après gâchée et avant application du cycle thermique

Il est à noter que les éprouvettes  $110 \times 220$  mm et  $110 \times 50$  mm sont munies d'un thermocouple afin de suivre l'évolution de la température en leur cœur au cours du cycle thermique. Cependant, un dysfonctionnement de l'appareil d'enregistrement des données de température des thermocouples a rendu leur récupération impossible. Quelques valeurs de température ont toutefois pu être relevées manuellement.

Après le démarrage du cycle thermique, des clichés des différentes éprouvettes sont réalisés aux échéances de 4 h 20 min, 22 h 30 min, 141 h 20 min et 8 mois, afin de mettre en évidence la potentielle exsudation d'un gel d'alcali-réaction en surface des éprouvettes et, le cas échéant, déterminer :

- le moment à partir duquel le gel est exsudé en surface des éprouvettes ;
- si le volume de gel exsudé varie au cours du cycle thermique et à plus longue échelle de temps.

### II.2.1.2 Échéance 4 h 20 min

L'échéance d'observation à 4 h 20 min est située dans la rampe croissante de température (+8,2°C/h), 10 min avant l'étape isotherme à 90°C du cycle thermique (voir Figure II.10). La température de consigne dans l'étuve est alors de 88,6°C.

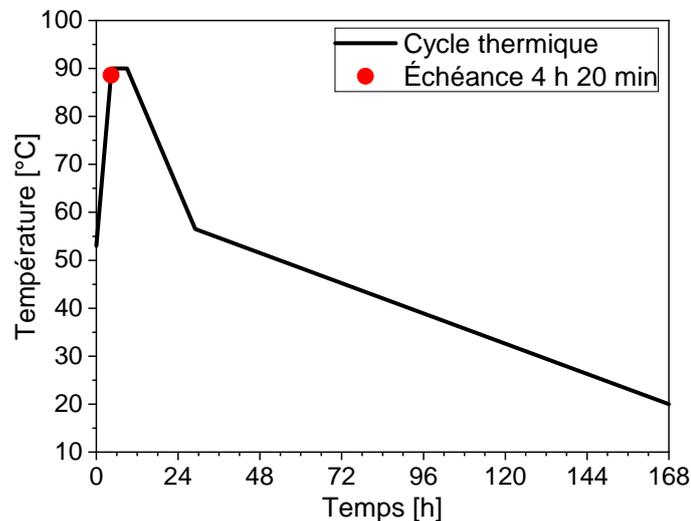


FIGURE II.10 – Échéance d'observation à 4 h 20 min en regard du cycle thermique

Aucune exsudation de gel n'est observée en surface des éprouvettes à cette échéance (voir Figure II.11).



(a) Éprouvette 110 × 110 mm



(b) Éprouvette 110 × 220 mm

FIGURE II.11 – Éprouvettes de béton BC2, 4 h 20 min après le début du cycle thermique

Les températures au cœur des éprouvettes 110 × 50 mm et 110 × 220 mm sont respectivement de 79,9°C et 74,8°C, mettant en évidence une inertie thermique d'environ 9,8 % et 15,6 % entre la température de consigne de l'étuve et la température au cœur de l'éprouvette, pour une rampe de température de 8,2°C/h.

### II.2.1.3 Échéance 22 h 30 min

L'échéance à 22 h 30 min se situe dans la rampe décroissante de température du cycle thermique ( $-1,7\text{ °C/h}$ ) qui succède à l'étape isotherme à  $90\text{ °C}$  (voir Figure II.12). La température de consigne dans l'étuve est alors de  $67,4\text{ °C}$ .

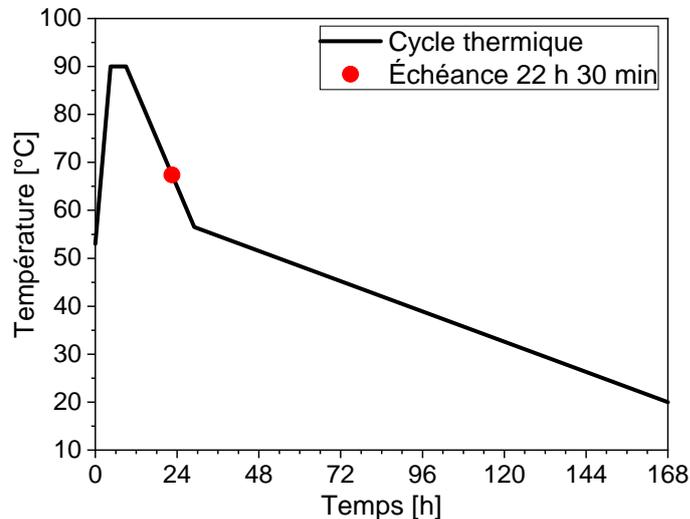


FIGURE II.12 – Échéance d'observation à 22 h 30 min en regard du cycle thermique

Les éprouvettes présentent une quantité significative de gel en leur surface (Figure II.13) accompagnée de quelques fissures. La présence d'un volume de gel considérable quelques heures après la gâchée du béton met en évidence la forte réactivité de la formulation BC2 et l'influence notable de l'élévation de température au jeune âge, par rapport à la réaction alcali-silice classiquement observée dans des bétons de génie civil.



(a) Éprouvette 110 × 50 mm



(b) Éprouvette 110 × 110 mm



(c) Éprouvette 110 × 220 mm

FIGURE II.13 – Éprouvettes de béton BC2, 22 h 30 min après le début du cycle thermique

La quantité de gel exsudé en surface des éprouvettes augmente avec leur volume. Cette observation est attribuable à la quantité de réactifs disponibles pour la réaction alcali-silice qui augmente avec le volume de l'éprouvette. Un effet d'échelle significatif est donc présent, expliquant ainsi le grand volume de gel observé en surface de certains fûts de concentrats cimentés de 400 L.

#### II.2.1.4 Échéance 141 h 20 min

L'échéance à 141 h 20 min se situe dans la dernière rampe décroissante de température du cycle thermique ( $-0,3\text{ °C/h}$ ), 26 h 40 min avant la fin du cycle thermique de 7 jours (voir Figure II.14). La température de consigne de l'étuve est alors de  $26,9\text{ °C}$ .

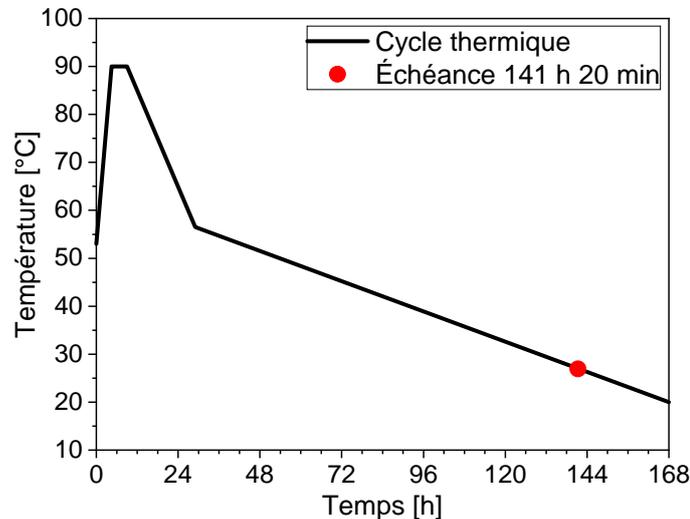


FIGURE II.14 – Échéance d'observation à 141 h 20 min en regard du cycle thermique

Les éprouvettes ne présentent aucun changement significatif de leur état de surface à l'échéance de 141 h 20 min (voir Figure II.15). Le volume de gel en surface de ces éprouvettes ne semble pas augmenter, suggérant que l'élévation de température des éprouvettes de béton joue un rôle primordial dans l'exsudation initiale du gel d'alcali-réaction.



(a) Éprouvette 110 × 50 mm      (b) Éprouvette 110 × 110 mm      (c) Éprouvette 110 × 220 mm

FIGURE II.15 – Éprouvettes de béton BC2, 141 h 20 min après le début du cycle thermique

#### II.2.1.5 Échéance 8 mois

Après le cycle thermique de 7 jours, les éprouvettes sont conservées à  $20\text{ °C}$  et  $\sim 90\text{ \%HR}$ . Elles ne présentent pas d'état de surface notablement différent après 8 mois de conservation dans ces conditions (Figure II.16 page suivante). Une augmentation du volume de gel en surface est cependant observée, l'exsudation semblant donc se poursuivre sur une période de temps étendue. L'intégralité de la surface de la matrice cimentaire et des granulats est imprégnée de gel.

Les plaquettes blanches présentes en surface du gel sur la Figure II.16c proviennent d'une

crystallisation formée sur le bouchon du moule, leur retombée s'étant produite lors du retrait du bouchon.



(a) Éprouvette 110 × 50 mm      (b) Éprouvette 110 × 110 mm      (c) Éprouvette 110 × 220 mm

FIGURE II.16 – Éprouvettes de béton BC2 soumises au cycle thermique, 8 mois après la gâchée

## II.2.2 Étude du gel exsudé

### II.2.2.1 Composition du gel au jeune âge du béton

Durant le cycle thermique de 7 jours et jusqu'à 10 jours, des prélèvements de gel sont réalisés sur l'éprouvette de béton BC2 de géométrie 110 × 110 mm. Ces prélèvements sont réalisés aux échéances de 24 h, 48 h, 72 h, 143 h, 191 h et 240 h.

La composition des gels prélevés est déterminée par dissolution dans de l'eau ultra pure et analyse des solutions résultantes par ICP-AES. Le protocole est détaillé dans la suite de ce manuscrit, en partie III.1.3.2 page 133. L'analyse élémentaire quantitative est réalisée pour les éléments Al, B, Ca, Fe, K, Na, P, S et Si. En outre, leur teneur en eau est déterminée par séchage à 105 °C durant 6 heures, sous atmosphère inerte de N<sub>2</sub>. Cette méthode, discutée en partie III.3.1.1 page 143, ne permet toutefois pas de déterminer cette teneur en eau avec précision, elle est donc donnée ici à titre indicatif. Ainsi, les compositions du gel exsudé sont exprimées en mmol/kg<sub>gel</sub> et aucune normalisation basée sur l'extrait sec n'est présentée, compte tenu des incertitudes induites par la détermination de la teneur en eau du gel.

Les résultats obtenus sur le gel prélevé à différentes échéances après le début du cycle thermique, exprimés en mmol/kg<sub>gel</sub>, sont donnés en Tableau II.10 page ci-contre.

Les éléments présents en très faible concentration sont quantifiés avec une incertitude importante, inhérente aux facteurs de dilution élevés requis par la technique d'ICP-AES. Les compositions de gel obtenues par ICP-AES permettent d'établir les observations suivantes :

- le gel est majoritairement composé de silicium et de sodium, avec des concentrations qui, durant le cycle thermique, sont comprises entre :
  - (5717 ± 42) et (6458 ± 47) mmol/kg<sub>gel</sub> pour le silicium,
  - (5273 ± 39) et (6356 ± 47) mmol/kg<sub>gel</sub> pour le sodium ;
- le gel possède une teneur élevée en alcalins, avec un rapport Na/Si proche de 1 ;
- la majorité des alcalins que contient le gel est composée de sodium, le potassium étant présent à raison d'un rapport molaire K/Na d'environ 0,02 ;
- le gel possède une très faible teneur en Ca avec des concentrations comprises entre (14 ± 3) et (18 ± 3) mmol/kg<sub>gel</sub>, soit un rapport Ca/Si d'environ 0,003.

Le gel obtenu sur les éprouvettes de béton élaborées au laboratoire possède donc une composition semblable à celles des gels exsudés par les colis de concentrats cimentés

Élément	24 h	48 h	72 h	143 h	191 h	240 h	95-K001
Al	13 ± 4	12 ± 3	12 ± 3	17 ± 4	15 ± 4	19 ± 4	16
B	183 ± 19	186 ± 19	193 ± 20	178 ± 19	148 ± 16	149 ± 16	20
Ca	18 ± 3	15 ± 3	14 ± 3	16 ± 3	17 ± 3	18 ± 3	6
Fe	3 ± 2	3 ± 2	3 ± 2	3 ± 2	2 ± 2	2 ± 2	3
K	149 ± 12	144 ± 12	147 ± 12	146 ± 12	132 ± 11	141 ± 12	–
Na	6242 ± 46	6356 ± 47	6184 ± 46	5872 ± 44	5273 ± 39	5364 ± 40	5927
P	2 ± 2	2 ± 2	2 ± 2	2 ± 2	2 ± 2	2 ± 2	7
S	112 ± 10	113 ± 10	120 ± 11	110 ± 10	92 ± 9	93 ± 9	49
Si	6368 ± 47	6458 ± 47	6291 ± 46	6167 ± 45	5717 ± 42	5833 ± 43	5789
Na/Si	0,98	0,98	0,98	0,95	0,92	0,92	1,02
%H <sub>2</sub> O	~26,6	~26,5	~28,4	~31,2	~33,4	~34,1	~41

TABLEAU II.10 – Composition du gel prélevé sur l'éprouvette BC2 110 × 110 mm après le début du cycle thermique, aux échéances de 24 h, 48 h, 72 h, 143 h, 191 h et 240 h – Composition moyenne du gel prélevé en surface des colis de concentrats cimentés – Concentrations exprimées en mmol/kg<sub>gel</sub> – Pourcentages massiques

(dernière colonne du Tableau II.10).

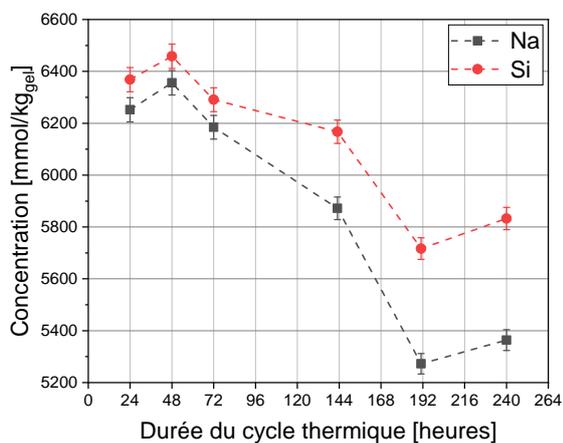
L'évolution au cours du cycle thermique des concentrations en sodium et en silicium du gel est donnée en Figure II.17a page suivante. La tendance décroissante observée pour ces deux concentrations est majoritairement attribuée au caractère hygroscopique du gel, et donc à sa reprise en eau durant son exposition à l'atmosphère humide imposée pendant le cycle thermique : les valeurs de teneur en eau déterminées par ATG montrent en effet une tendance croissante. Ces valeurs, bien que comparables entre-elles, sont à considérer avec prudence de manière absolue car elles sont sous-estimées pour les raisons suivantes :

- la durée de séchage limitée à 6 heures ne permet pas d'atteindre l'équilibre massique (le gel n'est pas parfaitement sec) : les thermogrammes sont donc ajustés au moyen d'un modèle d'exponentielle à trois composantes pour estimer la masse d'échantillon parfaitement sec ;
- la température de 105 °C ne permet pas d'éliminer toute l'eau de l'échantillon (voir partie III.3.1.1 page 143).

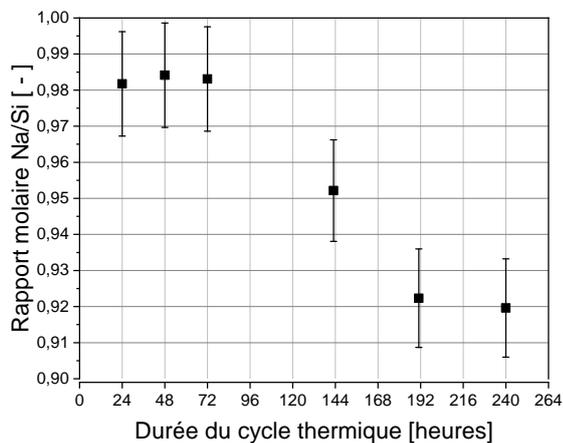
Le rapport molaire Na/Si du gel diminue au cours du cycle thermique (Figure II.17b), ce qui peut trouver son origine dans :

- l'augmentation de la concentration en silicium du gel par dissolution des granulats siliceux ;
- la diminution de la teneur en sodium, qui pourrait se trouver incorporé dans certains hydrates cimentaires de type C–N–S–H [159, 160] ou phase U (phase AFm analogue du monosulfoaluminate de calcium qui incorpore du sodium et du calcium) [161].

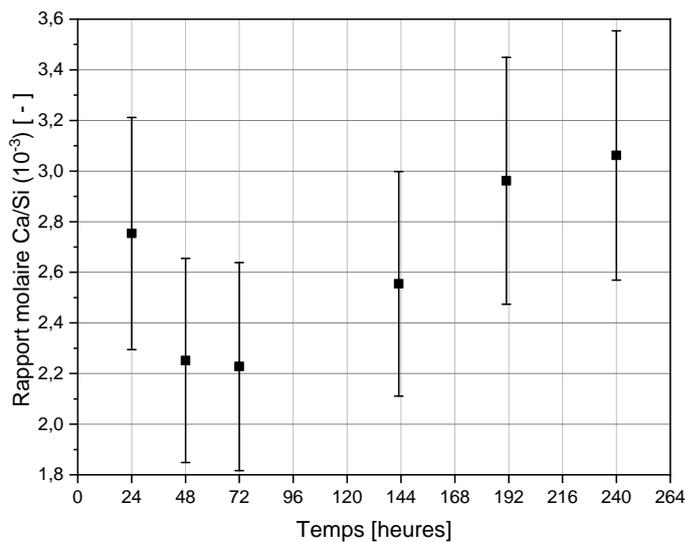
L'évolution du rapport molaire Ca/Si du gel exsudé est donnée en Figure II.17c. Les incertitudes associées à la quantification d'espèces aussi peu concentrées étant très importantes, il est difficile de conclure quant à l'évolution de ce rapport au cours du cycle thermique. Toutefois, cette teneur en calcium ne semble pas augmenter significativement au cours du cycle thermique. Il en est de même pour les autres espèces mineures qui composent le gel.



(a) Évolution des concentrations molaires en Na et Si



(b) Évolution du rapport molaire Na/Si



(c) Évolution du rapport molaire Ca/Si

FIGURE II.17 – Évolution de la composition du gel prélevé en surface de l'éprouvette de béton BC2 de 110 × 110 mm, après le début du cycle thermique

### II.2.2.2 Comportement rhéologique du gel après 8 mois

Un échantillon des gels présents en surface des éprouvettes de béton est prélevé 8 mois après le début du cycle thermique.

Ces gels possèdent des propriétés rhéologiques différentes selon la géométrie de l'éprouvette sur laquelle ils ont été prélevés (voir Figure II.18).

En effet, les gels prélevés sur les éprouvettes  $110 \times 50$  mm et  $110 \times 220$  mm (Figures II.18a et II.18c, respectivement) montrent un comportement viscoélastique, alors celui du gel prélevé en surface de l'éprouvette  $110 \times 110$  mm (Figure II.18b) présente un comportement purement visqueux.

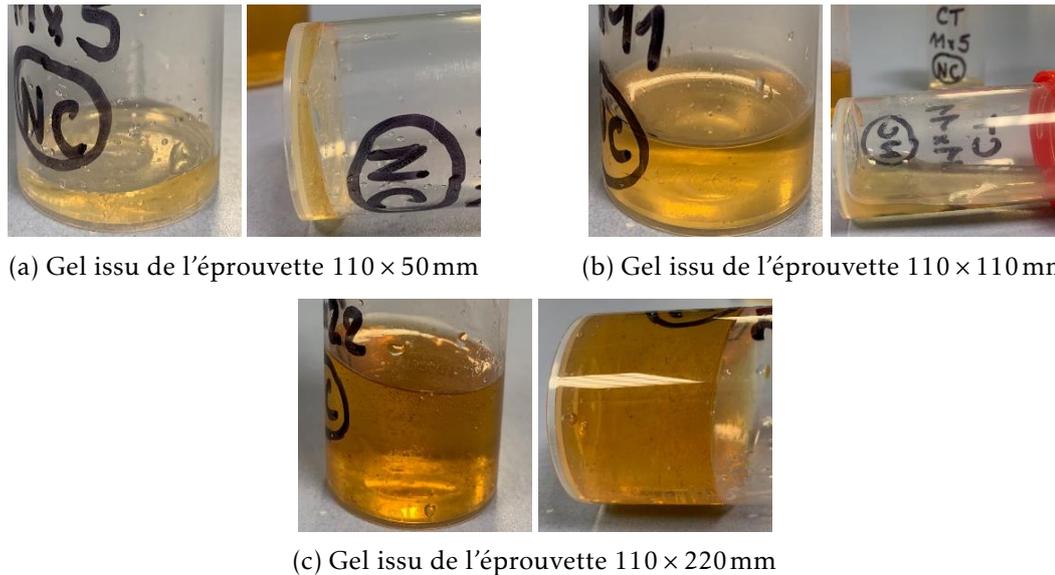
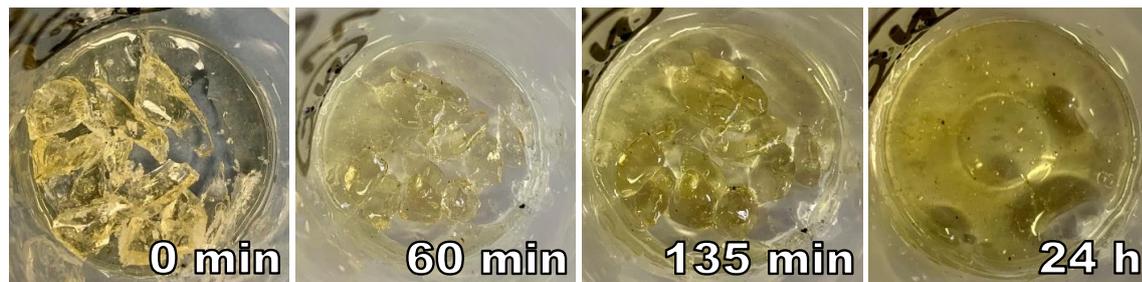


FIGURE II.18 – Gels récupérés après 8 mois sur les éprouvettes soumises au cycle thermique de 7 jours. Pour chaque figure, à gauche le gel est au repos, à droite le tube est placé à l'horizontale.

Après rupture mécanique ( $t = 0$  min des Figures II.19a et II.19b page suivante), les gels issus des éprouvettes  $110 \times 50$  mm et  $110 \times 220$  mm présentent la capacité de s'écouler sous leur propre poids et de revenir à leur état initial.

Une différence de durée de retour à l'état d'équilibre est observée, le gel issu de l'éprouvette  $110 \times 50$  mm nécessitant une durée d'environ 24 heures pour retourner à l'état d'équilibre contre 60 minutes environ pour le gel issu de l'éprouvette  $110 \times 220$  mm.



(a) Gel issu de l'éprouvette 110 × 50 mm



(b) Gel issu de l'éprouvette 110 × 220 mm

FIGURE II.19 – Gels récupérés après 8 mois sur les éprouvettes soumises au cycle thermique de 7 jours. Pour chaque figure, la rupture mécanique du gel est réalisée à  $t = 0$  min puis le gel est laissé au repos.

### II.2.2.3 Composition du gel à 8 mois

La différence de comportement rhéologique des gels observée suggérant des singularités dans leurs compositions, celles-ci sont alors déterminées par ICP-AES et séchage à 105 °C selon les mêmes protocoles que précédemment. Les compositions chimiques et teneurs en eau obtenues sont détaillées dans le Tableau II.11 page ci-contre.

Après 8 mois, le gel est majoritairement constitué de silicium et de sodium et contient une faible teneur en autres espèces, notamment en calcium. Il possède donc une composition similaire à celle déterminée au jeune âge pour le gel prélevé sur l'éprouvette 110 × 110 mm.

Le comportement très élastique du gel prélevé après 8 mois sur l'éprouvette 110 × 50 mm peut être attribué à sa teneur en eau et à son rapport Na/Si les plus faibles accompagnés de teneurs en bore (élément généralement formateur de réseau) et en calcium les plus élevées parmi les trois échantillons. Le comportement purement visqueux du gel issu de l'éprouvette 110 × 110 mm, bien qu'il possède une teneur en eau intermédiaire, semble imputable à son rapport Na/Si plus élevé et à des teneurs en bore et calcium faibles. Le gel issu de l'éprouvette 110 × 220 mm montre un comportement intermédiaire qui ne peut être corrélé de façon évidente à sa composition.

Il est toutefois possible de remarquer une diminution significative des concentrations entre le gel prélevé sur l'éprouvette 110 × 110 mm à 240 h (Tableau II.10 page 73) et le prélèvement réalisé sur cette même éprouvette après 8 mois. Cette diminution est à nouveau attribuée au comportement hygroscopique du gel, qui a été exposé durant cette période à une atmosphère humide d'environ 90 %HR.

Élément	Géométrie de l'éprouvette dont le gel est issu		
	110 × 50 mm	110 × 110 mm	110 × 220 mm
Al	18 ± 4	16 ± 4	16 ± 4
B	113 ± 14	63 ± 10	73 ± 11
Ca	9 ± 2	4 ± 2	1 ± 2
Fe	2 ± 1	2 ± 1	1 ± 1
K	80 ± 7	88 ± 8	84 ± 8
Na	4178 ± 32	4366 ± 33	3999 ± 31
P	2 ± 2	2 ± 2	2 ± 2
S	62 ± 7	53 ± 6	65 ± 7
Si	4848 ± 36	4490 ± 33	4105 ± 31
Na/Si	0,86	0,97	0,97
%H <sub>2</sub> O	~45,4	~50,5	~53,7

TABLEAU II.11 – Composition des gels prélevés à 8 mois sur les éprouvettes soumises au cycle thermique – Concentrations exprimées en mmol/kg<sub>gel</sub> – Pourcentages massiques

### II.2.3 Étude du béton à l'échelle microscopique

Le béton BC2 ayant été soumis au cycle thermique de 7 jours est étudié à l'échelle microscopique grâce à des observations par microscopie optique en lumière transmise ainsi que par MEB avec couplage EDX. Ces observations sont réalisées aux échéances de 28 jours, 6, 12 et 24 mois.

Il est à noter que les éprouvettes cubiques 100 × 100 × 100 mm ayant servi à réaliser ces observations ont été conservées à 38 °C et 100 %HR suite à l'application du cycle thermique. Les cinétiques de réaction peuvent donc être accélérées par rapport au cas des éprouvettes cylindriques étudiées précédemment dans les parties II.2.1 et II.2.2.

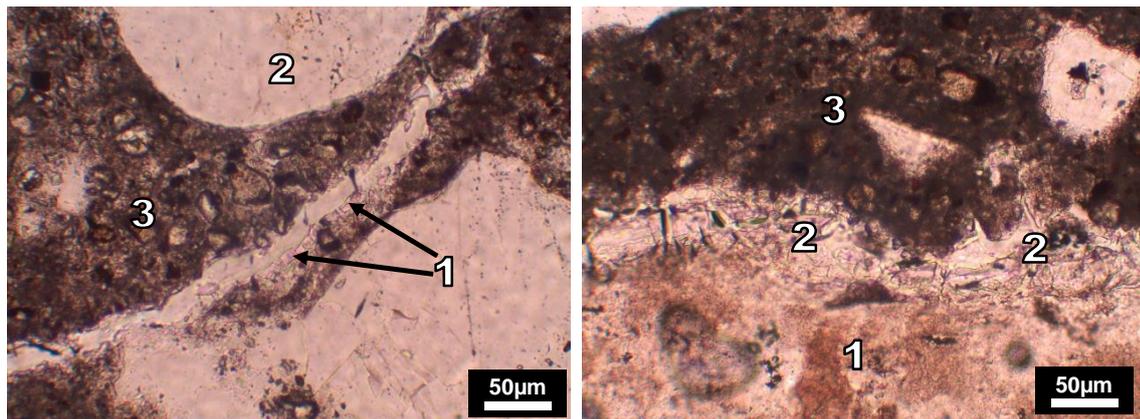
#### II.2.3.1 Caractérisation de la microstructure

##### Échéance 28 jours

Après 28 jours, la matrice cimentaire à proximité des grains de silex présente en microscopie optique des fissures remplies de gel d'alcali-réaction (Figure II.20a page suivante).

Les interfaces entre les granulats – principalement le silex – et la matrice cimentaire présentent régulièrement des fissures comblées par des produits néoformés sous la forme d'un gel (Figure II.20b).

La porosité et les bulles d'air de la matrice peuvent également être en partie ou en totalité remplies de gel d'alcali-réaction.



(a) Détail d'une interface silex-matrice cimentaire – (1) Gel d'alcali-réaction dans une fissure, (2) Silex, (3) Matrice cimentaire

(b) Détail d'une interface silex-matrice cimentaire – (1) Silex, (2) Fissure remplie de gel, (3) Matrice cimentaire

FIGURE II.20 – Observation par microscopie optique en LPNA transmise d'une lame mince du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 28 jours

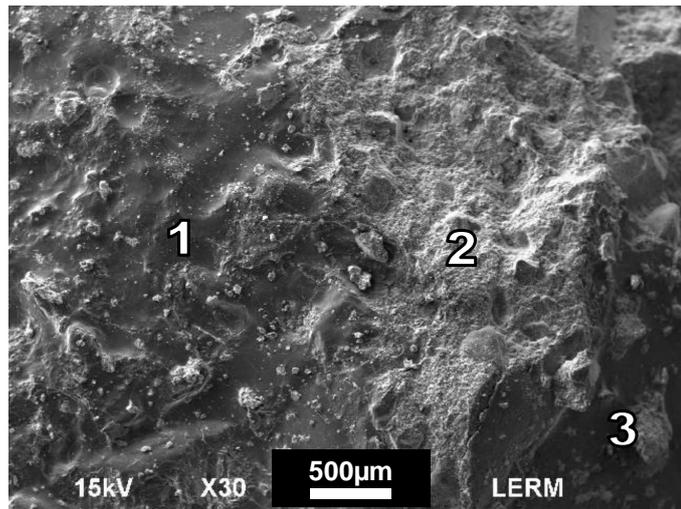
Les observations par MEB-EDX montrent que la formulation BC2 présente une microstructure relativement poreuse et une faible cohésion générale, se traduisant par des faciès de rupture essentiellement intergranulaires et par la présence d'empreintes de granulats dans la matrice. La matrice cimentaire est constituée de C-S-H plus ou moins riches en sodium, d'aspect microporeux à fibreux, associés à quelques fines plaquettes de portlandite. Dans certaines zones, les hydrates semblent partiellement imprégnés par du gel d'alcali-réaction.

La réaction alcali-silice est donc observée, avec de nombreuses surfaces (matrice, granulats et empreintes de granulats) recouvertes par un gel (Figure II.21a page suivante).

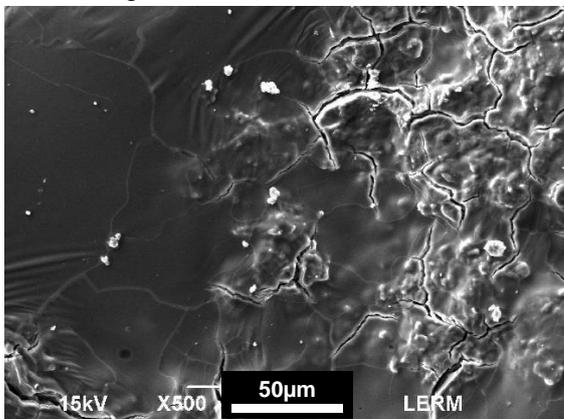
Dans l'ensemble, le gel est d'aspect lisse ou granuleux, amorphe, relativement craquelé et est majoritairement de nature silico-sodique avec quelques traces de calcium et de potassium. Différents faciès sont notés :

- dans certaines zones, le gel forme un dépôt homogène, lisse et compact et possède une composition majoritairement silico-sodique ;
- dans d'autres zones, le gel présente une surface plus granuleuse et une composition plus calcique (Figure II.21b) ;
- certains gels silico-sodiques présentent des zones s'organisant sous forme de liserés (Figure II.21c) ;
- plus rarement dans la matrice du béton, de petits amas de gel amorphe, lisse et craquelé de composition silico-calco-sodique sont observés.

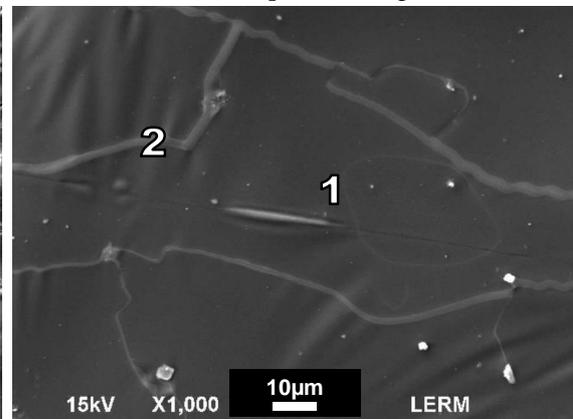
Les spectres EDX des pointés 1 et 2 du cliché de la Figure II.21c, sont donnés en Figure II.22. Ceux-ci montrent que le gel est essentiellement composé de sodium et de silicium et incorpore en moindre mesure du potassium et du calcium, ce qui avait également été noté pour le gel prélevé en surface du béton.



(a) Aspect général du béton, dont la surface est recouverte de gel – (1) Gel recouvrant la matrice et les granulats, (2) Matrice cimentaire, (3) Gel recouvrant une empreinte de granulat

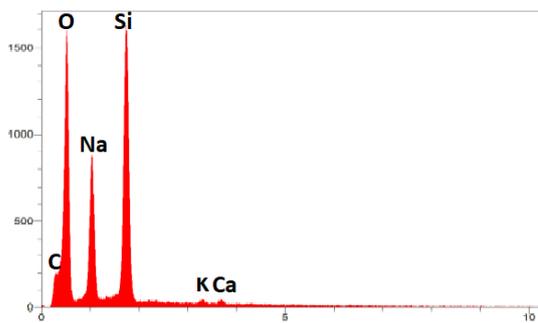


(b) Détail du gel d'alcali-réaction

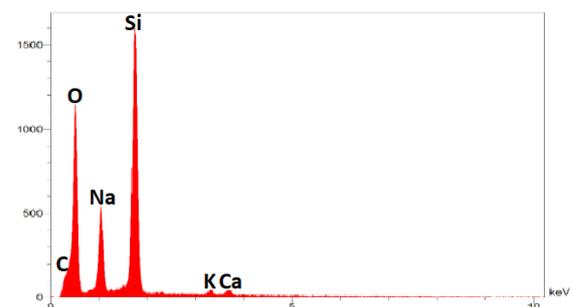


(c) Détail du gel – (1) Surface lisse, (2) Liseré contenant moins de sodium

FIGURE II.21 – Observation par MEB d'une fracture du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 28 jours (électrons secondaires)



(a) Pointé 1 – Gel lisse



(b) Pointé 2 – Liseré de gel

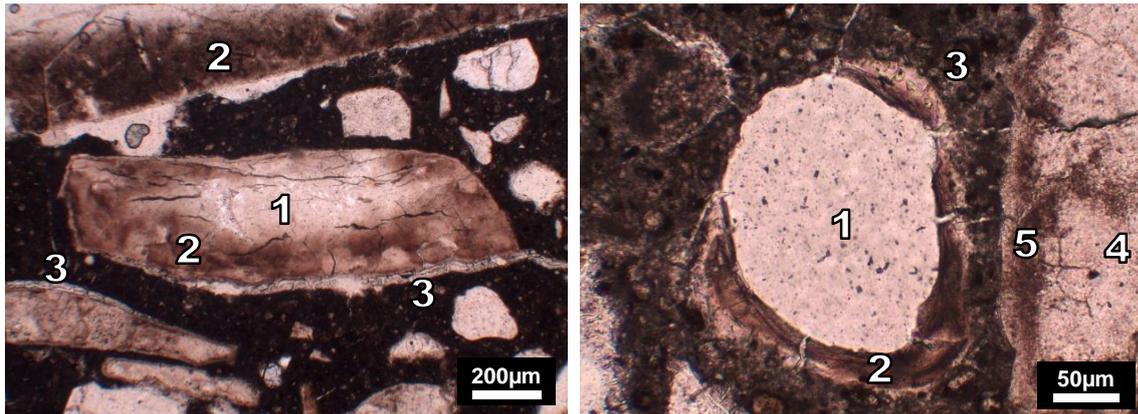
FIGURE II.22 – Analyse EDX qualitative du gel dans le béton BC2 soumis au cycle thermique, après 28 jours – Pointés issus du cliché de la figure II.21c

### Échéance 6 mois

Les observations par microscopie optique révèlent qu'après 6 mois, certains grains de silex présentent des bordures ayant des signes de réactivité (auréole réactionnelle) et de la microfissuration interne essentiellement localisée sur ces auréoles (Figure II.23a). Les interfaces granulats-matrice cimentaire présentent des fissures remplies de gel.

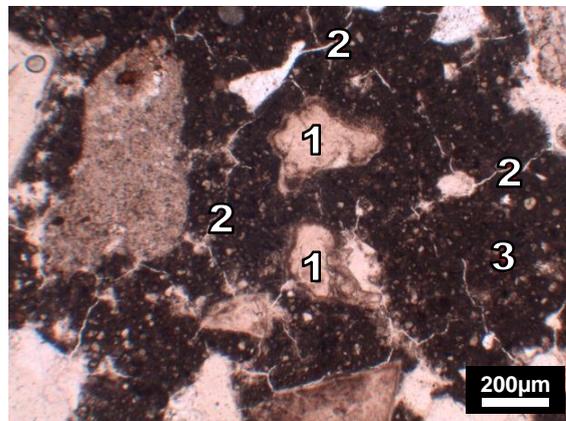
La porosité de la matrice cimentaire est également imprégnée de gel et les bulles d'air sont partiellement ou totalement remplies de gel (Figure II.23b).

De manière plus globale, la matrice cimentaire présente un faïençage généralisé, avec des microfissures qui créent un réseau reliant les granulats constitutifs du béton (Figure II.23c).



(a) Détail d'un grain de silex – (1) Silex sain, (2) Auréole réactionnelle présentant des microfissures, (3) Fissures contenant du gel d'alcali-réaction

(b) Détail d'une porosité – (1) Porosité partiellement remplie de gel, (2) Gel d'alcali-réaction, (3) Matrice cimentaire, (4) Silex, (5) Auréole réactionnelle



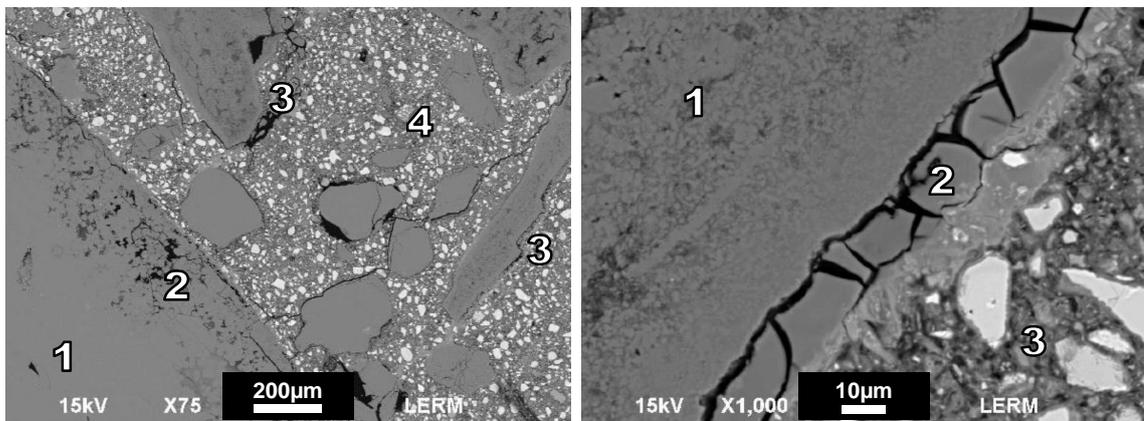
(c) Aspect général de la matrice cimentaire – (1) Silex en cours d'altération, (2) Réseau de microfissures, (3) Matrice cimentaire saine

FIGURE II.23 – Observation par microscopie optique en LPNA transmise d'une lame mince du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 6 mois

Les observations par MEB avec couplage EDX montrent que la matrice cimentaire est constituée de C-S-H plus ou moins riches en sodium, d'aspect granuleux à microporeux. Elle présente de la microfissuration intergranulaire et une faible cohésion avec les granulats (Figure II.24a page suivante).

En outre, les granulats siliceux montrent des microfissures intragranulaires, accompa-

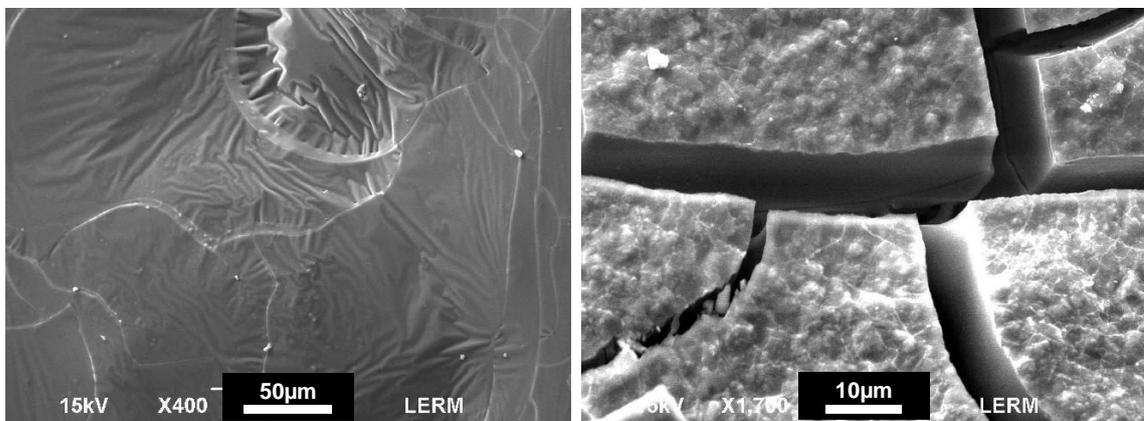
gnées d'une auréole réactionnelle se traduisant par une structure microporeuse enrichie en sodium. Du gel d'alcali-réaction est également présent à l'interface granulat-matrice cimentaire de certains granulats (Figure II.24b).



(a) Aspect général de la microstructure du béton – (1) Siliceux, (2) Auréole microporeuse enrichie en sodium, (3) Fissure remplie de gel, (4) Matrice cimentaire  
(b) Agrandissement de la zone (3) à droite de la figure II.24a – (1) Granulat siliceux, (2) Gel d'alcali-réaction, (3) Matrice cimentaire

FIGURE II.24 – Observation par MEB d'une section polie du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 6 mois (électrons rétrodiffusés)

Le béton BC2 est donc affecté par une réaction alcali-silice assez largement développée, avec la présence d'un gel recouvrant de nombreuses surfaces et qui se présente toujours sous les différents faciès observés à 28 jours (Figure II.25).



(a) Détail d'un gel lisse

(b) Détail d'un gel granuleux à teneur plus élevée en calcium que le gel de la figure II.25a

FIGURE II.25 – Observation par MEB d'une fracture du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 6 mois (électrons secondaires)

### Échéance 12 mois

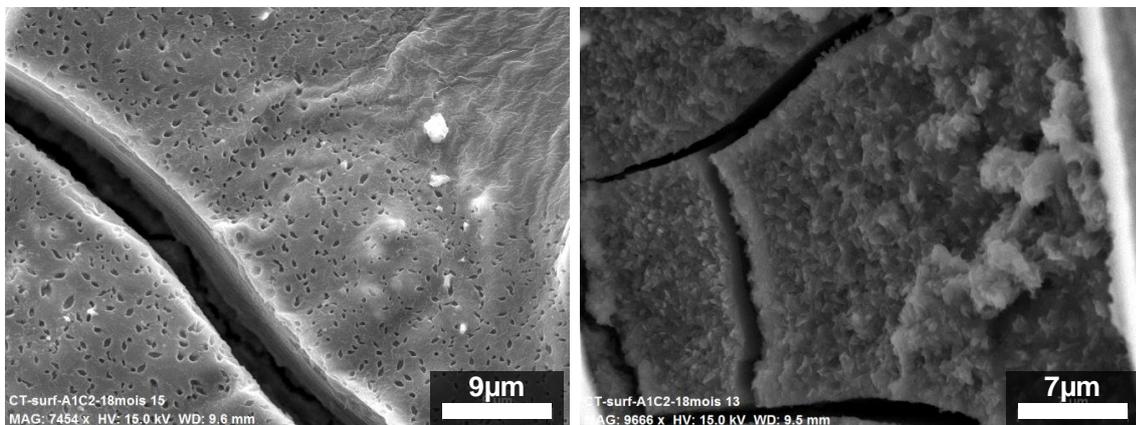
Après 12 mois de cure à 38 °C et 100 %HR, le béton BC2 présente une microstructure similaire à celle observée à 6 mois. L'avancement de la réaction alcali-silice semble avoir progressé, avec des zones de dégradation des granulats qui s'étendent de plus en plus vers

leur cœur et la quantité de gel au sein du béton qui continue d'augmenter (les bulles d'air apparaissent de plus en plus remplies).

### Échéance 18 mois

Il est à noter que l'éprouvette de béton BC2 caractérisée à 18 mois a été conservée à 20 °C et ~90 %HR après l'application du cycle thermique de 7 jours. L'avancement de la réaction alcali-silice peut donc être diminué par rapport aux observations réalisées aux autres échéances sur des éprouvettes conservées à 38 °C.

Les observations au MEB réalisées en électrons secondaires sur des fractures sont données en Figure II.26. La présence généralisée de gel est observée au sein du béton et recouvre la majeure partie de ses constituants. Le gel présente une morphologie globalement lisse qui suggère une structure amorphe (Figure II.26a). De manière analogue à précédemment, du gel présentant une surface plus granuleuse est ponctuellement observé (Figure II.26b), traduisant une cristallinité plus élevée.



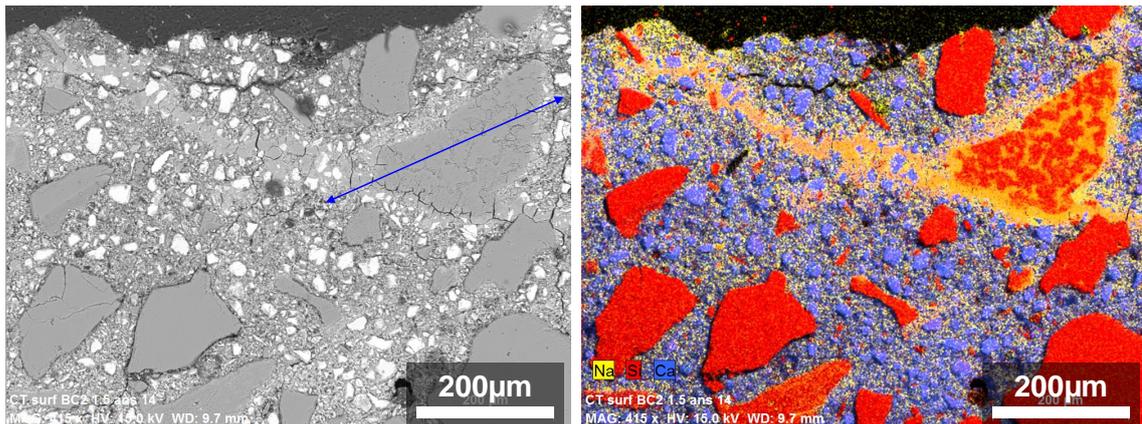
(a) Détail d'un gel lisse

(b) Détail d'un gel plus structuré

FIGURE II.26 – Observation par MEB d'une fracture du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 18 mois (électrons secondaires)

L'observation de sections polies en électrons rétrodiffusés avec un couplage EDX permet de réaliser des cartographies élémentaires qui mettent en évidence la dégradation des granulats par les alcalins au cours de la réaction alcali-silice. Le cliché, présenté en Figure II.27a page suivante, montre en effet la présence de veines en périphérie de certains granulats qui progressent au travers de la matrice cimentaire. Quelques microfissures sont également observées au sein de cette dernière. La cartographie élémentaire donnée en Figure II.27b montre que ces fissures sont remplies d'un gel dont la composition est majoritairement silico-sodique.

La cartographie élémentaire permet également de mettre en évidence que certains grains de silice sont attaqués préférentiellement par les alcalins, indépendamment de leur taille, ce qui peut être imputé au fait que le granulat silice employé pour la confection des bétons est un matériau naturel très hétérogène et que certains grains sont plus réactifs que d'autres. Des clichés similaires sont présentés en annexe A.2.1 page 240.



(a) Cliché d'une section polie

(b) Cartographie élémentaire EDX  
(Si : rouge, Na : jaune, Ca : bleu)

FIGURE II.27 – Observation par MEB avec couplage EDX d'une section polie du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 18 mois (électrons rétrodiffusés)

Les granulats dont sont issues ces fissures montrent en électrons rétrodiffusés la présence de zones sombres en leur sein (moins denses que le reste du granulat). Ces zones sont fortement enrichies en sodium, mettant en évidence que les alcalins pénètrent au sein des granulats durant la réaction alcali-silice et les attaquent à cœur. La répartition des alcalins au sein du granulat n'est toutefois pas uniforme, indiquant que certaines zones du granulat sont attaquées préférentiellement. Ces zones de réactivité accrue sont supposées être les parties les moins bien cristallisées des grains de silice.

La réalisation d'un profil de composition au travers du granulat présentant des signes d'attaque (le long de la flèche bleue de la Figure II.27a) permet de mettre en évidence cet enrichissement simultané en alcalins en périphérie et au cœur du granulat (voir Figure II.28 page suivante). Les analyses quantitatives par spectrométrie EDX ont été réalisées en utilisant une bibliothèque de témoins établie à partir d'étalons minéraux de composition connue.

Le gel formé possède une composition qui varie selon sa localisation. Sa teneur en calcium semble plus importante lorsque le gel est présent dans la matrice plutôt que dans un granulat, ce qui pourrait témoigner d'un enrichissement en calcium du gel en contact avec la matrice, par réaction avec les phases cimentaires. Il est à noter toutefois que le volume de matière sondé lors de l'analyse EDX est de quelques  $\mu\text{m}^3$ , il n'est donc pas exclu que le résultat soit légèrement biaisé par la contribution de la matrice située sous le gel.

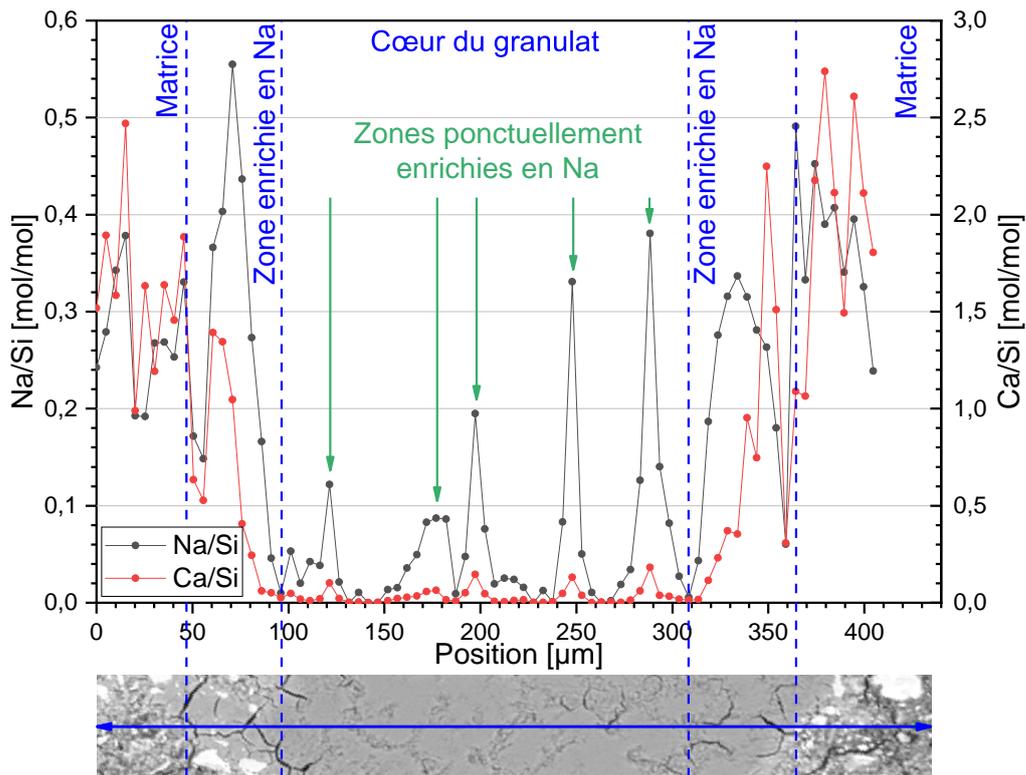


FIGURE II.28 – Profil de composition réalisé par analyse EDX au travers du granulat altéré de la Figure II.27

### Échéance 24 mois

À 24 mois, le béton présente un état de dégradation très similaire à celui observé à 18 mois, avec une attaque des grains de silex qui semble se poursuivre aussi bien à cœur qu'à l'interface granulat-matrice. La présence de gel est généralisée et celui-ci possède une composition qui semble varier significativement selon sa localisation. La disparité des compositions de gel ainsi que leur évolution sera donc investiguée de manière plus approfondie, en étudiant quantitativement les gels formés au sein d'éprouvettes de béton âgées de 24 heures et de 18 mois.

#### II.2.3.2 Composition du gel au sein du béton

##### À 24 heures

La présence de gel étant observée en surface des éprouvettes après seulement quelques heures de cycle thermique, une éprouvette de béton BC2 est soumise au cycle thermique durant 24 heures. Le cycle est alors arrêté, l'éprouvette est fracturée et les fragments résultants sont mis en contact avec de l'isopropanol afin d'arrêter l'hydratation des phases cimentaires par déplacement de solvant. Des fractures ainsi que des sections polies sont préparées et métallisées au carbone.

Le béton BC2 soumis au cycle thermique durant 24 heures présente bien des signes d'alcali-réaction avec des fissures et du gel présents en son sein (Figure II.29 page suivante). Les granulats présentent des bordures réactionnelles, avec des zones enrichies en sodium en leur périphérie.

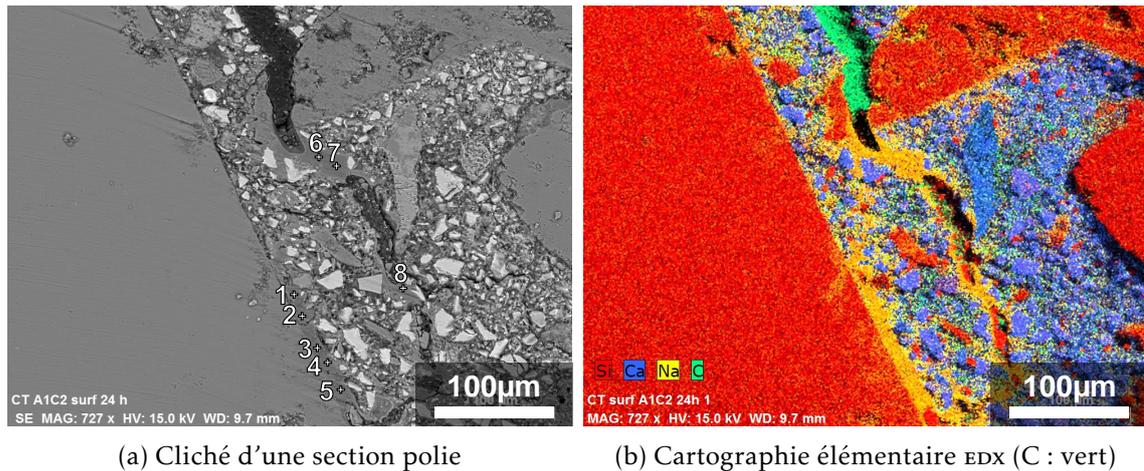


FIGURE II.29 – Observation par MEB avec couplage EDX d'une section polie du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 24 heures (électrons rétrodiffusés)

Il est à noter que les veines observées dans cet échantillon sont majoritairement vides et ne présentent que quelques traces de gel silico-alcalin en leur sein. La présence de carbone au sein de ces fissures, qui témoigne de la présence de résine époxy, suggère que celles-ci étaient présentes avant le polissage et l'enrobage de l'échantillon. La présence ponctuelle de gel en leur sein suggère qu'elles ont été formées par la réaction alcali-silice et que le gel en a été extrait a posteriori (durant la mise sous vide lors de l'imprégnation ou pendant le polissage).

La réalisation d'analyses quantitatives par spectrométrie EDX dans trois zones de gel montrent qu'il s'agit d'un produit silico-alcalin ne contenant que peu de calcium (voir Tableau II.12). Il est à noter que les incertitudes présentées ici – et dans les autres tableaux de ce chapitre qui présentent des compositions issues d'analyses quantitatives par spectrométrie EDX – sont calculées par la détermination d'intervalles de confiance à 95 %.

Pointé	Bordure de granulat		Pointé	Début de veine		Pointé	Fin de veine	
	Na/Si	Ca/Si		Na/Si	Ca/Si		Na/Si	Ca/Si
1	0,453	0,020	6	0,412	0,020	8	0,418	0,022
2	0,479	0,021	7	0,465	0,028			
3	0,498	0,020						
4	0,446	0,019						
5	0,416	0,016						
Moyenne	0,458	0,019		0,438	0,024			
Écart-type	0,031	0,002		0,038	0,006			
Incertitude	0,039	0,002		0,337	0,050			

TABLEAU II.12 – Analyse EDX quantitative pour les pointés représentés en Figure II.29a – Rapports molaires

La composition du gel varie localement, bien que les pointés soient réalisés au sein d'un même amas de gel. Cette observation est également valable de manière plus générale dans l'échantillon.

Les rapports Na/Si et Ca/Si du gel au sein du béton (déterminés par spectrométrie EDX)

montrent toutefois des écarts significatifs avec le gel récupéré en surface de l'éprouvette, qui présente des rapports Na/Si et Ca/Si de  $1,05 \pm 0,02$  et  $0,005 \pm 0,001$ , respectivement (déterminés par ICP-AES). Ces écarts peuvent trouver leur origine dans :

- la lixiviation du sodium par l'isopropanol utilisé durant l'étape de polissage de la préparation de la section polie, étant donné que le gel récupéré en surface de l'éprouvette voit son rapport Na/Si diminuer jusqu'à  $0,95 \pm 0,01$  après 24 heures de mise en contact avec de l'isopropanol ;
- l'exsudation préférentielle du gel qui possède des rapports Na/Si élevé et Ca/Si faible (viscosité plus faible) ;
- la sublimation du sodium sous l'effet du faisceau incident. Des précautions ont toutefois été mises en œuvre pour la limiter, la diminution du rapport Na/Si du gel n'étant observée que pour des spectres acquis avec un nombre de coups supérieur à 100 000. Les spectres sont donc acquis avec ce nombre de coups ;
- la surestimation du rapport Ca/Si du gel au sein du béton, suite à la prise en compte du calcium provenant de la matrice cimentaire.

### À 18 mois

Des analyses EDX quantitatives sont réalisées dans la veine de gel de la matrice cimentaire du béton BC2 soumis au cycle thermique âgé de 18 mois (Figure II.27 page 83). Les résultats, donnés en Tableau II.13 montrent que le gel au sein du béton possède une composition significativement différente de celle déterminée à 24 heures.

En effet, bien que les rapports Na/Si déterminés pour chaque pointé soient dispersés, une valeur moyenne de  $0,18 \pm 0,05$  est calculée, indiquant une teneur en sodium des gels plus faible qu'à 24 heures (cette tendance a été vérifiée dans d'autres zones de l'échantillon).

De manière analogue, un rapport Ca/Si moyen de  $0,6 \pm 0,2$  est déterminé. Bien qu'il soit probablement surestimé par la présence de matrice cimentaire sous-jacente, celui-ci semble avoir considérablement augmenté par rapport à l'éprouvette âgée de 24 heures.

Le gel semble donc s'enrichir en calcium au détriment du sodium au cours temps, ce qui est cohérent les mécanismes réactionnels évoquant la substitution des alcalins par le calcium dans les produits d'alcali-réaction.

Pointé	Na/Si	Ca/Si	Pointé	Na/Si	Ca/Si
1	0,196	0,730	8	0,135	0,579
2	0,193	1,062	9	0,147	0,714
3	0,241	0,577	10	0,200	0,410
4	0,361	0,777	11	0,199	0,477
5	0,143	0,635	12	0,178	0,706
6	0,141	0,709	13	0,192	0,447
7	0,047	0,103			
Moyenne				0,183	0,61
Écart-type				0,072	0,23
Incertitude				0,043	0,14

TABLEAU II.13 – Analyse EDX quantitative du gel présent dans la veine de gel de la Figure II.27 – Rapports molaires

### II.2.4 Récapitulatif

Les éprouvettes de béton BC2 représentatives des colis de déchets réels (en termes de composition et d'historique thermique) montrent l'exsudation d'un volume de gel conséquent, qui semble se produire entre 4 h 20 min et 22 h 30 min, soit pendant ou peu après l'élévation de température à 90 °C. Après cette élévation de température, le volume de gel observé en surface des éprouvettes augmente de manière plus modérée, mettant en évidence l'importance de la température sur le déroulement de la réaction alcali-silice et le volume de gel exsudé.

Les gels exsudés en surface des éprouvettes présentent une composition hétérogène majoritairement silico-alcaline et ne contiennent que très peu de calcium, à l'instar des gels observés sur les colis de déchets réels. Leur composition ne varie que très peu au cours du temps (pendant ou après le cycle thermique), à l'exception du rapport Na/Si qui montre une tendance décroissante au jeune âge et de la teneur en eau qui augmente. Ce dernier point est attribué à la reprise en eau des gels exposés à une atmosphère humide. Les gels exsudés possèdent également des propriétés rhéologiques pouvant vraisemblablement varier sous l'influence de leur teneur en eau.

Les observations microscopiques montrent qu'à 28 jours, le béton présente une microstructure poreuse et une faible cohésion générale. Il est affecté par la réaction alcali-silice, avec la présence de fissures et de bulles d'air remplies de gel dans la matrice cimentaire et du gel qui imprègne les constituants du béton. À 6 mois, les auréoles réactionnelles des granulats silex sont observables, accompagnées de la présence de fissures intergranulaires et d'un faïençage de la matrice cimentaire. Le gel peut également posséder localement une composition variable, ce qui en modifie l'aspect (lisse ou granuleux). À 18 mois, la majorité des constituants du béton est recouverte de gel qui présente les mêmes aspects qu'à 6 mois, et les granulats sont attaqués plus en profondeur avec des zones d'enrichissement en alcalins en leur sein.

Une différence de composition notable est observée entre les gels récupérés en surface des éprouvettes et ceux formés au sein du béton. En effet, les gels exsudés présentent des rapports Na/Si plus élevés et Ca/Si plus faibles qu'au sein du béton, ce qui peut être attribué à leur exsudation préférentielle résultant de leur plus faible viscosité.

Le gel formé au sein du béton possède une composition très hétérogène selon sa localisation (matrice cimentaire ou granulat), voire même au sein d'un même amas de gel. Lorsqu'il est en contact avec la matrice cimentaire, il semble s'enrichir en calcium au cours du temps, au détriment du sodium.

#### En résumé...

Les essais réalisés au laboratoire sur des éprouvettes de béton permettent d'obtenir des gels d'alcali-réaction de composition analogue à celle des gels observés en surface des colis réels.

Durant le cycle thermique, la majorité du gel est exsudée suite à l'élévation de température à 90 °C.

Une différence de composition est observée entre le gel exsudé en surface du béton et le gel au sein du matériau, avec du gel en surface plus chargé en alcalins et moins chargé en calcium.

Le gel au sein du béton possède une composition variable et il semble s'enrichir en calcium lorsqu'il est en contact avec la matrice cimentaire.

## II.3 Influence de l'historique thermique

Les essais précédents ont montré que la température possède un rôle prépondérant sur l'exsudation du gel des éprouvettes. En effet, une production massive de gel a été observée pour le béton BC2 suite à l'élévation de température à 90 °C durant le cycle thermique. Cette section a pour objectif d'étudier l'influence du cycle thermique sur l'exsudation de gel. À cette fin, des essais sont menés avec des éprouvettes de béton de même formulation conservées dans des conditions de température ambiante après le gâchage, afin de déterminer :

- si l'exsudation du gel est également observée dans ce cas ;
- dans quelle mesure la température impacte les cinétiques de la réaction alcali-silice sur ce béton.

### II.3.1 Suivi macroscopique d'éprouvettes de béton

Trois éprouvettes cylindriques (110 × 50 mm, 110 × 110 mm et 110 × 220 mm) de béton BC2 sont mises en œuvre selon le même protocole que pour les éprouvettes de béton étudiées en section II.2 page 68.

Le concentrat est également préchauffé à 60 °C puis cimenté à chaud, bien que les éprouvettes soient conservées ultérieurement à 20 °C et ~90 %HR, afin que les conditions de formation des hydrates cimentaires (donc la microstructure finale du matériau) ne soient impactées que par la différence de température liée à l'absence de cycle thermique.

#### II.3.1.1 Après gâchée

Après gâchée du béton et moulage des éprouvettes, celles-ci présentent un état de surface avec quelques irrégularités liées à la présence de gravillons (voir Figure II.30).



FIGURE II.30 – Éprouvettes 110 × 50 mm, 110 × 110 mm et 110 × 220 mm après gâchée et avant conservation à 20 °C et environ 90 %HR

Les moules sont ensuite fermés puis les éprouvettes sont conservées en enceinte climatique à 20 °C et ~90 %HR. Elles sont ensuite suivies visuellement, aux mêmes échéances que les éprouvettes cylindriques soumises au cycle thermique.

### II.3.1.2 Échéance 22 h 30 min

À échéance de 22 h 30 min après la gâchée, les éprouvettes conservées à 20 °C et ~90 %HR ne montrent pas d'exsudation de gel en leur surface (voir Figure II.31). Des efflorescences blanchâtres y sont observées, dont l'aire augmente avec le volume de l'éprouvette. Ces efflorescences sont suspectées provenir de la forte teneur en sels (notamment alcalins) des concentrats simulés, qui recristallisent suite à la consommation d'eau par les réactions d'hydratation et éventuellement en raison d'une légère dessiccation des éprouvettes malgré les précautions prises pour maintenir une hygrométrie ambiante élevée.



(a) Éprouvette 110 × 50 mm      (b) Éprouvette 110 × 110 mm      (c) Éprouvette 110 × 220 mm

FIGURE II.31 – Éprouvettes de béton BC2 après 22 h 30 min de conservation à 20 °C

À cette même échéance, les éprouvettes de béton BC2 soumises au cycle thermique présentent une quantité de gel significative en leur surface, mettant en évidence l'influence de la température sur la cinétique de la réaction alcali-silice.

### II.3.1.3 Échéance 141 h 20 min

À cette échéance (environ 6 jours après la gâchée), les éprouvettes conservées à 20 °C et ~90 %HR ne présentent toujours pas de gel exsudé en leur surface (voir Figure II.32).



(a) Éprouvette 110 × 50 mm      (b) Éprouvette 110 × 110 mm      (c) Éprouvette 110 × 220 mm

FIGURE II.32 – Éprouvettes de béton BC2, après 141 h 20 min de conservation à 20 °C

L'apparition de traces d'un liquide incolore au détriment des efflorescences est observée en surface de ces éprouvettes. Ce liquide possède un pH d'environ 12 (mesure au papier pH) et sa composition n'a pu être déterminée au vu de son très faible volume. Il ne s'agit cependant pas de gel d'alcali-réaction, au vu de sa très faible viscosité. Il est suspecté que cette solution soit le résultat du comportement hygroscopique des efflorescences préalablement observées.

### II.3.1.4 Échéance 8 mois

Après 8 mois, les éprouvettes n'ayant pas subi le cycle thermique montrent la présence étendue d'efflorescences blanches en leur surface (Figure II.33), sur lesquelles des cristaux oranges sont formés (Figure II.33d). L'éprouvette 110 × 220 mm (Figure II.33c) présente également en son centre des cristaux incolores de morphologie aciculaire, dont certains atteignent une taille centimétrique. En outre, les différentes éprouvettes présentent des fissures en leur surface (Figure II.33e).

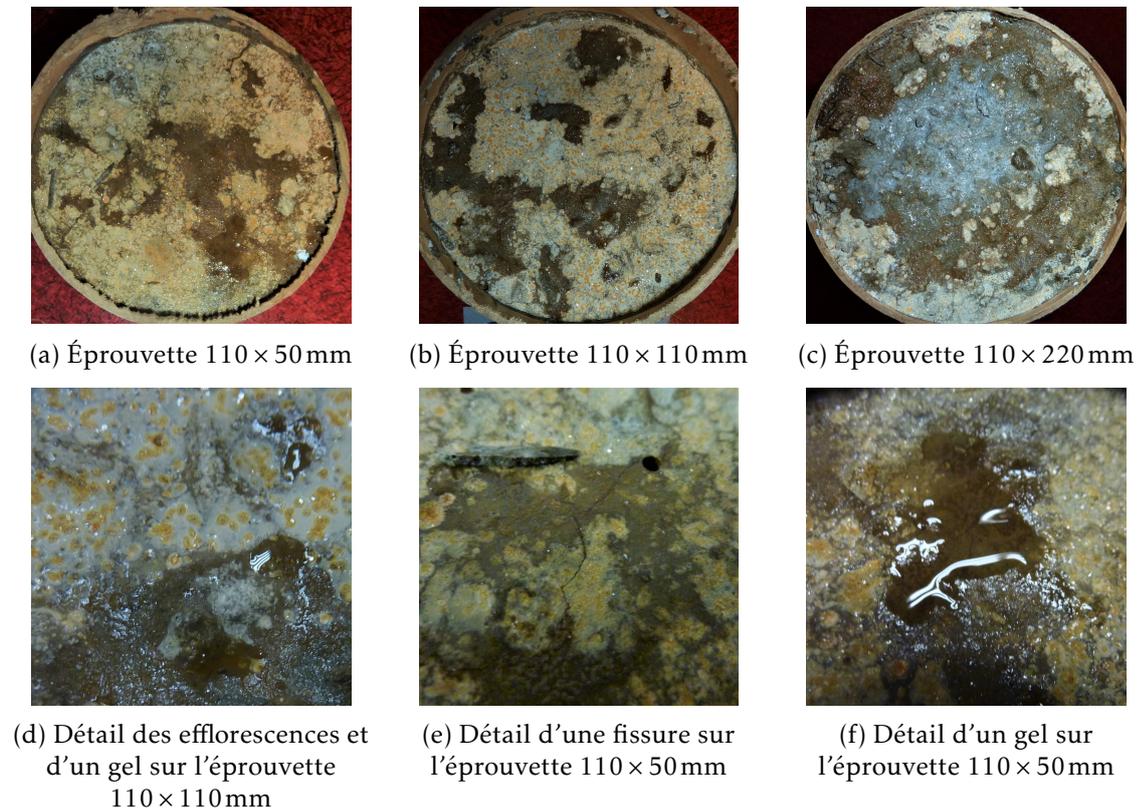


FIGURE II.33 – Éprouvettes de béton BC2, après 8 mois de conservation à 20 °C

La présence d'une faible quantité de gel d'alcali réaction est observée de manière généralisée sur ces éprouvettes, ce gel recouvrant la surface de la matrice cimentaire et les efflorescences. Des zones d'accumulation de gel sont notées à proximité des fissures sur l'éprouvette 110 × 50 mm (Figure II.33f) et en moindre mesure sur l'éprouvette 110 × 110 mm (Figure II.33d).

Dans des conditions de conservation à 20 °C, la présence de gel en surface des éprouvettes n'est observée qu'après plusieurs mois, contrairement aux éprouvettes soumises au cycle thermique qui ont montré une quantité plus importante de gel d'alcali-réaction en leur surface après seulement quelques heures. Cette observation montre que la température possède une influence considérable sur la cinétique de la réaction alcali-silice.

### II.3.2 Composition du gel exsudé

À 8 mois, un prélèvement du gel observé en surface de l'éprouvette 110 × 50 mm est réalisé dans le but d'en déterminer la composition. Celle-ci a été déterminée par

dissolution du gel dans de l'eau puis analyse élémentaire par ICP-AES, selon le protocole décrit en section III.1.3.2 page 133.

La composition du gel déterminée suite à ces essais est donnée en Tableau II.14.

Élément	Composition du gel issu de l'éprouvette	
	conservée à 20 °C [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	soumise au cycle thermique [mmol/kg <sub>gel</sub> ]
Al	28 ± 5	18 ± 4
B	34 ± 9	113 ± 14
Ca	17 ± 3	9 ± 2
Fe	3 ± 2	2 ± 1
K	132 ± 13	80 ± 7
Na	4690 ± 41	4178 ± 32
P	2 ± 2	2 ± 2
S	16 ± 4	62 ± 7
Si	5053 ± 43	4848 ± 36

TABLEAU II.14 – Composition des gels prélevés à 8 mois en surface des éprouvettes 110 × 50 mm conservée en conditions ambiantes (20 °C et ~90 %HR) et soumise au cycle thermique – Concentrations exprimées en mmol/kg<sub>gel</sub>

Le gel exsudé en surface des éprouvettes conservées à 20 °C possède une composition similaire au gel produit à partir des éprouvettes soumises au cycle thermique. En effet, il présente également une forte teneur en alcalins (rapport Na/Si de 0,93) dont la nature est essentiellement sodique (rapport K/Na de 0,03) et une très faible teneur en calcium (rapport Ca/Si de  $3 \times 10^{-3}$ ). Le cycle thermique semble donc uniquement posséder une influence sur la cinétique de la réaction alcali-silice, sans modifier la composition du gel exsudé.

### II.3.3 Formation du gel d'alcali-réaction et conséquences sur le béton

Les éprouvettes de béton conservées en conditions ambiantes (20 °C et ~90 %HR) présentent des exsudations de gel en leur surface après 8 mois. Cependant, le moment auquel le gel est exsudé n'étant pas directement représentatif du moment où il s'est formé au sein du béton, il est d'intérêt de comprendre si en l'absence du cycle thermique :

- la formation du gel d'alcali-réaction au sein du béton est retardée;
- le gel est formé au sein du béton au jeune âge du matériau, mais n'est pas exsudé.

Dans le but de confirmer une de ces hypothèses, les variations dimensionnelles et de fréquence de résonance d'éprouvettes de béton BC2 soumises ou non au cycle thermique sont suivies et des observations par MEB avec couplage EDX sont réalisées sur l'éprouvette n'ayant pas subi le cycle thermique.

Afin de prendre uniquement en compte les conséquences de la différence de température liée au cycle thermique sur la formation du gel et les propriétés du béton, les éprouvettes ne subissant pas le cycle thermique sont conservées à 38 °C et 100 %HR, 24 heures après gâchée.

Les suivis des variations dimensionnelles de ces bétons, donnés en Figure II.34 page suivante, indiquent que le béton mis en cure à 38 °C présente jusqu'à deux semaines une expansion inférieure au béton soumis au cycle thermique. À partir de 1 mois, la tendance

est inversée et le béton mis en cure à 38 °C présente une expansion plus élevée que celui soumis au cycle thermique.

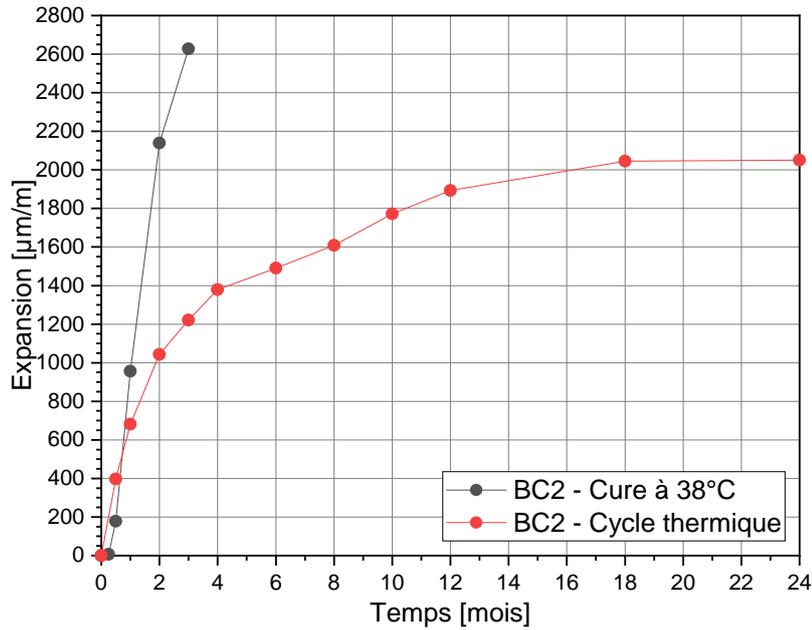


FIGURE II.34 – Suivi des variations dimensionnelles des bétons BC2 soumis au cycle thermique et conservé à 38 °C et 100 %HR

Les variations de fréquence de résonance, présentées en Figure II.35, sont en accord avec ces observations et témoignent de la formation accrue de fissures au sein des éprouvettes de béton n'ayant pas subi le cycle thermique.

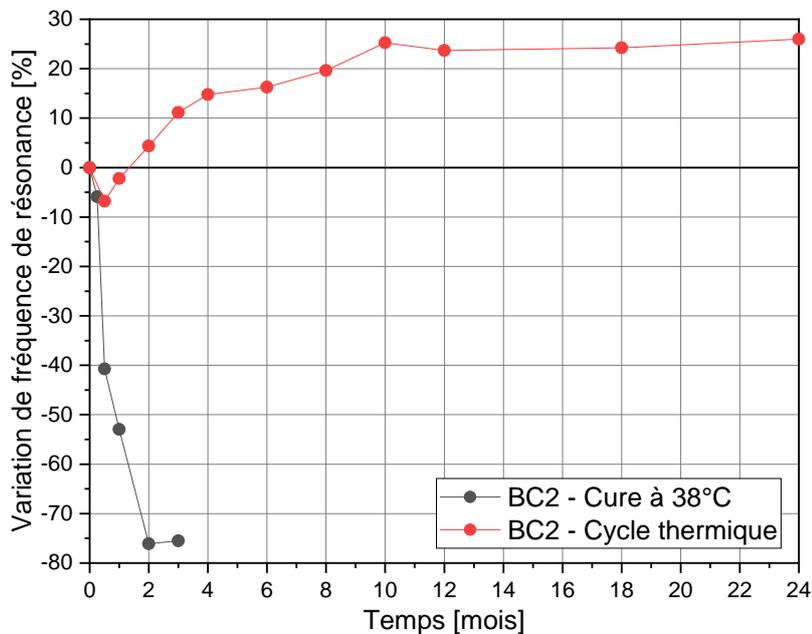


FIGURE II.35 – Suivi des variations des fréquences de résonance des bétons BC2 soumis ou non au cycle thermique (conservés à 38 °C et 100 %HR)

L'ensemble de ces résultats suggère que le gel se forme également au jeune âge dans le béton ne subissant pas le cycle thermique, mais que son exsudation est retardée, ce qui engendre la formation plus rapide de fissures et résulte en l'expansion accrue des éprouvettes.

Les valeurs d'expansion et de variation de fréquence de résonance indiquent également que les éprouvettes qui sont conservées à 38 °C :

- atteignent à deux mois des valeurs d'expansion supérieures à celles atteintes à 24 mois par les éprouvettes soumises au cycle thermique ;
- sont davantage fissurées à deux semaines que les éprouvettes soumises au cycle thermique âgées de 24 mois, ces dernières présentant une évolution croissante de leur fréquence de résonance, qui traduit une augmentation du module du béton et donc une structuration.

L'observation au MEB avec couplage EDX du béton BC2 non soumis au cycle thermique et âgé de 28 jours corrobore ces résultats (Figure II.36), avec l'observation de quelques bordures et de cœurs de granulats enrichis en alcalins, ainsi que l'endommagement de la matrice cimentaire qui semble plus avancé que pour l'échantillon soumis au cycle thermique. En effet, le béton soumis au cycle thermique âgé de 6 mois ne présente pas une microfissuration aussi généralisée de sa matrice cimentaire (Figure II.24 page 81). Des clichés similaires sont donnés en annexe A.2.2 page 240.

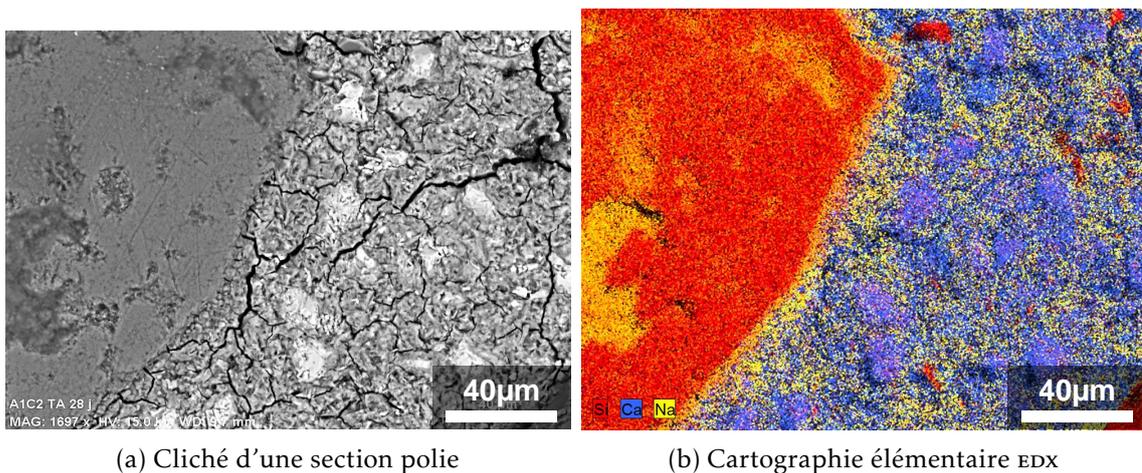


FIGURE II.36 – Observation par MEB avec couplage EDX d'une section polie du béton BC2 non soumis au cycle thermique, après 28 jours de conservation à 38 °C (électrons rétrodiffusés)

Ces observations suggèrent un effet bénéfique du cycle thermique sur la stabilité à moyen terme des bétons représentatifs des enrobés de concentrats d'évaporation, en permettant au gel de se former rapidement au sein du béton et de s'exsuder en sa surface peu de temps après, ce qui limite la dégradation ultérieure du béton.

Afin d'investiguer l'influence du cycle thermique sur la microstructure du béton à moyen terme, des clichés obtenus par MEB avec couplage EDX pour les éprouvettes de béton BC2 soumises ou non au cycle thermique après 18 mois de conservation à 20 °C et ~90 %HR sont comparés en Figure II.37 page suivante.

Des différences sont principalement observées pour l'avancement de l'endommagement des granulats ainsi que l'endommagement du béton résultant. L'absence de cycle thermique au jeune âge du béton semble limiter l'accumulation de pro-

duit silico-alcalin en périphérie des granulats, alors que l'application du cycle thermique engendre une attaque des granulats à cœur et en leur périphérie.

L'avancement de la réaction semble être plus élevé dans l'échantillon soumis au cycle thermique, étant donné que la quantité d'alcalins au sein des granulats est plus importante qu'en l'absence de cycle thermique et que des veines de gel de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$  d'ouverture sont observées beaucoup plus fréquemment en périphérie des granulats.

Ces observations suggèrent que la formation rapide de gel au sein du béton soumis au cycle thermique favorise la formation de veines au sein de la matrice cimentaire, qui permettent au gel de s'exsuder en surface de manière moins délétère qu'en l'absence de cycle thermique, où le gel tend à rester confiné au sein du béton et génère alors de nombreuses microfissures dans la matrice cimentaire.

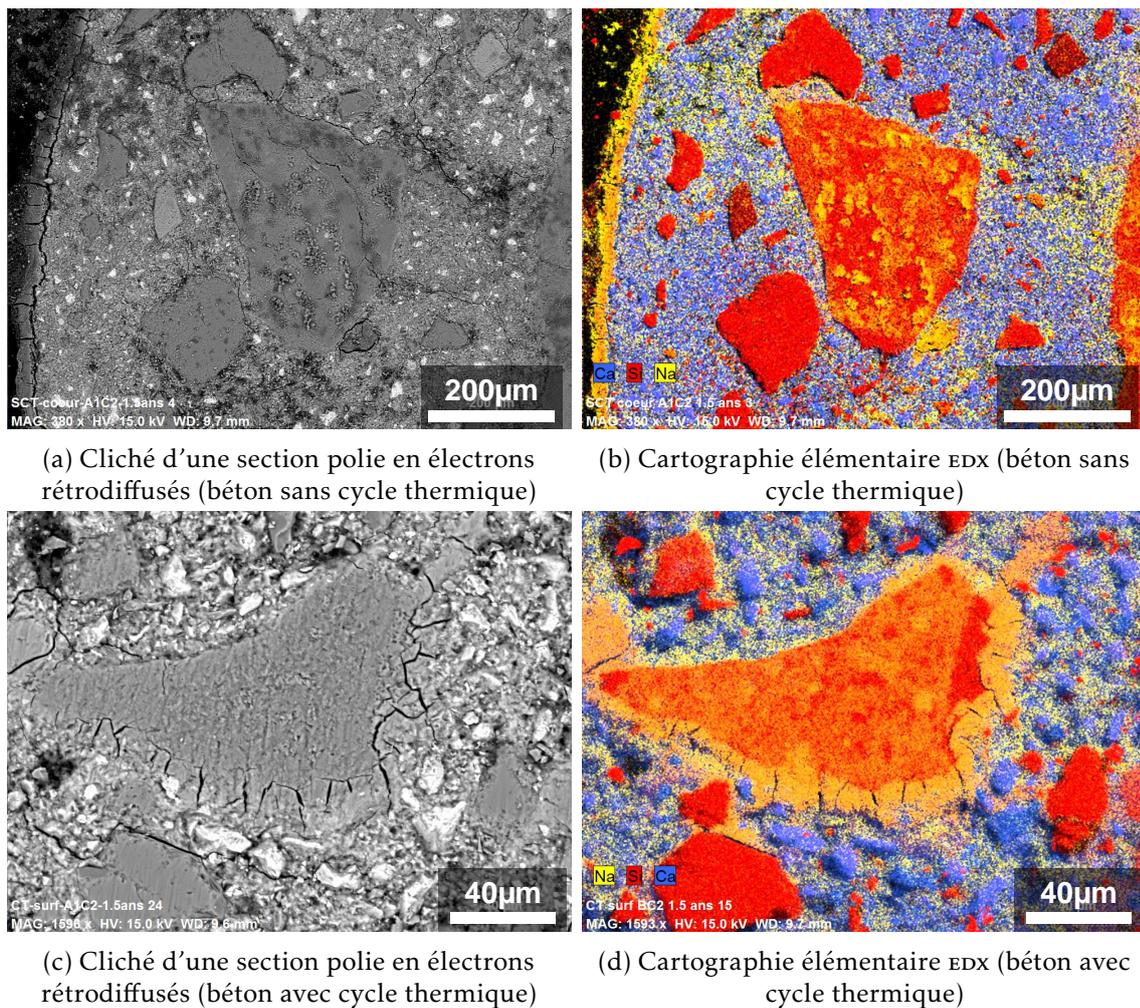


FIGURE II.37 – Observation par MEB avec couplage EDX de sections polies du béton BC2 soumis ou non au cycle thermique, après 18 mois de conservation à 20 °C et ~90 %HR

### II.3.4 Récapitulatif

Les éprouvettes de béton BC2 (formulation de béton représentative des colis réels) conservées dans des conditions ambiantes (20 °C et ~90 %HR) ont montré une exsudation de gel en leur surface après 8 mois, contrairement aux éprouvettes de même formulation soumises au cycle thermique qui montrent la présence de gel en leur surface après

seulement quelques heures.

Ce gel de surface n'a toutefois pas montré de différences notables de composition par rapport aux gels récupérés sur les éprouvettes soumises au cycle thermique, puisqu'il possède également une composition majoritairement silico-sodique avec très peu de calcium.

L'élévation de température au jeune âge des éprouvettes de béton est donc un facteur déterminant pour la cinétique de la réaction alcali-silice mais ne semble pas modifier significativement la composition du gel exsudé.

La formation du gel au sein des éprouvettes représentatives des enrobés de concentrats semble se produire au jeune âge du béton, qu'il soit soumis au cycle thermique ou non, puisqu'une expansion et la formation de fissures sont observées quel que soit l'historique thermique des éprouvettes de béton.

L'élévation de température au jeune âge du béton durant le cycle thermique semble néanmoins favoriser la formation rapide du gel et faciliter son exsudation au sein de la matrice cimentaire. Le béton soumis au cycle thermique présente donc un endommagement mécanique conséquent au jeune âge (jusqu'à environ deux semaines) et beaucoup plus limité à moyen terme (jusqu'à 2 ans) qu'un béton ne subissant pas d'élévation de température au jeune âge, avec une augmentation de son module qui traduit sa bonne structuration.

Le cycle thermique semble donc posséder un effet relativement bénéfique sur le comportement à moyen terme des enrobés de concentrats, en termes d'endommagement mécanique, de stabilité dimensionnelle et de structuration du béton.

#### En résumé...

L'élévation de température au jeune âge accélère considérablement l'exsudation du gel d'alcali réaction et ne modifie pas la composition du gel exsudé.

Bien que le cycle thermique ait des conséquences délétères sur la stabilité des enrobés au jeune âge, il semble posséder un effet bénéfique sur leurs stabilités volumique et mécanique à moyen terme.

## II.4 Influence de la composition du concentrat

Après avoir montré que l'historique thermique au jeune âge du béton possède une influence significative sur les cinétiques de formation et d'exsudation du gel, cette section propose d'étudier l'influence du concentrat incorporé dans le béton sur le déroulement de la réaction alcali-silice. Pour ce faire, trois formulations de béton (BC0, BC1 et BC2) n'ayant pas subi d'élévation de température au jeune âge (conservation à 38 °C et 100 %HR) sont étudiées.

### II.4.1 Observations macroscopiques

Les éprouvettes 70×70×282 mm de formulation BC0, BC1 et BC2 sont photographiées après 6 mois de cure (3 mois pour l'éprouvette BC2) à 38 °C et 100 %HR (Figure II.38).



(a) Éprouvette BC0 (6 mois)



(b) Éprouvette BC1 (6 mois)



(c) Éprouvette BC2 (3 mois)

FIGURE II.38 – Photographies des éprouvettes de béton (70 × 70 × 282 mm) après 6 mois de conservation à 38 °C et 100 %HR (3 mois pour BC2)

L'éprouvette BC0 (Figure II.38a) présente un état de surface normal ainsi qu'une bonne cohésion générale du matériau. Elle ne montre pas de signes visibles d'altération par des phénomènes d'alcali-réaction. L'éprouvette BC1 (Figure II.38b) semble posséder une moins bonne cohésion générale que BC0 et montre des signes de dégradation avancée, avec la présence d'efflorescences blanchâtres accompagnées de fissures en sa surface. L'éprouvette BC2 (Figure II.38c), photographiée ici à 3 mois, montre également la présence d'efflorescences blanchâtres en sa surface accompagnées de quelques amas d'un gel blanc (non visibles sur la photographie).

La présence de fortes concentrations d'alcalins dans la solution de gâchage semble donc posséder une influence délétère sur le béton, avec des signes d'altération visibles à l'échelle macroscopique.

## II.4.2 Observations microscopiques

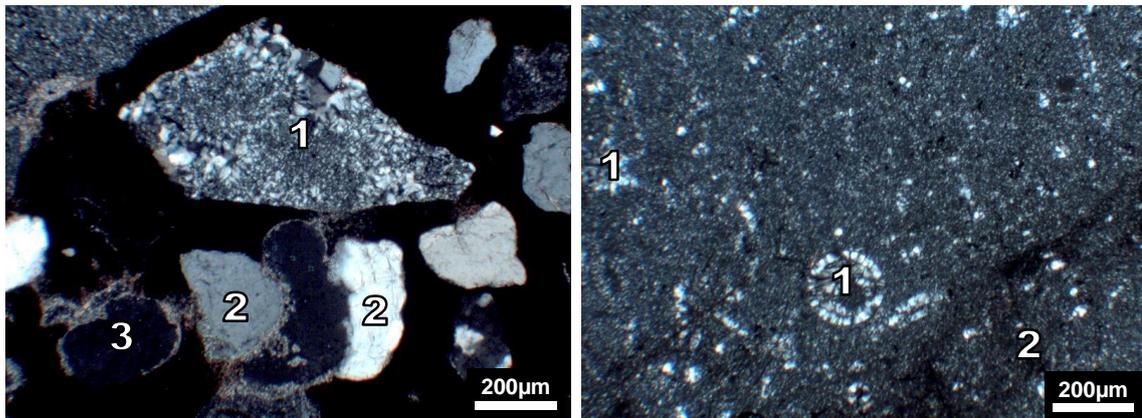
Après avoir mis en évidence les conséquences délétères de l'incorporation de concentrats fortement alcalins sur le béton à l'échelle macroscopique, l'influence de la composition du concentrat sur la microstructure du béton ainsi que le déroulement de la réaction alcali-silice à l'échelle microscopique est étudiée.

Les bétons sont tout d'abord observés par microscopie optique en lumière transmise (LPA et LPNA), après préparation de lames minces. Ils sont également étudiés par MEB et analyse qualitative EDX, à partir de fractures et de sections polies. Ces observations sont réalisées aux échéances de 28 jours, 6 mois, 12 mois et 24 mois pour les formulations BC0 et BC1 et aux échéances de 28 jours et 18 mois pour la formulation BC2.

### II.4.2.1 Formulation BC0

#### 28 jours

Après 28 jours, les granulats (et de manière plus générale, le béton BC0) ne montrent pas de signe d'altération par la réaction alcali-silice, comme en témoignent les clichés obtenus au microscope optique en LPA, en Figure II.39. En effet, les granulats et la matrice cimentaire ne présentent pas de fissuration et la présence de gel d'alcali-réaction n'est pas observée.



(a) Aspect général du sable. (1) Silice microcristalline et fibro-radiée, (2) Quartz, (3) Porosité

(b) Aspect général du gravillon. (1) Nodules fibro-radiés, (2) Zone enrichie en argiles

FIGURE II.39 – Observation par microscopie optique en LPA transmise d'une lame mince du béton BC0, après 28 jours

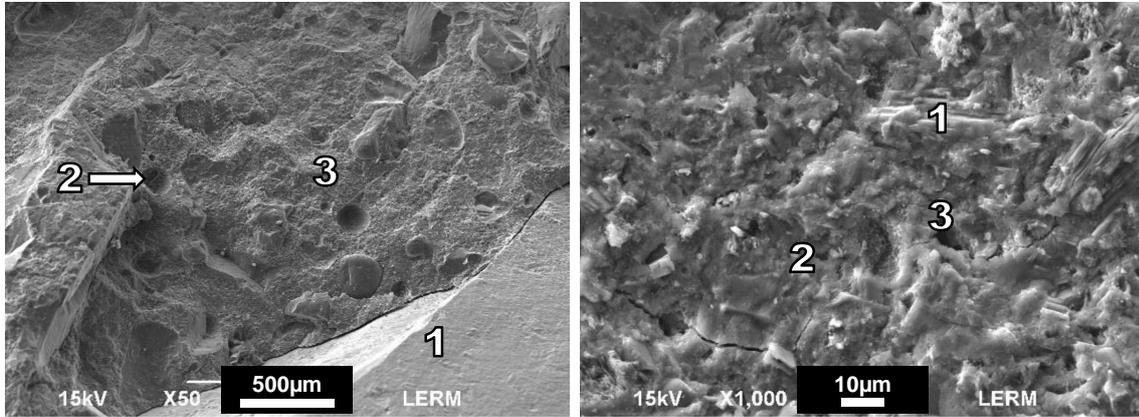
Les observations par MEB montrent que le béton est caractérisé par une microstructure compacte et une bonne cohésion générale (Figure II.40a page suivante). Quelques zones microporeuses sont toutefois observées dans la matrice cimentaire.

Les hydrates constitutifs de cette dernière, identifiés par des analyses EDX, sont les suivants (Figure II.40b) :

- une proportion majoritaire de C-S-H, souvent denses ou avec un aspect granuleux;

- quelques amas de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ;
- plus rarement, des cristaux d'AFm ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ) ou d'aluminates de calcium hydratés.

Il est à noter que la présence d'ettringite n'est pas observée et que les bulles d'air présentes ne contiennent pas de produits de cristallisation secondaires. Ainsi, aucune espèce expansive ni aucun produit d'alcali-réaction ne sont mis en évidence dans le béton BC0 à 28 jours.



(a) Aspect général de la microstructure du béton – (1) Granulats siliceux, (2) Bulle d'air, (3) Matrice cimentaire  
 (b) Détail des hydrates constitutifs de la matrice cimentaire – (1) Portlandite, (2) C-S-H, (3) AFm ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ )

FIGURE II.40 – Observation par MEB d'une fracture du béton BC0, après 28 jours (électrons secondaires)

### 6 mois

Après 6 mois de cure à  $38^\circ\text{C}$ , le béton BC0 ne montre pas d'endommagement mécanique généralisé de la matrice cimentaire, comme illustré par le cliché de la Figure II.41.

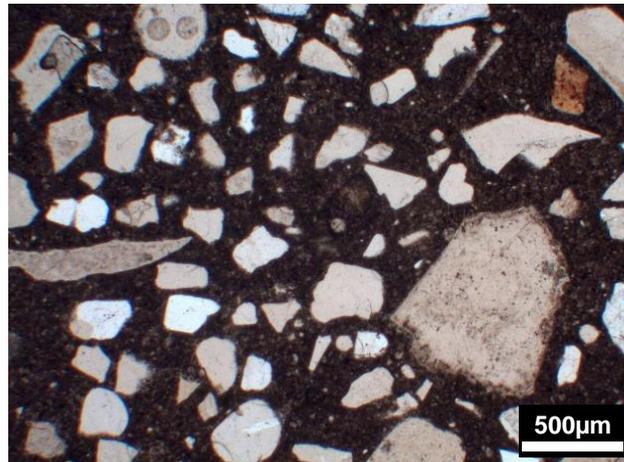
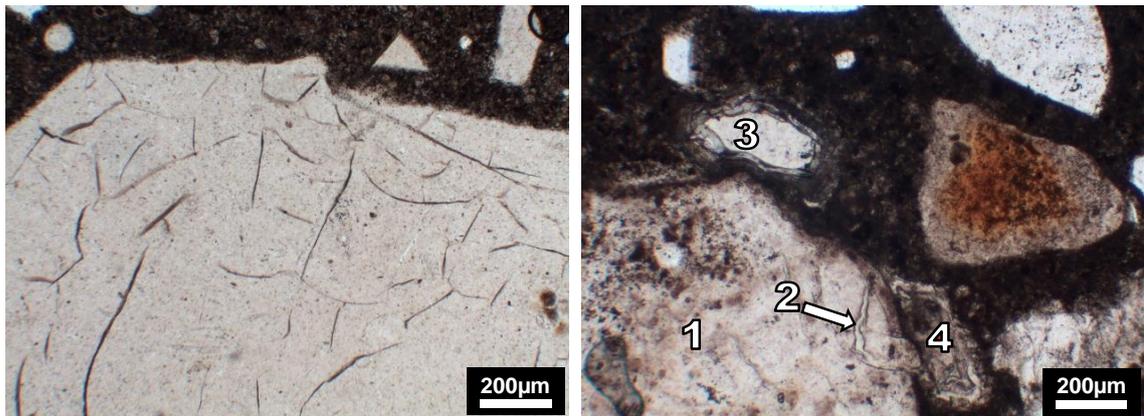


FIGURE II.41 – Observation par microscopie optique en LPNA transmise d'une lame mince du béton BC0, après 6 mois – Aspect général

Cependant, le béton BC0 est affecté par la réaction alcali-silice de manière très locale, comme illustré par les clichés présentés en Figure II.42 page ci-contre. En effet, certains grains de silex présentent des microfissures en leur sein (Figure II.42a page suivante). Ces fissures peuvent être remplies d'un gel d'alcali-réaction qui est également observé dans

certaines porosités de la matrice cimentaire proches des granulats, ces porosités pouvant en être partiellement ou totalement remplies (Figure II.42b).

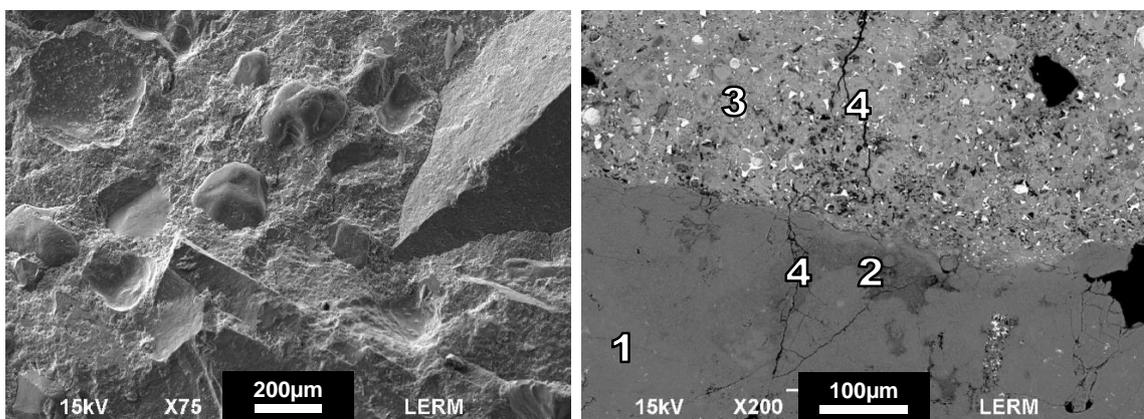


(a) Détail d'un grain de silex présentant des microfissures

(b) Détail de l'interface granulat-matrice cimentaire – (1) Silex, (2) Fissure remplie de gel, (3) Porosité tapissée de gel, (4) Porosité remplie de gel

FIGURE II.42 – Observation par microscopie optique en LPNA transmise d'une lame mince du béton BC0, après 6 mois

Les clichés obtenus par MEB montrent que le béton présente une microstructure globalement similaire à celle à 28 jours (Figure II.43a).



(a) Aspect général de la microstructure du béton

(b) Détail d'une interface silex-matrice cimentaire – (1) Silex, (2) Zone enrichie en calcium et en alcalins, (3) Matrice cimentaire, (4) Microfissures

FIGURE II.43 – Observation par MEB d'une fracture (électrons secondaires) et d'une section polie (électrons rétrodiffusés) du béton BC0, après 6 mois

Quelques zones de dégradation, localisées autour de certains granulats de silex, sont toutefois observées (Figure II.43b). Dans ces zones, les bordures des granulats sont localement microfissurées et la présence non négligeable de calcium, ainsi que des traces de sodium et de potassium, ont été mises en évidence par EDX. Au contact de ces zones, la matrice cimentaire apparaît plus microporeuse et présente également des microfissures.

Cependant, la présence de gel d'alcali-réaction détectée par microscopie optique n'est pas mise en évidence par MEB, ce qui peut être dû à :

- l'aspect très local des observations réalisées en MEB ;
- la faible abondance du gel et sa présence très localisée.

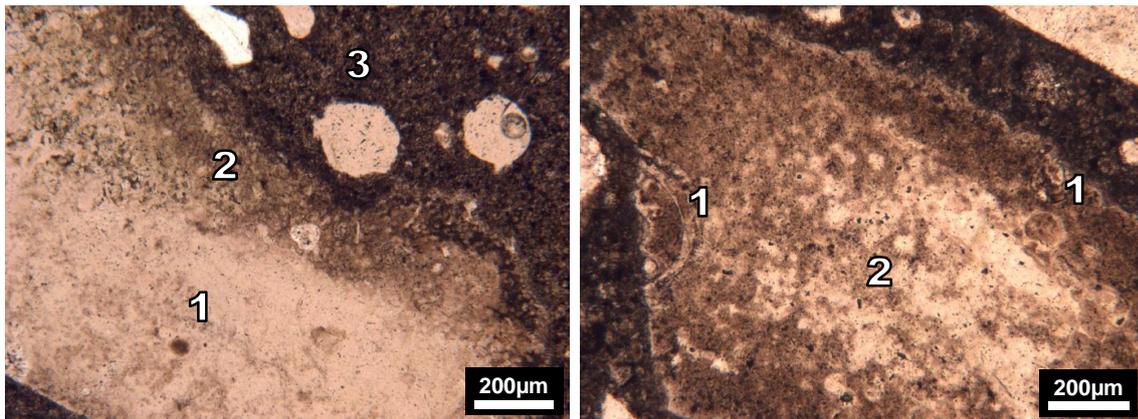
### 12 mois

À 12 mois, le béton BC0 montre au microscope optique en LPA une quantité de gel plus importante qu'à 6 mois et les grains de silex présentent plus fréquemment des auréoles réactionnelles, dont l'épaisseur semble avoir globalement augmenté (voir Figure II.44a). L'observation de granulats présentant des fissures intragranulaires est toujours occasionnelle. Des fissures sont localement observées dans la matrice cimentaire en marge des grains de silex. Ces fissures et la porosité de la matrice cimentaire sont partiellement tapissées ou remplies de gel.

Les observations réalisées en MEB ne montrent pas de différence significative avec les observations à 6 mois, avec la présence de microfissures au sein de certains grains de silex et de la matrice cimentaire environnante.

### 24 mois

À 24 mois, le béton montre au microscope optique un avancement de sa dégradation par rapport à 12 mois, avec des auréoles réactionnelles dont l'épaisseur a continué d'augmenter et l'observation de « piqûres » au cœur des grains de silex (voir Figure II.44b). Les observations par MEB ne montrent pas de différence significative avec les celles réalisées à 6 mois et 12 mois.



(a) Détail d'un grain de silex à 12 mois – (1) Silex, (2) Auréole réactionnelle, (3) Matrice cimentaire  
 (b) Détail d'un grain de silex à 24 mois – (1) Auréole réactionnelle, (2) Silex dégradé par « piqûre »

FIGURE II.44 – Observation par microscopie optique en LPNA transmise d'une lame mince du béton BC0, après 12 et 24 mois

## II.4.2.2 Formulation BC1

### 28 jours

Après 28 jours, le béton BC1 montre des signes d'alcali-réaction, par la présence de fissures aux interfaces entre les granulats et la matrice cimentaire (voir Figure II.45 page ci-contre). Ces fissures sont remplies d'un produit d'alcali-réaction néoformé.

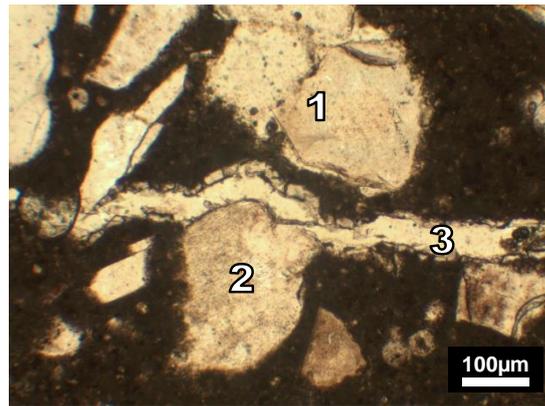
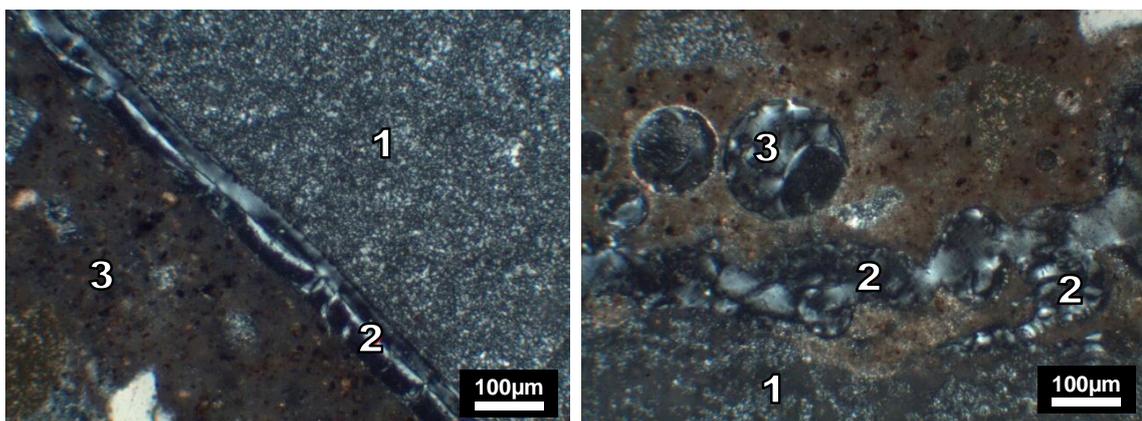


FIGURE II.45 – Observation par microscopie optique en LPNA transmise d'une lame mince du béton BC1, après 28 jours – (1) Silex, (2) Quartzite, (3) Fissure remplie de gel

Les fissures remplies de gel sont majoritairement localisées aux interfaces entre les granulats (principalement le silex) et la matrice cimentaire (Figure II.46a). Le gel d'alcali-réaction est également observé dans la porosité naturelle de la matrice cimentaire, avec des bulles qui peuvent en être partiellement ou totalement remplies (Figure II.46b).

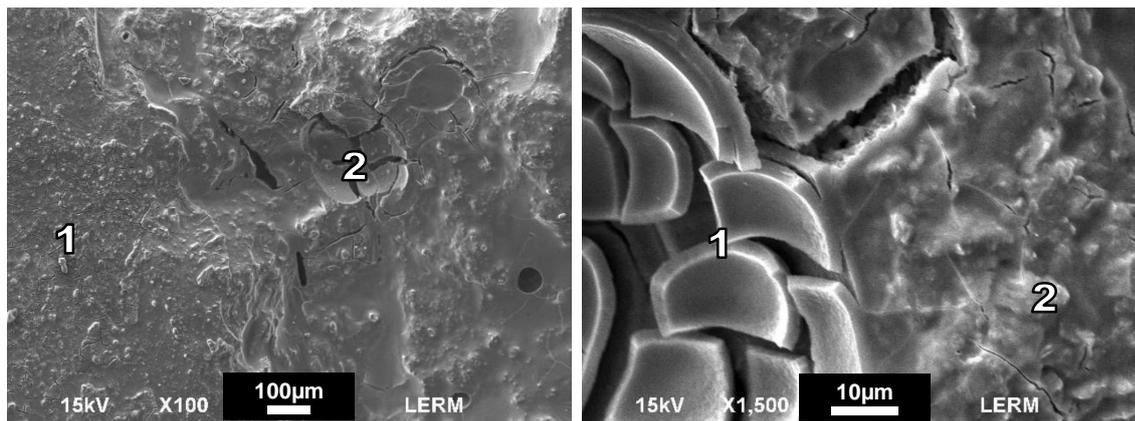


(a) Détail d'une interface silex-matrice – (1) Silex, (2) Gel présent à l'interface, (3) Matrice – (1) Silex, (2) Fissure remplie de gel, (3) Porosité partiellement remplie de gel

FIGURE II.46 – Observation par microscopie optique en LPA transmise d'une lame mince du béton BC1, après 28 jours

Les observations au MEB montrent que le béton BC1 présente une microstructure relativement microporeuse et une cohésion générale moyenne. Cette formulation apparaît globalement affectée par la réaction alcali-silice, puisque du gel amorphe est observé en surface de la totalité des constituants du béton (Figure II.47a page suivante).

Ce gel, souvent lisse ou localement granuleux, recouvre uniformément les granulats et imprègne fortement la matrice cimentaire, qui présente un état de microfissuration notable. Le gel remplit également partiellement les bulles d'air (Figure II.47b). Sous l'action du séchage, celui-ci se morcelle à la suite d'une contraction volumique.

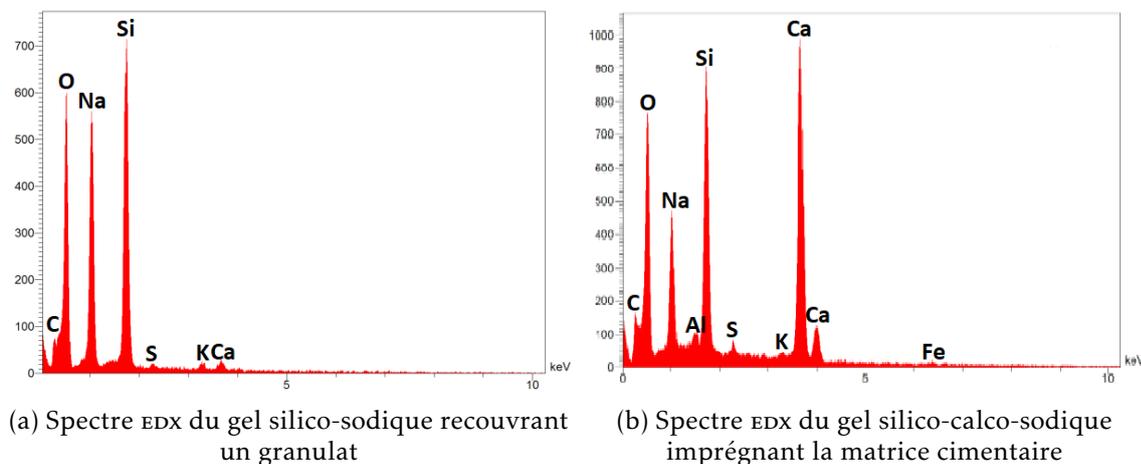


(a) Détail d'une interface silex-matrice cimentaire – (1) Granulat silex recouvert de gel silico-sodique, (2) Matrice cimentaire recouverte de gel silico-calco-sodique

(b) Détail de la matrice cimentaire – (1) Gel dans une bulle d'air, (2) Matrice cimentaire recouverte de gel

FIGURE II.47 – Observation par MEB d'une fracture du béton BC1, après 28 jours (électrons secondaires)

Les analyses EDX qualitatives montrent que le gel en surface des granulats est essentiellement silico-sodique et ne contient que très peu de potassium en regard du sodium (voir Figure II.48a). Les pointés réalisés sur le gel en surface de la matrice cimentaire révèlent des teneurs en calcium plus importantes (Figure II.48b). Il est à noter toutefois que le calcium mis en évidence n'est pas nécessairement présent dans le gel, mais peut provenir de la matrice cimentaire sous-jacente, le volume sondé par l'analyse EDX étant de plusieurs  $\mu\text{m}^3$ .



(a) Spectre EDX du gel silico-sodique recouvrant un granulat

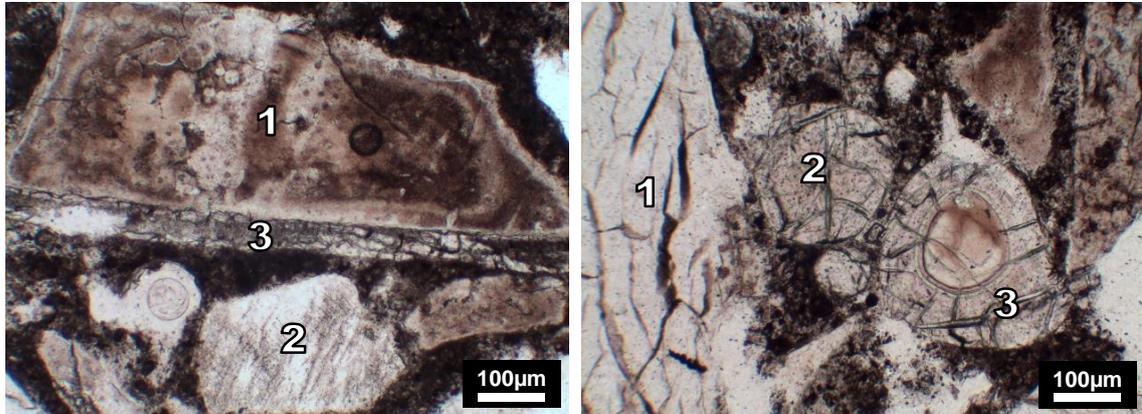
(b) Spectre EDX du gel silico-calco-sodique imprégnant la matrice cimentaire

FIGURE II.48 – Spectres EDX qualitatifs du gel d'alcali-réaction, obtenus sur une fracture du béton BC1 après 28 jours

### 6 mois

Après 6 mois, certains granulats siliceux constitutifs du béton BC1 – en particulier les grains de silex – présentent une décoloration de leur périphérie (auréole réactionnelle) visible en microscopie optique (Figure II.49a page ci-contre). Cette auréole réactionnelle, accompagnée de la présence de gel d'alcali-réaction à l'interface granulat-matrice cimentaire, témoigne de leur attaque par les alcalins présents dans la solution interstitielle.

Certains grains de silex montrent des microfissures internes, qui peuvent être remplies de gel. En marge de ces grains, la porosité de la matrice cimentaire peut être partiellement ou totalement remplie de gel d'alcali-réaction (Figure II.49b). Certaines zones de la matrice cimentaire présentent une microporosité localement plus importante en bordure des granulats.

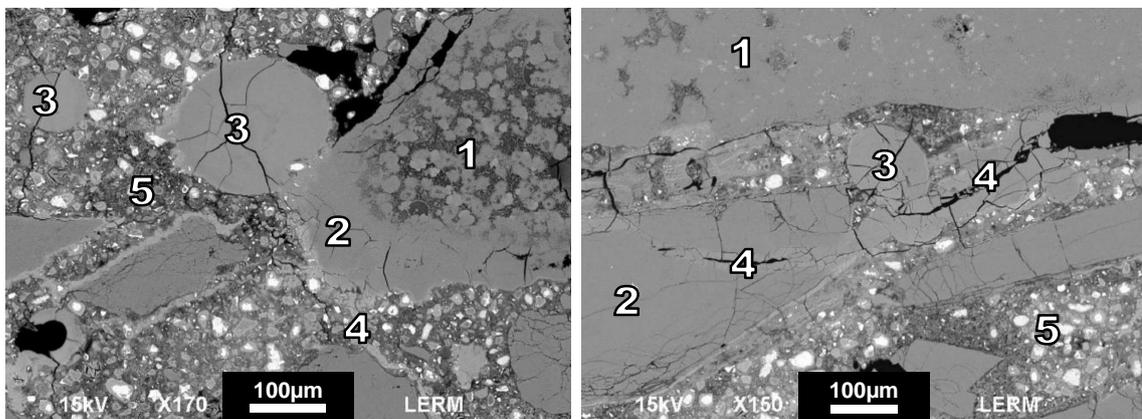


(a) Détail d'un grain de silex – (1) Silex présentant une auréole réactionnelle, (2) Grain siliceux, (3) Gel d'alcali-réaction

(b) Détail de la porosité – (1) Silex microfissuré, (2) Porosité remplie de gel, (3) Porosité partiellement remplie de gel

FIGURE II.49 – Observation par microscopie optique en LPNA transmise d'une lame mince du béton BC1, après 6 mois

Les clichés MEB montrent toujours la présence de gel recouvrant l'ensemble des constituants du béton. Ce gel est présent dans les bulles d'air de la matrice cimentaire et en remplit la totalité de façon majoritaire (Figure II.50a), avec quelques fissures internes.



(a) Aspect général du béton – (1) Silex, (2) Gel en bordure du silex, (3) Bulles d'air remplies de gel, (4) Microfissure remplie de gel, (5) Matrice cimentaire

(b) Détail d'interfaces silex-matrice cimentaire – (1) et (2) Silex, (3) Bulle remplie de gel, (4) Fissure intragranulaire remplie de gel, (5) Matrice cimentaire

FIGURE II.50 – Observation par MEB d'une section polie du béton BC1, après 6 mois (électrons rétrodiffusés)

Le gel est également détecté aux interfaces entre les granulats siliceux et la matrice cimentaire, ou au sein de microfissures de la matrice cimentaire. Les analyses EDX montrent

que le gel présent dans les microfissures de la matrice cimentaire possède une teneur en sodium plus élevée que le gel observé aux interfaces silex-matrice.

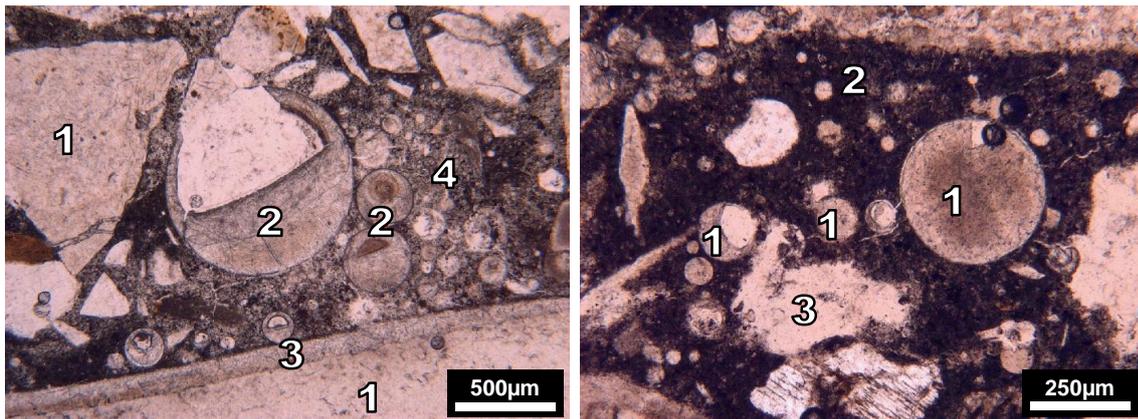
Les granulats siliceux présentent également un état de microfissuration avancé (Figure II.50b), ces fissures étant remplies de gel.

### 12 mois

À l'âge de 12 mois, le béton BC1 montre en microscopie optique la présence de fissures en périphérie des grains de silex, dont l'ouverture maximale moyenne semble avoir augmenté par rapport à l'échéance de 6 mois. Ces fissures, la porosité de la matrice cimentaire ainsi que les bulles d'air sont partiellement ou totalement remplies de gel (voir Figure II.51a). Le nombre de granulats présentant des fissures intragranulaires ne semble pas avoir augmenté significativement par rapport à 6 mois. Les observations par MEB mettent en évidence que le gel recouvre les hydrates constitutifs de la matrice cimentaire ainsi que les granulats. Les analyses EDX qualitatives suggèrent qu'il possède une composition très variable selon sa localisation.

### 24 mois

À 24 mois, les observations réalisées en microscopie optique et en MEB montrent que la réaction alcali-silice se poursuit, avec la présence de fissures dont l'ouverture a augmenté et une quantité de gel globalement plus importante, avec la porosité et les bulles d'air de la matrice plus souvent totalement remplies de gel qu'à 12 mois (voir Figure II.51b).



(a) Détail de la porosité à 12 mois – (1) Silex, (2) Bulles remplies de gel, (3) Fissure remplie de gel, (4) Matrice microporeuse

(b) Détail de la porosité à 24 mois – (1) Bulles partiellement ou totalement remplies de gel, (2) Matrice saine, (3) Porosité

FIGURE II.51 – Observation par microscopie optique en LPNA transmise d'une lame mince du béton BC1, après 12 et 24 mois

### II.4.2.3 Formulation BC2

#### 28 jours

Après 28 jours de conservation à 38 °C et 100%HR, le béton BC2 semble affecté par une réaction alcali-silice généralisée, avec des granulats attaqués par les alcalins en leur cœur et la présence de nombreuses microfissures dans la matrice cimentaire (voir Figure II.52 page ci-contre). Quelques rares bordures de granulats enrichies en alcalins sont observées. Du gel silico-alcalin est également visible dans les bulles d'air (qui en sont partiellement remplies) ainsi qu'en périphérie des échantillons.

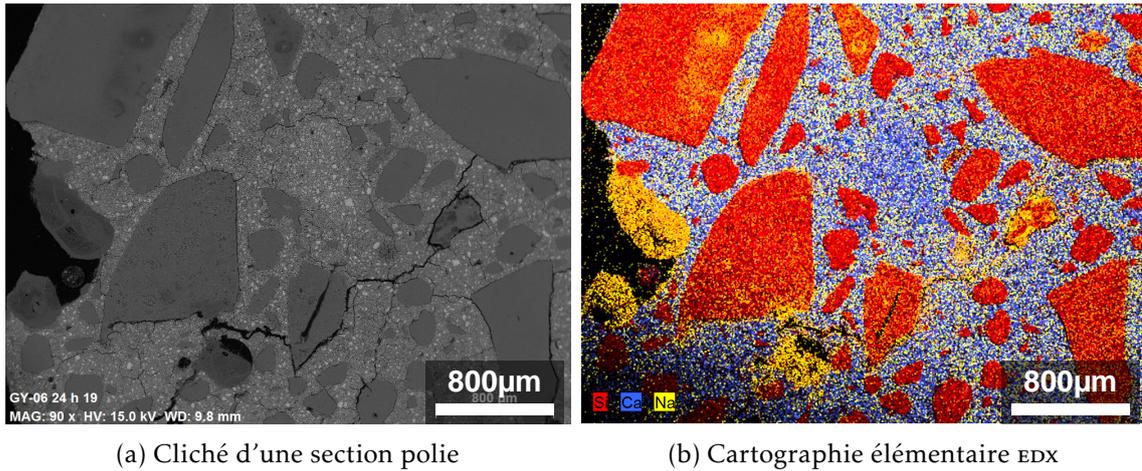


FIGURE II.52 – Observation par MEB avec couplage EDX d'une section polie du béton BC2 non soumis au cycle thermique, après 28 jours (électrons rétrodiffusés)

### 18 mois

Il est à noter que l'éprouvette de béton BC2 caractérisée à 18 mois a été conservée à 20 °C et ~90%HR après gâchée. L'avancement de la réaction alcali-silice peut donc être diminué par rapport aux observations réalisées sur les autres formulations à la même échéance.

Les observations au MEB réalisées en électrons secondaires sur des fractures sont données en Figure II.53 et montrent que les granulats présentent des degrés de dégradation variables au sein d'un même échantillon.

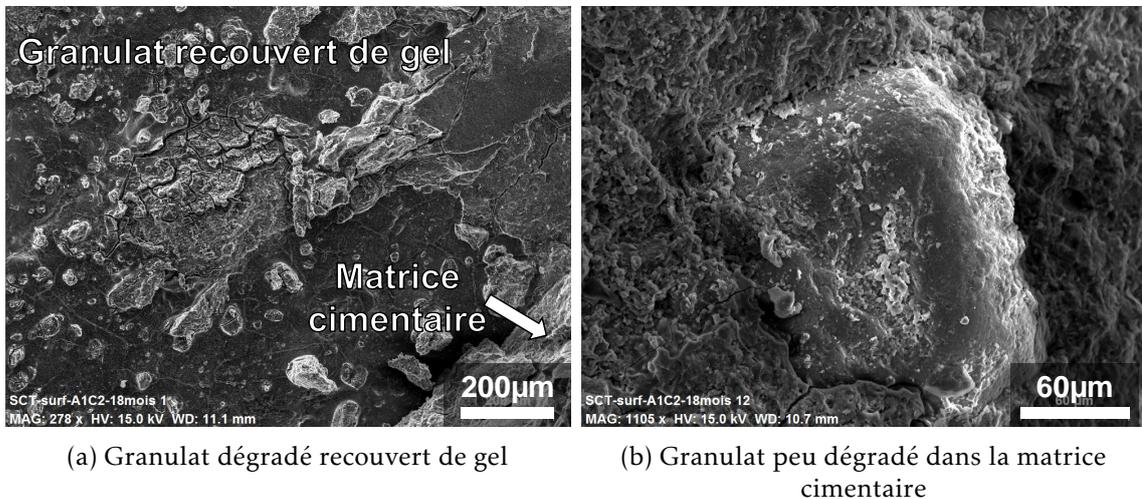


FIGURE II.53 – Observation par MEB d'une fracture du béton BC2 non soumis au cycle thermique et conservé à 20 °C, après 18 mois (électrons secondaires)

L'observation de sections polies en électrons rétrodiffusés avec un couplage EDX permet de réaliser des cartographies élémentaires qui mettent en évidence la dégradation des granulats par la réaction alcali-silice. En effet, comme montré par les clichés présentés en Figure II.54 page suivante, la présence de microfissures et de quelques fissures est observée au sein de la matrice cimentaire et plus rarement en périphérie des granulats. Les granulats sont dégradés de manière sélective, observation qui est attribuée à des

différences de composition minéralogique entre les différents grains et au sein d'un même grain. La réalisation d'un profil de compositions au travers d'un granulat, exposé en annexe A.2.3 page 241, corrobore ces observations.

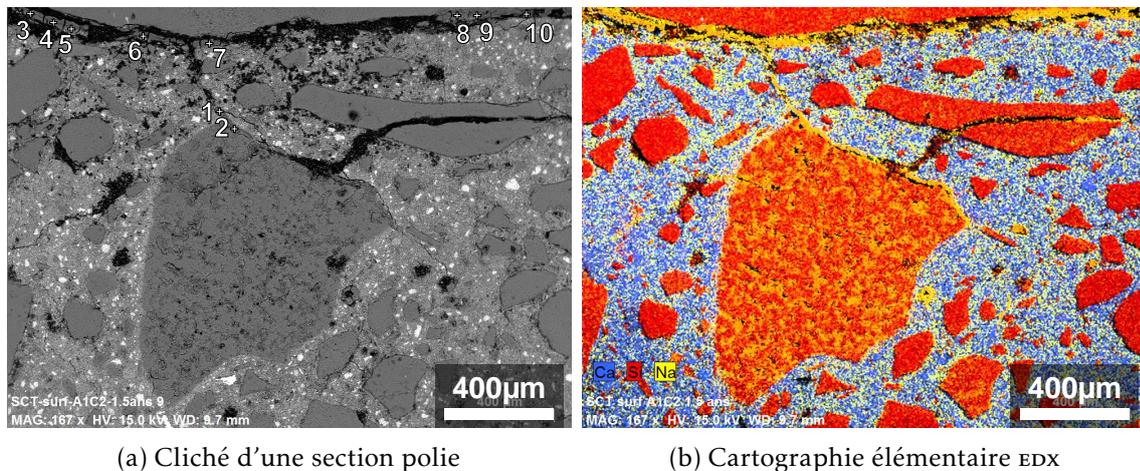


FIGURE II.54 – Observation par MEB et cartographie élémentaire EDX d'une section polie du béton BC2 non soumis au cycle thermique et conservé à 20 °C, après 18 mois (électrons rétrodiffusés)

La réalisation de pointés EDX dans les fissures du cliché donné en Figure II.54a montrent qu'elles sont remplies d'un gel de composition majoritairement silico-sodique à faible teneur en calcium, présentant des rapports molaires moyens Na/Si de  $0,42 \pm 0,06$  et Ca/Si de  $0,05 \pm 0,02$ . Les valeurs obtenues, données en Tableau II.15, montrent une dispersion non négligeable.

Pointé	Na/Si	Ca/Si	Pointé	Na/Si	Ca/Si
1	0,495	0,027	6	0,392	0,036
2	0,343	0,027	7	0,538	0,076
3	0,328	0,025	8	0,483	0,087
4	0,353	0,046	9	0,397	0,069
5	0,343	0,106	10	0,572	0,014
			Moyenne	0,42	0,05
			Écart-type	0,09	0,03
			Incertitude	0,06	0,02

TABEAU II.15 – Analyse EDX quantitative du gel présent dans les veines de la Figure II.54a – Rapports molaires

La réalisation d'autres pointés dans une veine de gel au sein de la matrice cimentaire montre que le gel possède des rapports Na/Si et Ca/Si moyens de  $0,35 \pm 0,07$  et  $0,2 \pm 0,2$ , respectivement. Ces teneurs en calcium plus faibles que celles observées à 18 mois pour le béton soumis au cycle thermique (rapports Na/Si et Ca/Si moyens respectivement égaux à  $0,18 \pm 0,04$  et  $0,6 \pm 0,2$ , voir Tableau II.13 page 86) suggèrent qu'en l'absence de cycle thermique, l'enrichissement en calcium du gel au contact de la matrice cimentaire est plus modéré.

#### II.4.2.4 Discussion

Les observations réalisées par microscopie optique en lumière transmise et MEB couplée à de l'EDX permettent de comparer l'avancement de la réaction alcali-silice au sein de différents bétons.

Comme attendu, l'incorporation d'un concentrat fortement alcalin accélère les cinétiques de réaction. Des signes de réaction alcali-silice sont détectés après moins de 28 jours pour les bétons BC1 et BC2 préparés à partir de solutions de gâchage très alcalines, mais seulement après 1 à 6 mois pour le béton BC0 gâché à l'eau pure.

Le concentrat alcalin BC2 engendre la formation d'un gel silico-alcalin, dont la quantité semble moins conséquente que dans le cas des bétons gâchés avec le concentrat C1. Cette plus faible quantité de gel formé résulte en la création plus ponctuelle de veines dans le béton BC2 que dans le béton BC1.

### II.4.3 Caractérisation des éprouvettes de béton

#### II.4.3.1 Variations dimensionnelles

Les mesures dimensionnelles, réalisées sur les trois formulations de béton (BC0, BC1 et BC2) conservées à 38 °C et 100 %HR, sont représentées en Figure II.55.

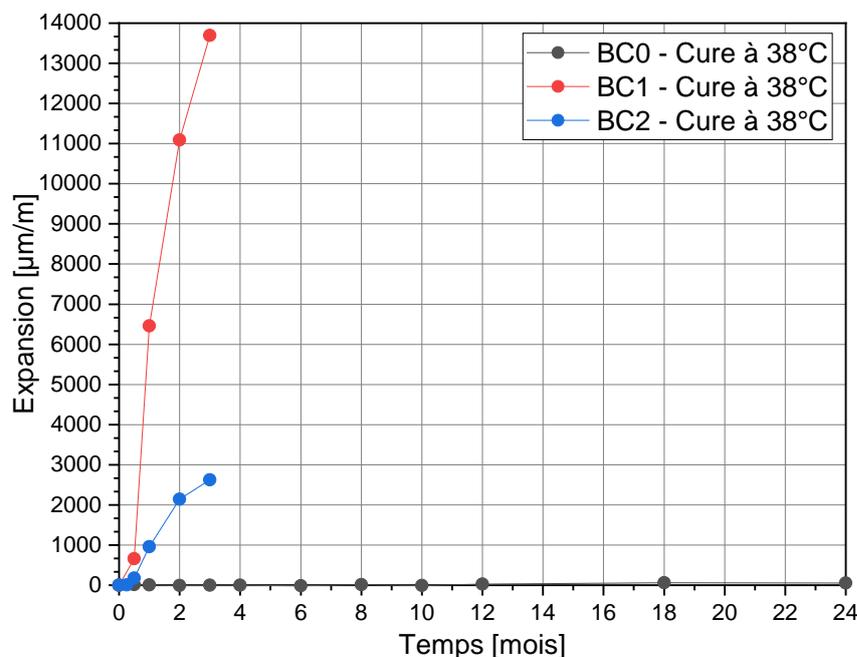


FIGURE II.55 – Suivi des variations dimensionnelles des bétons BC0, BC1 et BC2 conservés à 38 °C et 100 %HR

La formulation BC0 montre jusqu'à 24 mois une très faible expansion qui n'excède pas 59 µm/m. Un léger retrait de l'ordre de 10 µm/m est même observé entre 2 et 6 mois. Bien que la réaction alcali-silice soit mise en évidence à 6 mois dans cette formulation, elle ne semble pas provoquer d'expansion significative jusqu'à l'échéance de 2 ans.

Le béton de formulation BC1 montre une expansion déjà notable de 657 µm/m à deux semaines, qui est attribuée à la présence de gel d'alcali-réaction généralisée au sein du béton. Par la suite, l'expansion de l'éprouvette continue jusqu'à atteindre 13 700 µm/m en

3 mois. Le suivi dimensionnel de ce béton n'a pu être réalisé au delà de cette échéance, en raison de la trop forte expansion des éprouvettes et de leur état de dégradation important.

Le béton de formulation BC2 présente au jeune âge une expansion intermédiaire, suggérant que la présence des espèces mineures ou la substitution d'une partie des hydroxydes et des nitrates permet de la limiter. Ce comportement pourrait trouver son origine dans :

- la présence d'espèces mineures, qui influence la composition du gel formé, celui-ci pouvant alors s'exsuder plus facilement au travers de la matrice cimentaire ;
- la teneur réduite en nitrates du béton BC2, qui améliore sa résistance mécanique et le rend moins déformable que le béton BC1.

Les mesures de variations dimensionnelles semblent donc cohérentes avec les observations microscopiques, dans la mesure où les éprouvettes présentant des fortes expansions sont celles dans lesquelles une production massive de gel est observée.

#### II.4.3.2 Variations pondérales

Les mesures de variations pondérales sont réalisées sur les éprouvettes 70×70×282 mm utilisées pour le suivi dimensionnel. Les données sont représentées en Figure II.56.

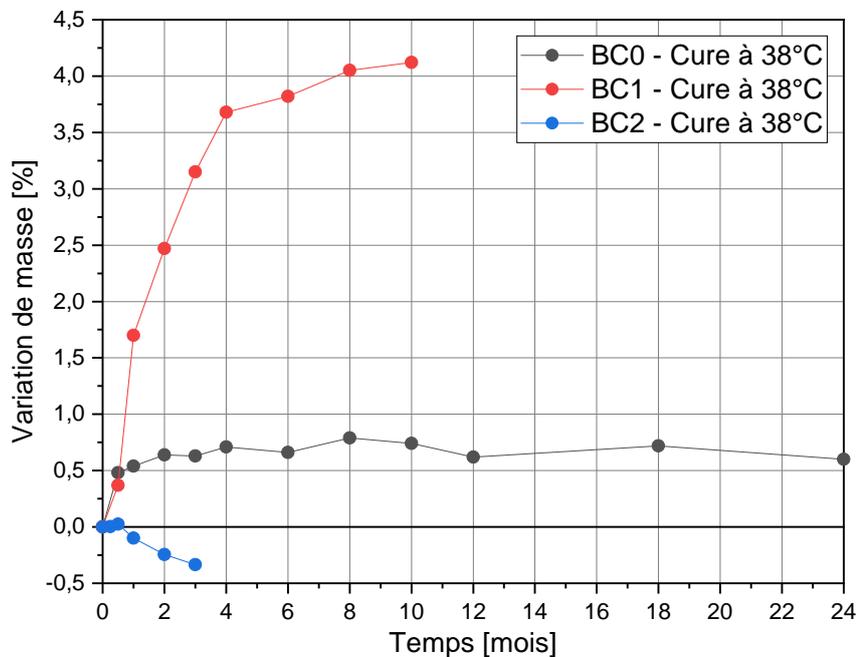


FIGURE II.56 – Suivi des variations pondérales des bétons BC0, BC1 et BC2 conservés à 38 °C et 100 %HR

Les éprouvettes BC0 présentent une courbe de variation pondérale typique de celle d'un béton conservé à 100 %HR, avec un gain de masse rapide pendant le premier mois, et se stabilisant après environ 3 mois. Ce gain de masse peut être imputé à une reprise d'eau compensant la désaturation du réseau poreux résultant de la consommation de l'eau par l'hydratation (processus d'auto-dessiccation).

Dans le cas des éprouvettes BC1, la masse continue d'augmenter fortement après 1 mois. La reprise d'eau peut être exacerbée par le déroulement de la réaction alcali-silice (qui consomme de l'eau) et le possible caractère hydrophile des gels d'alcali-réaction néoformés.

Les éprouvettes BC2 montrent quant à elles une diminution de leur masse dès le jeune âge, qui est attribuée à la lixiviation des phases de forte solubilité incorporant les espèces du concentrat C2 et du gel formé par la condensation de l'humidité en surface de l'éprouvette durant sa conservation.

### II.4.3.3 Essais acoustiques

Les mesures de vitesse de propagation d'ondes acoustiques et de fréquence de résonance sont réalisées sur des éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm (Figures II.57 et II.58 page suivante).

Ces grandeurs dépendant de la compressibilité isentropique (variation de volume sous l'action d'une pression) et de la masse volumique du milieu de propagation, leur variation traduit donc l'apparition d'hétérogénéités dans le milieu de propagation.

Dans le cas de bétons affectés par la réaction alcali-silice, ces hétérogénéités peuvent être des microfissures dans la matrice cimentaire et les granulats, ou la formation de gel d'alcali-réaction.

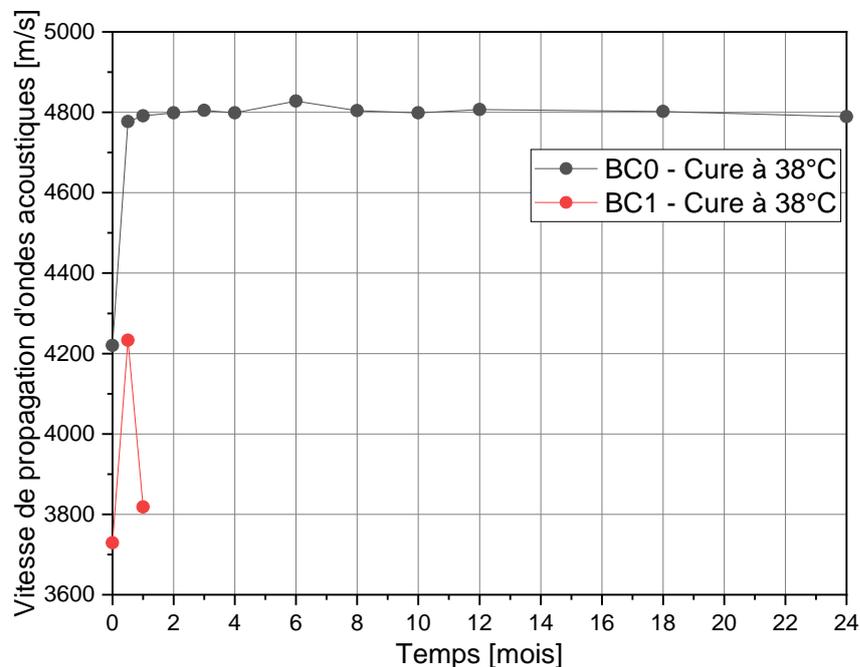


FIGURE II.57 – Suivi de la vitesse de propagation d'ondes acoustiques dans les bétons BC0 et BC1 conservés à 38 °C et 100 %HR

La vitesse de propagation d'ondes acoustiques et la fréquence de résonance des éprouvettes BC0 présentent une augmentation de 0 à 2 semaines, puis une stabilisation. L'augmentation est attribuée à l'hydratation des phases cimentaires qui modifient de manière significative la microstructure du béton au jeune âge, puis la stabilisation à partir de 2 semaines traduit l'absence de dégradations majeures du béton au delà de cette période.

Comme dans le cas des variations dimensionnelles (partie II.4.3.1 page 107), le suivi des éprouvettes BC1 n'a pu être assuré après 2 mois, compte tenu de leur état de dégradation avancé. La chute brutale de la vitesse de propagation d'ondes acoustiques et de la fréquence de résonance après 15 jours (également observée pour l'éprouvette BC2) est le résultat de l'évolution majeure de la microstructure du béton sous l'action de la réaction

alcali-silice, qui engendre la formation de fissures au sein de la matrice cimentaire, ainsi que la formation de gel d'alcali-réaction imprégnant la matrice et comblant les porosités.

La possibilité de réaliser les mesures de fréquence de résonance pour l'éprouvette BC2 à 3 mois suggère un endommagement par fissuration moins conséquent que pour le béton BC1, ce qui cohérent avec le gonflement libre du béton BC2 plus limité que pour BC1.

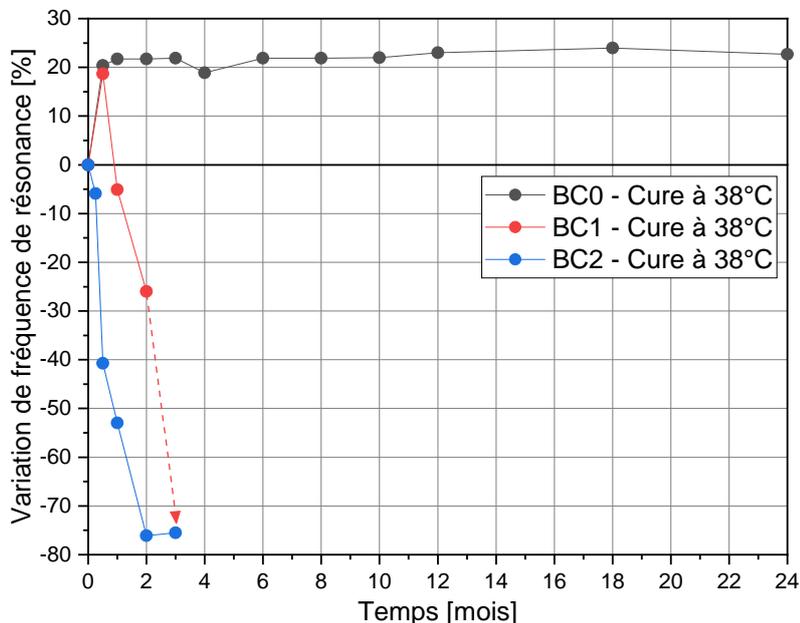


FIGURE II.58 – Suivi de l'évolution de la fréquence de résonance des bétons BC0, BC1 et BC2 conservés à 38 °C et 100 %HR

#### II.4.3.4 Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est déterminée sur trois éprouvettes cubiques 100 × 100 × 100 mm par formulation (BC0 et BC1). Les résultats obtenus pour chaque formulation à différentes échéances sont représentés sur la Figure II.59 page ci-contre. Il est à noter que les mesures de porosité sont uniquement indicatives, étant donné qu'un biais sur les valeurs peut résulter de la présence du gel d'alcali-réaction, qui possède un caractère extrêmement hydrophile (voir chapitre III).

De manière générale, la porosité accessible à l'eau du béton de formulation BC1 est plus élevée que celle du béton BC0 (72 % en moyenne), témoignant d'une plus faible compacité de la matrice cimentaire du béton BC0. Ce résultat est concordant avec les observations microstructurales réalisées au MEB, qui ont montré l'apparition de zones microporeuses et de fissures dans la matrice cimentaire de la formulation BC1 sous l'action de la réaction alcali-silice. De plus, le béton de formulation BC1 montre une expansion considérable et un endommagement par fissuration très important, ce qui est cohérent avec le fait qu'il possède la porosité accessible à l'eau la plus élevée.

Par ailleurs, la porosité accessible à l'eau du béton BC0 montre une tendance à la diminution jusqu'à 12 mois, ce qui peut être attribué à la poursuite des réactions d'hydratation des phases cimentaires. L'augmentation de porosité observée pour cette même formulation entre 12 et 24 mois pourrait être attribuée à la poursuite de la réaction alcali-silice, qui deviendrait alors prépondérante sur les réactions d'hydratation, vis-à-vis de la porosité du béton. À l'inverse, la porosité augmente pour le béton BC1, sous l'action de la formation

progressive de fissures dans la matrice cimentaire et les granulats, par poursuite de la réaction alcali-silice.

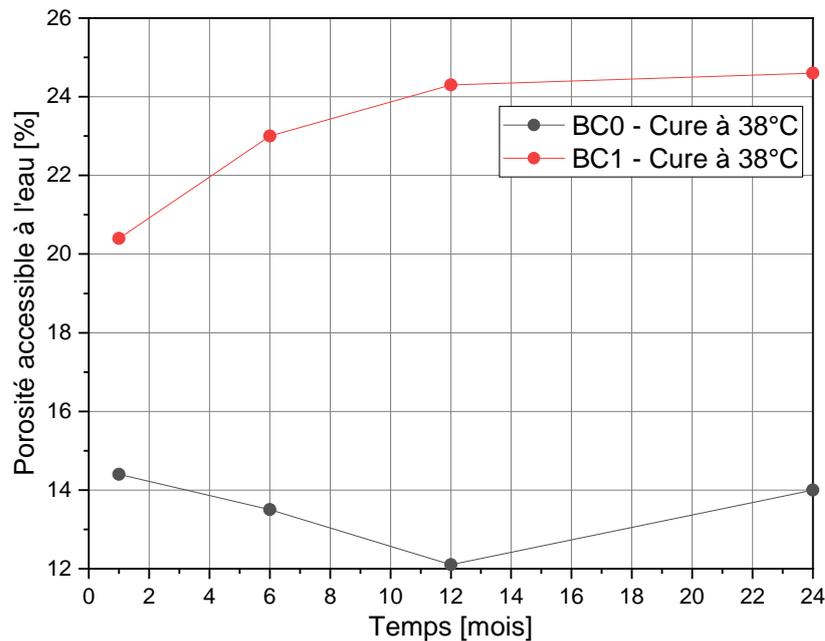


FIGURE II.59 – Suivi de la porosité accessible à l'eau des bétons BC0 et BC1 conservés à 38°C et 100%HR

#### II.4.3.5 Résistances mécaniques en compression et en flexion

Les mesures de résistances mécaniques en compression et en flexion 3 points sont réalisées sur trois éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm à chaque échéance. Leurs évolutions sont données en Figures II.60 et II.61 page suivante, respectivement.

De manière globale, les résistances mécaniques en compression et en flexion des éprouvettes de béton BC1 sont plus faibles que celles de la formulation BC0 (73 % en moyenne). Cette observation est attribuable aux espèces ioniques présentes en forte concentration dans le concentrat C1, qui sont susceptibles de modifier la nature des hydrates formés et d'affecter le taux d'hydratation du ciment.

Dans son travail de thèse, BENARD [162] a montré que des pâtes de ciment Portland hydratées à l'aide de solutions de nitrate de sodium concentrées ( $[\text{NaNO}_3]=3,53$  mol/L) voient leur résistance mécanique en compression à 90 jours diminuer d'environ 25 % par rapport à une pâte de ciment de référence préparée avec de l'eau.

À 90 jours, la résistance mécanique en compression du béton BC1 est plus faible d'environ 75 % (estimation par interpolation linéaire) que celle de BC0, ce qui peut être attribué à l'effet délétère combiné de la salinité des solutions de gâchage et de la réaction alcali-silice.

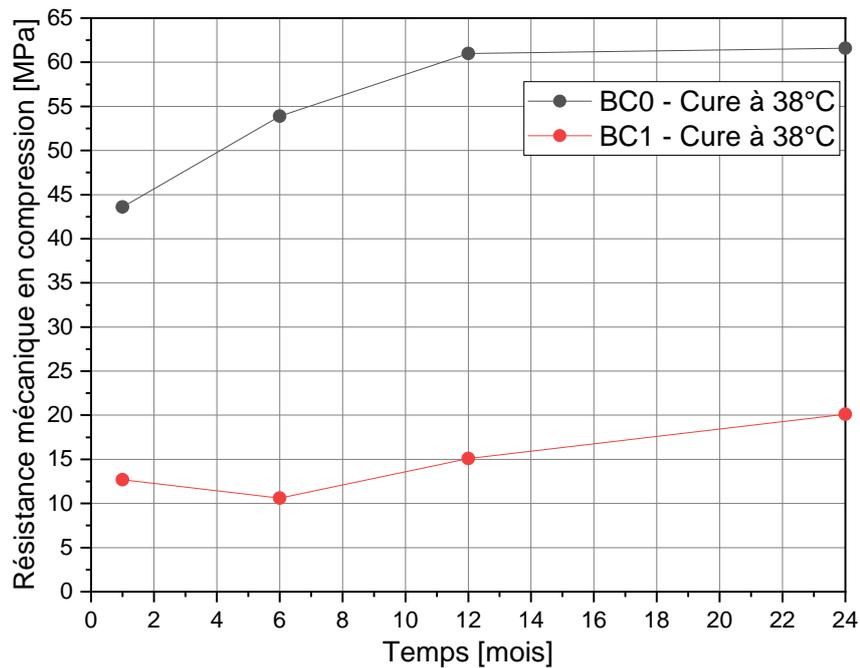


FIGURE II.60 – Suivi des résistances mécaniques en compression des bétons BC0 et BC1 conservés à 38 °C et 100 %HR

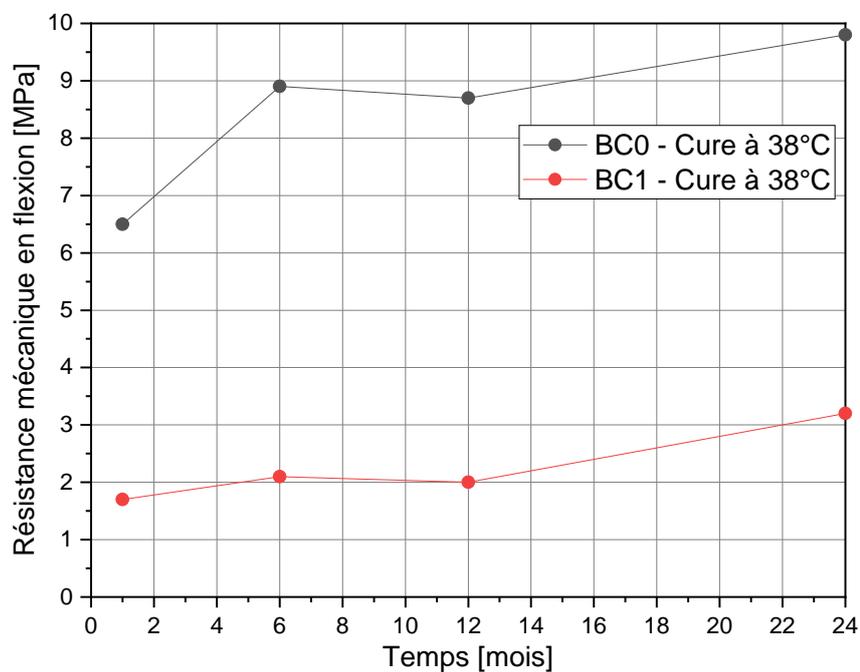


FIGURE II.61 – Suivi des résistances mécaniques en flexion 3 points des bétons BC0 et BC1 conservés à 38 °C et 100 %HR

#### II.4.4 Récapitulatif

Les analyses microstructurales réalisées au microscope optique en lumière transmise (LPA et LPNA) et au MEB couplé à l'analyse EDX permettent d'aboutir aux conclusions décrites ci-dessous.

- Dans la formulation BC0 : À 28 jours, le béton ne montre aucun signe de réaction alcali-silice et présente une microstructure compacte ainsi qu'une bonne cohésion générale. À 6 mois, des signes de réaction alcali-silice très localisés sont observés, avec l'apparition de microfissures intragranulaires et de gel d'alcali-réaction présent dans les porosités de la matrice cimentaire. Quelques zones microporeuses sont observées localement aux interfaces granulats-matrice cimentaire, sans endommagement mécanique général de la matrice cimentaire. À 12 mois et 24 mois, la réaction alcali-silice continue de progresser avec des granulats montrant des signes d'altération de plus en plus à cœur.
- Dans la formulation BC1 : À 28 jours, le béton présente une microstructure relativement poreuse et une cohésion générale moyenne. Il est affecté par la réaction alcali-silice, avec l'observation de fissures remplies de gel dans la matrice cimentaire (notamment dans les zones proches des grains de silex) et la présence de gel qui imprègne le béton dans sa globalité. À 6 mois, la présence de gel est toujours généralisée, avec les bulles d'air de la matrice cimentaire saturées en gel. Des fissures intragranulaires remplies de gel sont également observées. À partir de 12 mois, l'ouverture des fissures augmente, de même que la quantité de gel comblant la porosité et les fissures.
- Dans la formulation BC2 : À 28 jours, le béton est affecté par la réaction alcali-silice et la présence de gel est observée au sein des porosités et des bulles d'air de la matrice cimentaire. Les grains de silex présentent des signes de dégradation par les alcalins, ceux-ci n'étant pas préférentiellement localisés en bordure des grains. À 18 mois, les grains de silex sont attaqués à cœur par les alcalins. La présence de fissures au sein de la matrice cimentaire est toutefois plus limitée que pour le béton BC1.

De manière globale, les clichés MEB montrent à 28 jours une dégradation très localisée pour le béton BC0 alors qu'elle est déjà généralisée pour BC1 et BC2, avec la présence de fissures et de gel. À partir de 6 mois, les trois formulations sont touchées par la réaction alcali-silice, les formulations BC1 et BC2 présentant cependant une quantité de gel imprégnant la matrice cimentaire bien plus conséquente que BC0.

Ces observations microstructurales sont résumées en Tableau II.16 page suivante.

L'incorporation de concentrats alcalins influence donc la cinétique de la réaction alcali-silice et aboutit en un état de dégradation général du béton beaucoup plus avancé.

L'accélération de la cinétique de la réaction alcali-silice engendrée par l'incorporation du concentrat C1 est également délétère pour les propriétés du béton, avec :

- une expansion significative dès deux semaines, qui aboutit en un endommagement sévère du matériau avec des expansions de l'ordre de la dizaine de mm/m à 3 mois (contre une expansion moyenne de 12  $\mu\text{m}/\text{m}$  pour le béton gâché à l'eau pure);
- une augmentation de masse d'environ 4 % (contre 0,6 % en moyenne pour le béton gâché à l'eau pure), attribuable au déroulement de la réaction alcali-silice et à la présence de gel;
- un état de fissuration important, visible dès deux semaines par les essais acoustiques;
- une porosité accessible à l'eau exacerbée par la réaction alcali-silice et la formation

de fissures, avec une augmentation moyenne de la porosité de 72 % en comparaison avec le béton gâché à l'eau pure ;

- des propriétés mécaniques fortement diminuées, avec une diminution des résistances mécaniques en compression et en flexion de 73 % en moyenne.

	Formulation BC0	Formulation BC1	Formulation BC2
28 jours	Pas de réaction alcali-silice. Microstructure compacte.	Microstructure relativement poreuse. Présence de gel d'alcali-réaction généralisée et remplissant des fissures dans la matrice cimentaire.	Attaque des grains de silex à cœur par les alcalins. Microfissuration avancée de la matrice cimentaire. Présence de fissures intergranulaires et d'un gel silico-sodique en leur sein.
6 mois	Présence très localisée de gel d'alcali-réaction dans la porosité de la matrice, de fissures intragranulaires et de zones microporeuses.	Présence généralisée de gel d'alcali-réaction, y compris dans des fissures intragranulaires.	–
12 mois	Présence de gel plus généralisée. Quantité de gel plus importante. Bordures réactionnelles plus épaisses.	Ouverture des fissures au contact granulat-matrice. Quantité de gel plus importante.	–
18 mois	–	–	Présence généralisée de gel d'alcali-réaction. Enrichissement en alcalins du cœur des grains de silex.
24 mois	Bordures réactionnelles plus épaisses. Dégradation à cœur des grains de silex.	Poursuite de l'ouverture des fissures au contact granulat-matrice et de la formation de gel.	–

TABLEAU II.16 – Résumé des observations microscopiques réalisées sur les bétons BC0, BC1 et BC2 conservés à 38 °C

L'incorporation du concentrat C2 engendre également la formation de fissures et de microfissures, ainsi qu'une expansion notable du béton dès deux semaines, qui reste cependant inférieure à celle du béton BC1.

Il est également notable que la réaction alcali-silice se déroule dans le béton BC0, bien qu'il soit gâché avec de l'eau pure. Cette observation confirme la réactivité accrue des granulats siliceux utilisés vis-à-vis de la réaction alcali-silice, qui a été mise en évidence par les analyses pétrographiques ainsi que les essais de réactivité aux alcalins.

#### En résumé...

Les granulats sont sujets à la réaction alcali-silice, même dans le cas d'un béton gâché à l'eau.

L'incorporation de concentrats alcalins dans le béton accélère la cinétique de la réaction alcali-silice et intensifie son effet délétère sur les propriétés du béton.

## II.5 Conséquences de la réaction alcali-silice dans les enrobés de concentrats

Après avoir étudié les influences de l'historique thermique et de la composition du concentrat cimenté sur le déroulement de la réaction alcali-silice et les propriétés du béton, la présente section propose d'investiguer les conséquences de la réaction alcali-silice sur des éprouvettes de béton représentatives des colis de déchets.

Les éprouvettes de béton étudiées dans cette section sont élaborées en y incorporant le concentrat simulé C2, représentatif des déchets cimentés dans la centrale de Doel, puis en leur faisant subir le cycle thermique représentatif de l'historique thermique des colis de déchets.

Ces éprouvettes ont été caractérisées aux échelles macroscopique et microscopique en section II.2.1 page 68, où il a pu être mis en évidence que l'exsudation de gel induite par la réaction alcali-silice se déroule au jeune âge du matériau, après quelques heures de cycle thermique. Les effets délétères de la réaction alcali-silice sur ce béton ont également pu être observés à l'échelle microscopique (voir section II.2.3.1 page 77), avec la formation de fissures intragranulaires et au sein de la matrice cimentaire, ainsi qu'avec la présence d'un gel recouvrant l'intégralité des constituants du béton.

Cet endommagement mécanique et la présence de gel impactant les propriétés du béton, il est d'intérêt pour l'ONDRAF de connaître l'influence de la réaction alcali-silice et de la production de gel sur ces propriétés – notamment en termes de stabilité volumique et de propriétés mécaniques – qui sont des points d'importance majeure pour le respect des réglementations en vigueur et garantir la conformité des colis de déchets.

Les résultats obtenus avec cette formulation de béton sont mis en vis-à-vis de ceux obtenus avec le béton gâché à l'eau pure (BC0) et conservé à 38 °C et 100 %HR, peu touché par la réaction alcali-silice, qui a été étudié dans la section II.4.

### II.5.1 Caractérisation des éprouvettes de béton

#### II.5.1.1 Variations dimensionnelles

Les mesures dimensionnelles, réalisées sur des éprouvettes 70 × 70 × 282 mm de béton BC0 (conservé à 38 °C et 100 %HR) et BC2 (soumis au cycle thermique), sont représentées en Figure II.62 page suivante.

Les éprouvettes de béton BC2 (représentatives des colis de déchets) montrent une expansion notable de 397 µm/m deux semaines après l'application du cycle thermique. L'expansion des éprouvettes continue jusqu'à se stabiliser après avoir atteint une valeur d'environ 2050 µm/m à 18 mois. Ces observations sont en accord avec les observations menées en section II.2.1 page 68, qui montrent que cette formulation de béton soumise au cycle thermique est affectée par une réaction alcali-silice généralisée dès les premières heures du cycle thermique.

Il est à noter que le suivi dimensionnel des éprouvettes a débuté une semaine après le malaxage, soit à l'issue du cycle thermique pour le matériau BC2. Le gonflement éventuel lié à la production de gel pendant le cycle thermique n'est donc pas pris en compte dans la Figure II.62.

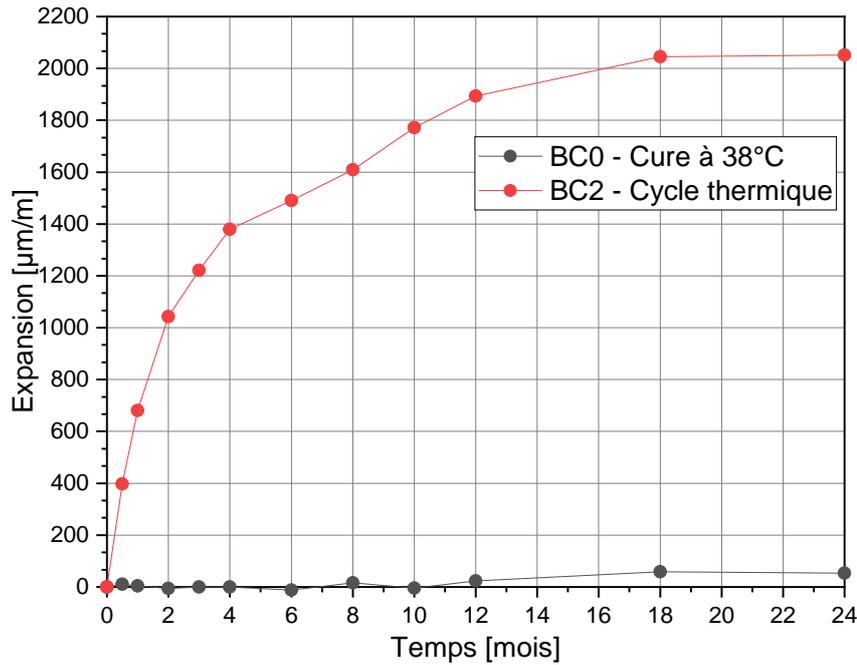


FIGURE II.62 – Suivi des variations dimensionnelles des bétons BC0 (conservé à 38 °C et 100 %HR) et BC2 (soumis au cycle thermique)

### II.5.1.2 Variations pondérales

Les mesures de variations pondérales sont réalisées sur les éprouvettes 70×70×282 mm utilisées pour le suivi dimensionnel. Les données sont représentées en Figure II.63.

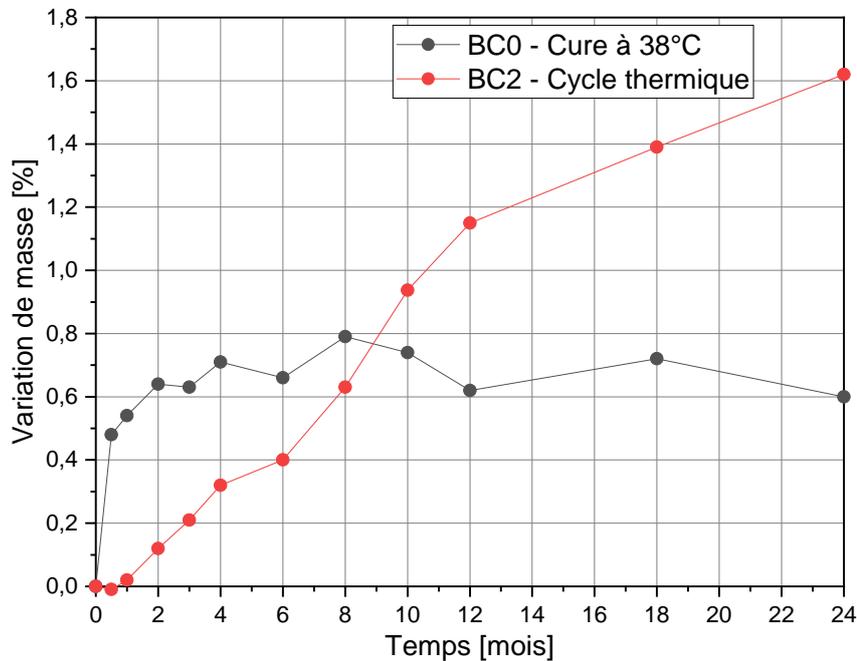


FIGURE II.63 – Suivi des variations pondérales des bétons BC0 (conservé à 38 °C et 100 %HR) et BC2 (soumis au cycle thermique)

Les éprouvettes de formulation BC2, pourtant sujettes à l'alcali-réaction, présentent pendant le premier mois un gain de masse extrêmement limité, mais qui augmente ensuite de façon régulière sans qu'aucun plateau ne soit atteint à 24 mois.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'évolution initialement limitée :

- lorsque le suivi pondéral débute, les éprouvettes BC2 présentent une hydratation plus avancée que le matériau BC0 du fait du cycle thermique initial, ce qui tend à limiter la reprise d'eau ultérieure pour compenser l'auto-dessiccation,
- la présence de gel d'alcali-réaction avant mise en cure sature la porosité de la matrice et limite donc la diffusion de l'eau au sein des éprouvettes.

En parallèle, le caractère hydrophile des gels d'alcali-réaction provoque leur reprise en eau, se traduisant par l'augmentation de masse des éprouvettes qui finit par dépasser celle des éprouvettes BC0 à partir d'environ 9 mois.

### II.5.1.3 Essais acoustiques

Les mesures de vitesse de propagation d'ondes acoustiques et de fréquence de résonance sont réalisées sur des éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm.

Les évolutions de la vitesse de propagation d'ondes acoustiques et de la fréquence de résonance sont présentées en Figures II.64 et II.65 page suivante, respectivement.

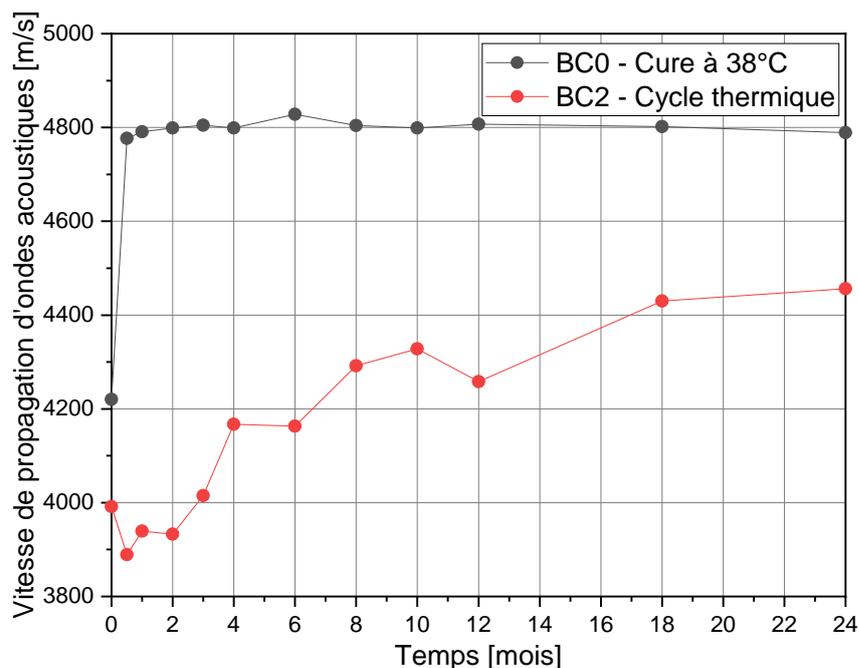


FIGURE II.64 – Suivi de la vitesse de propagation d'ondes acoustiques des bétons BC0 (conservé à 38 °C et 100 %HR) et BC2 (soumis au cycle thermique)

La vitesse de propagation d'ondes acoustiques et la fréquence de résonance des éprouvettes du béton BC2 montrent une diminution jusqu'à 2 semaines, traduisant une diminution du module du béton qui résulte de son endommagement suite à la formation de gel et de fissures en son sein. Au delà et jusqu'à 12 mois, une augmentation considérable de ces grandeurs est observée, traduisant une augmentation du module mécanique du béton et donc la prépondérance de sa bonne structuration sur la formation de fissures. De 12 à 24 mois, ces grandeurs varient de manière plus modérée, ce qui peut être attribué au

ralentissement de l'évolution de la microstructure et de l'apparition de fissures dans le matériau.

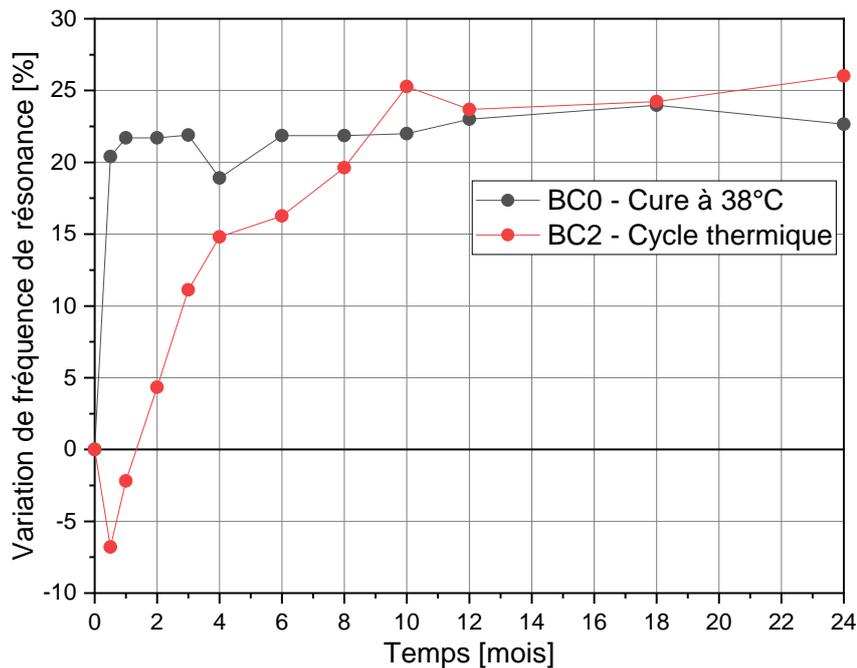


FIGURE II.65 – Suivi de l'évolution de la fréquence de résonance des bétons BC0 (conservé à 38 °C et 100 %HR) et BC2 (soumis au cycle thermique)

#### II.5.1.4 Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est déterminée sur trois éprouvettes cubiques 100 × 100 × 100 mm par formulation (BC0 et BC2). Les résultats obtenus pour chaque formulation à différentes échéances sont représentés sur la Figure II.66 page suivante.

De manière générale, la porosité accessible à l'eau du béton de formulation BC2 est plus élevée que celle du béton BC0 (34 % en moyenne), témoignant d'une plus faible compacité de la matrice cimentaire, comme observé précédemment par MEB (sections II.2.3.1 page 77 et II.4.2 page 97).

Elle tend à croître au cours du temps, ce qui est attribué à la formation de fissures par la réaction alcali-silice. La diminution de porosité toutefois observée entre 6 et 12 mois peut être expliquée par les hypothèses suivantes :

- les incertitudes de mesure amènent une surestimation de la valeur de porosité à 6 mois et une sous-estimation de celle à 12 mois ;
- l'hydratation des phases cimentaires est prépondérante sur la formation de fissures durant cette période (ce qui pourrait être en accord avec la bonne structuration du matériau suggérée par les essais acoustiques), engendrant une diminution de la porosité.

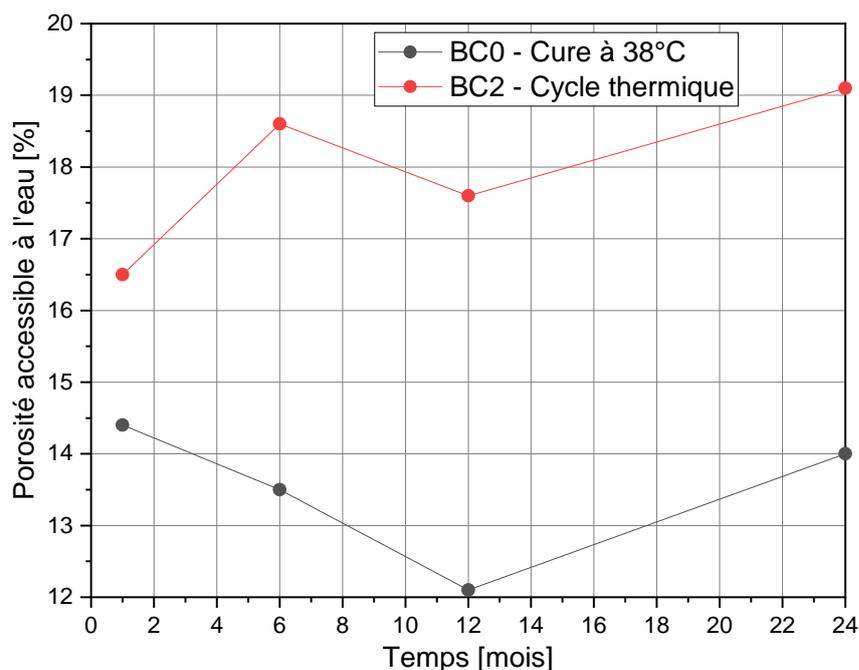


FIGURE II.66 – Suivi de la porosité accessible à l'eau des bétons BC0 (conservé à 38 °C et 100%HR) et BC2 (soumis au cycle thermique)

### II.5.1.5 Résistances mécaniques en compression et en flexion

Les mesures de résistances mécaniques en compression et en flexion 3 points sont réalisées sur trois éprouvettes  $70 \times 70 \times 282$  mm à chaque échéance. Leurs évolutions sont données en Figures II.67 et II.68 page suivante, respectivement.

De manière globale, les résistances mécaniques en compression et en flexion des éprouvettes de béton BC2 sont plus faibles que celles de la formulation BC0 (50 % et 52 % en moyenne, respectivement), ce qui peut être imputé aux espèces boratées apportées par le concentrat ainsi qu'à l'élévation de température durant le cycle thermique auquel a été soumis le béton BC2, qui possèdent une influence délétère sur les propriétés mécaniques des bétons à plus long terme [163-165].

Les résistances mécaniques du béton BC2 montrent des tendances croissantes avec une augmentation :

- de 15 MPa à 40 MPa de 2 semaines à 24 mois en compression ;
- de 3,3 MPa à 4,9 MPa de 2 semaines à 24 mois en flexion ;

Ainsi, malgré la formation de fissures engendrée dans le matériau par la réaction alcali-silice, l'hydratation des phases cimentaires semble conférer une bonne cohésion générale à la matrice cimentaire. L'augmentation de la résistance en flexion, dont la mesure est sensible à la présence de fissures dans l'échantillon, pourrait être imputable à la présence de gel qui présente un aspect collant et pourrait contribuer à la cohésion globale du béton. Si ce gel voit sa composition s'enrichir en calcium au cours du temps, faisant tendre sa structure vers celle de C-S-H (ce point sera abordé en partie III.3.2.1 page 146), ces phases néoformées peuvent également posséder un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques du béton.

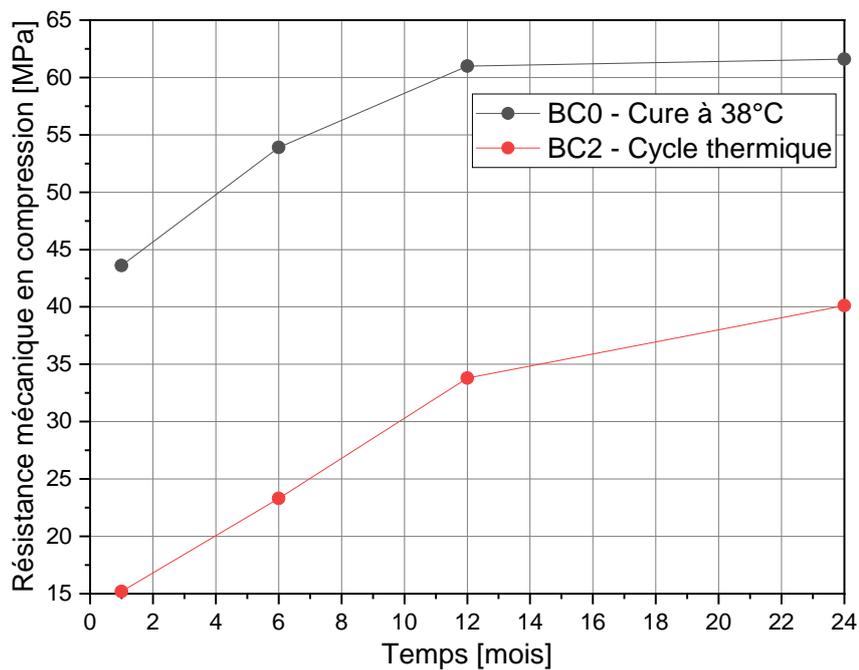


FIGURE II.67 – Suivi des résistances mécaniques en compression des bétons BC0 (conservé à 38 °C et 100 %HR) et BC2 (soumis au cycle thermique)

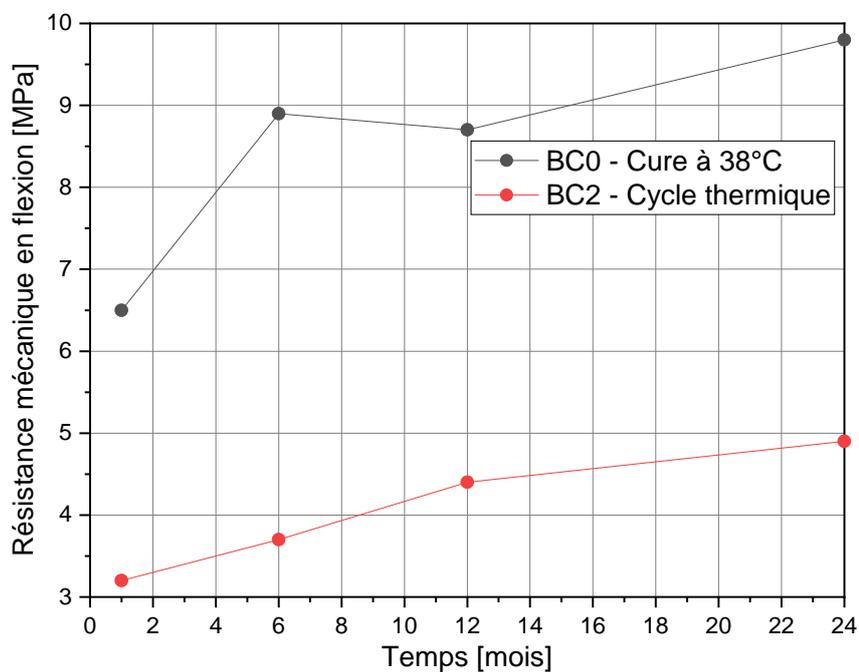


FIGURE II.68 – Suivi des résistances mécaniques en flexion 3 points des bétons BC0 (conservé à 38 °C et 100 %HR) et BC2 (soumis au cycle thermique)

### II.5.1.6 Pression de gonflement

Dans le but d'évaluer les pressions engendrées par la production de gel et l'expansion du béton liées à la réaction alcali-silice, des éprouvettes de béton BC0 et BC2 sont mises en œuvre dans des cellules de mesure de pression de gonflement à contrainte imposée, selon une épreuve technique de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) [166].

Ce dispositif, dont une représentation schématique est donnée en Figure II.69, consiste en une cellule cylindrique contenant l'éprouvette de béton, dont les faces supérieure et inférieure sont couvertes par des frittés métalliques (permettant la percolation d'une solution à travers l'éprouvette), le fritté supérieur étant relié à un capteur de force (qui permet de mesurer la pression exercée par la face supérieure de l'éprouvette de béton).

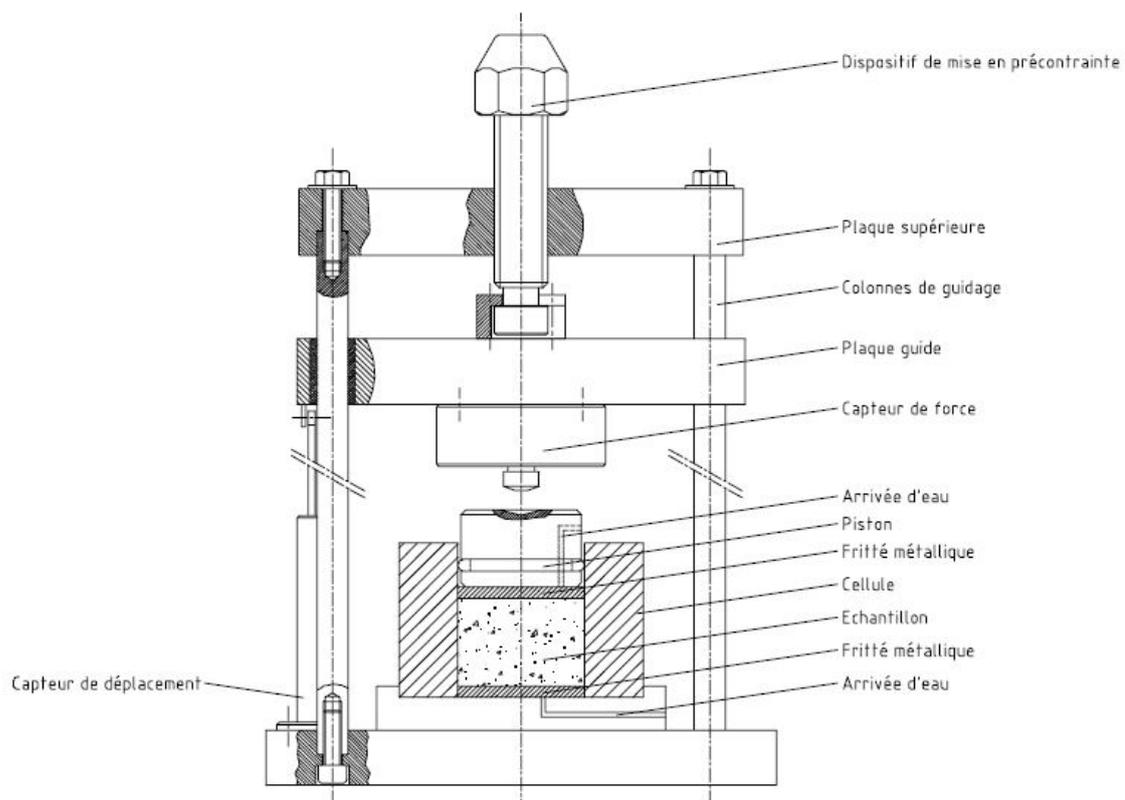


FIGURE II.69 – Schéma du dispositif de mesure des contraintes d'expansion [166]

Le protocole de mise en place du dispositif de mesure de pression de gonflement est décrit ci-après.

La cellule (de diamètre intérieur 110 mm) destinée à contenir le béton est tout d'abord mise en place sur bouchon en Téflon, qui permet d'éviter l'écoulement du béton frais par le bas de la cellule et surélève l'éprouvette dans la cellule durant la prise (afin de laisser de l'espace pour le fritté qui sera en contact avec la face inférieure de l'éprouvette, une fois le bouchon retiré et la cellule mise en place sur le dispositif de mesure).

Le béton est ensuite préparé selon le protocole de gâchée détaillé en section II.1.4 page 61 et est coulé dans la cellule préalablement bouchée par le dessous. Une épaisseur de béton de 50 mm est coulée, pour aboutir à une éprouvette cylindrique de 110 × 50 mm.

Le haut de la cellule est fermé à l'aide de Parafilm M afin de limiter la dessiccation du

béton, puis le béton frais est laissé au repos pendant 7 jours dans une salle thermostatée à  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  pour en assurer la prise. Aucun cycle thermique n'est appliqué sur le béton BC2 en regard des contraintes engendrées par le volume et la masse élevés de la cellule qui contient le béton.

Après 7 jours, le Parafilm M et le bouchon en Téflon sont retirés, puis la cellule contenant le béton est placée sur le reste du dispositif, au dessus du fritté inférieur. Le fritté supérieur est alors mis en place au contact de l'éprouvette de béton, puis il est mis en précontrainte à une force de 1 kN (soit une pression rapportée à la surface de la face supérieure de l'éprouvette de 0,105 MPa). Une photographie du dispositif mis en place dans la salle thermostatée à  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  est donnée en Figure II.70.



FIGURE II.70 – Photographie du dispositif de mesure des pressions de gonflement

Après 14 jours de mise en précontrainte à 1 kN, les réservoirs destinés à contenir la solution de percolation (à gauche de la Figure II.70) sont alors remplis d'une solution de type « eau cimentaire », préparée selon l'épreuve technique [166]. Cette solution est composée de NaOH à 4 g/L, de KOH à 28 g/L et de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ajouté jusqu'à en atteindre la limite de solubilité. Après remplissage, les réservoirs sont pressurisés à 2,5 bar au moyen de diazote  $\text{N}_2$ , permettant la progression de la solution au travers du fritté inférieur et sa mise en contact avec la face inférieure de l'éprouvette de béton.

Les valeurs de forces mesurées par les capteurs sont alors relevées régulièrement afin d'en suivre l'évolution, une augmentation de pression traduisant une tendance au gonflement du béton contraint dans la cellule.

Durant toute la durée du suivi (jusqu'à environ 18 mois après gâchée), aucune augmentation de pression n'est observée, qu'il s'agisse du béton BC0 ou du béton BC2. Au contraire, la force tend à diminuer légèrement au cours du temps, à raison d'environ  $-0,02$  kN par semaine. Elle est réajustée à 1 kN au moyen de la vis de serrage, de façon

hebdomadaire.

Cette diminution suggère qu'aucune pression de gonflement significative n'est engendrée par les bétons BC0 et BC2 et peut être attribuée aux hypothèses suivantes (qui ne pourront être vérifiées qu'après démontage de la cellule) :

- les capteurs de force présentent une dérive qui excède les variations engendrées par le gonflement du béton ;
- les bétons, conservés à  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  sans contrôle de l'humidité relative, sont sujets à un retrait endogène ;
- le béton subit un endommagement mécanique suite au déroulement de la réaction alcali-silice et à la formation du gel en milieu contraint, ce dernier pouvant s'exsuder au travers des frittés.

## II.5.2 Récapitulatif

Les éprouvettes de béton BC2 soumises au cycle thermique, représentatives des enrobés de concentrats réels, ont montré des signes d'alcali-réaction dès les premières heures du cycle thermique :

- production et exsudation massive de gel silico-alcalin pendant les 7 jours du cycle thermique (notamment durant l'élévation de température à  $90^\circ\text{C}$ ), qui se poursuivent ensuite avec une cinétique beaucoup plus modérée ;
- expansion qui se stabilise à  $2050 \mu\text{m}/\text{m}$  après 18 mois de cure à  $38^\circ\text{C}$  et 100 %HR, lorsque le béton peut se déformer librement ;
- porosité accessible à l'eau qui augmente au cours du temps ;
- fissuration au sein du matériau (granulats et matrice cimentaire) qui apparaît progressive et n'empêche pas la bonne structuration du matériau, comme suggéré par les essais acoustiques.

Malgré cet endommagement, la bonne structuration du béton lui permet de conserver des performances mécaniques compatibles avec celles attendues en Belgique pour une matrice d'enrobage de déchets homogènes [167, 168] :

- sa résistance à la compression augmente de 15 MPa à 40 MPa de 2 semaines à 24 mois et reste donc largement supérieure à la valeur minimale requise de 8 MPa ;
- sa résistance à la flexion augmente de 3,3 MPa à 4,9 MPa de 2 semaines à 24 mois et excède donc la borne minimale de 1 MPa.

Par ailleurs, lorsque ses déformations sont empêchées, le béton BC2 ne génère pas de pression de gonflement sur la durée de l'étude. Ce résultat reste toutefois à confirmer à plus long terme et avec un béton soumis à un cycle thermique initial.

### En résumé...

Les bétons représentatifs des enrobés réels sont soumis à une réaction alcali-silice menant à une altération progressive et modérée de leurs propriétés sur les deux années d'étude.

Ils présentent des propriétés mécaniques qui restent supérieures aux réglementations en vigueur et ne génèrent pas de pression de gonflement à déformation empêchée.

## II.6 Conclusion

La réaction alcali-silice observée dans le cas des bétons formulés pour le conditionnement de concentrats d'évaporation a été étudiée en élaborant des bétons à partir d'un ciment représentatif de celui utilisé en Belgique pour l'enrobage des concentrats, de granulats siliceux réactifs vis-à-vis de la réaction alcali-silice et en apportant l'eau nécessaire à l'hydratation du ciment au moyen de solutions simulant les concentrats cimentés.

Cette réaction a été reproduite au laboratoire, avec des cinétiques rapides de quelques heures, permettant la formation d'un gel d'alcali-réaction de composition similaire à celle observée pour les gels présents en surface des colis de déchets (forte teneur en sodium et très faible teneur en calcium).

L'historique thermique subi par le béton au jeune âge possède une forte influence sur le déroulement de la réaction alcali-silice. En effet, l'élévation de température initiale accélère considérablement la cinétique d'exsudation du gel : celle-ci se produit après quelques heures pour un matériau ayant subi le cycle thermique représentatif de l'historique thermique des enrobés de concentrats, mais nécessite plusieurs mois si le même matériau a été conservé à température ambiante dès le jeune âge.

L'exsudation du gel au jeune âge du béton semble posséder un effet bénéfique sur sa stabilité volumique à moyen terme, puisqu'en l'absence du cycle thermique, le gel se forme au sein de la matrice cimentaire mais n'est pas directement exsudé, ce qui engendre une expansion et un endommagement mécanique ultérieurs plus importants du béton.

L'incorporation d'un concentrat fortement alcalin dans le béton accélère également considérablement le déroulement de la réaction alcali-silice. En effet, un béton incorporant un concentrat simulé montre des signes de réaction alcali-silice visibles au MEB et au microscope optique à partir de 28 jours, contre 6 mois pour un matériau témoin gâché à l'eau. Elle intensifie également les conséquences délétères de la réaction alcali-silice sur le béton, notamment en termes d'expansion, de fissuration et de résistances mécaniques.

La substitution d'une partie des ions hydroxyde et nitrate du concentrat C1 par les espèces contenues dans C2 permet de limiter l'endommagement du béton, qui montre à moyen terme de la fissuration et une expansion plus modérées.

Les éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats – qui incorporent le concentrat alcalin C2 simulant les concentrats de Doel et sont soumises au cycle thermique – présentent une diminution de leurs propriétés suite à la réaction alcali-silice, en termes d'expansion, de fissuration et de résistances mécaniques.

Cet endommagement reste cependant progressif et relativement limité par la bonne structuration du béton, puisqu'après 24 mois de cure à 38 °C et 100 %HR, celui-ci montre une expansion stabilisée (lorsqu'il peut se déformer librement) et possède des résistances mécaniques à la compression et à la flexion supérieures aux valeurs minimales exigées en Belgique pour une matrice cimentaire d'enrobage de déchets homogènes.

Ce travail a montré la possibilité de produire du gel au laboratoire à partir d'éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats. Des différences de propriétés rhéologiques ont été mises en évidence pour les gels recueillis en surface des éprouvettes de béton, qui pourraient résulter de compositions chimiques différentes. Pour étudier de façon plus approfondie les propriétés du gel en fonction de sa composition, la suite de l'étude se focalisera sur leur synthèse directe au laboratoire et la caractérisation des produits obtenus.

# Produits d'alcali-réaction synthétiques : élaboration et caractérisation

## Sommaire du présent chapitre

<b>III.1 Formulation et synthèse des gels synthétiques</b>	<b>127</b>
III.1.1 Formulation des gels . . . . .	127
III.1.2 Protocole de synthèse . . . . .	129
III.1.3 Vérification de la composition . . . . .	132
III.1.4 Récapitulatif . . . . .	135
<b>III.2 Comportement du gel vis-à-vis de l'environnement</b>	<b>136</b>
III.2.1 Mise en évidence de la carbonatation . . . . .	136
III.2.2 Séchage et reprise d'eau . . . . .	138
III.2.3 Récapitulatif . . . . .	142
<b>III.3 Caractérisations structurales</b>	<b>143</b>
III.3.1 Eau contenue dans le gel . . . . .	143
III.3.2 Réseau silicaté . . . . .	146
III.3.3 Récapitulatif . . . . .	158
<b>III.4 Caractérisations rhéologiques</b>	<b>160</b>
III.4.1 Établissement du protocole de caractérisation . . . . .	160
III.4.2 Caractérisation d'un gel synthétique complet . . . . .	163
III.4.3 Influence de la température . . . . .	167
III.4.4 Influence de la composition . . . . .	169
III.4.5 Récapitulatif . . . . .	171
<b>III.5 Conclusion</b>	<b>173</b>

Ce chapitre porte sur une seconde voie d'étude des gels d'alcali-réaction observés en surface des enrobés de concentrats, à partir de gels synthétiques élaborés au laboratoire.

Comparée à la première voie d'obtention de gels à partir d'éprouvettes de béton étudiée précédemment au chapitre II, cette approche présente les avantages de :

- produire du gel rapidement, sans contrainte cinétique liée au développement de la réaction alcali-silice ;
- produire du gel en quantité désirée (plus importante qu'à partir d'éprouvettes de béton) ;
- permettre de contrôler la composition des gels synthétisés.

Cette partie de l'étude a pour finalité d'approfondir la relation liant la composition des gels synthétiques à leur structure moléculaire ainsi qu'à leurs propriétés rhéologiques, afin que l'ONDRAF puisse a posteriori envisager des voies de récupération et de reconditionnement des gels présents en surface des enrobés de concentrats en fonction de leur composition.

Dans un premier temps, le programme expérimental détaillant les différentes compositions de gels synthétiques étudiées dans la suite du chapitre sera développé, accompagné du protocole de synthèse mis au point pour leur élaboration et des précautions prises durant celui-ci.

L'influence de l'environnement auquel ces gels sont exposés sera par la suite approfondie – notamment en termes de carbonatation, de séchage et de reprise en eau – afin d'établir les précautions à mettre en œuvre pour éviter leur altération lors de leur manipulation, de leur stockage et de leur analyse.

La structure des gels précédemment synthétisés sera investiguée au moyen de diverses techniques analytiques. Les différentes formulations de gel permettront d'étudier l'influence de la composition des gels d'alcali-réaction sur leur structure, notamment en termes de réseau silicaté.

Le comportement rhéologique de ces gels sera finalement étudié au moyen d'un protocole de caractérisation dont l'établissement sera détaillé dans ce chapitre. L'influence de la composition des gels et de la température sur leur comportement rhéologique sera approfondie.

### III.1 Formulation et synthèse des gels synthétiques

Cette section vise dans un premier temps à présenter les différentes formulations de gels synthétiques étudiées dans la suite de ce chapitre, accompagnées de précisions concernant leur rôle dans l'étude.

Le protocole de synthèse de ces gels est par la suite détaillé et met en évidence les précautions à mettre en œuvre afin de limiter leur altération.

Un protocole de vérification de la composition des gels précédemment synthétisés est finalement établi, basé sur leur mise en solution et l'analyse élémentaire des solutions résultantes.

#### III.1.1 Formulation des gels

Deux lots de gel seront étudiés dans ce chapitre :

- un gel noté « gel complet », de composition représentative de celle des gels observés en surface des enrobés de concentrats ;
- des gels de composition simplifiée, permettant d'étudier l'influence de différentes espèces (Al, B, Ca, Na et H<sub>2</sub>O) sur leur structure.

La composition du gel synthétique « complet », donnée en Tableau III.1, est basée sur la composition moyenne des gels observés en surface des colis issus de la campagne de conditionnement 95-K001. Seule la concentration en aluminium est fixée à sa valeur maximale. Par ailleurs, les espèces présentes à une teneur inférieure à 1 mmol/kg<sub>gel</sub> sont négligées.

Espèce	Gel complet [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	95-K001 [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	Espèce	Gel complet [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	95-K001 [mmol/kg <sub>gel</sub> ]
Cl <sup>-</sup>	147	147	Ca <sup>2+</sup>	6	5,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	49	48,8	Fe <sup>3+</sup>	3	3,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7	6,8	Zn <sup>2+</sup>	32	32,4
F <sup>-</sup>	3	3,3	B	20	20,1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7	7,0	Na <sup>+</sup>	5927	5927
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	1,2	SiO <sub>2</sub>	5789	5789
Al <sup>3+</sup>	22	22,3	HO <sup>-</sup>	5786	-
%H <sub>2</sub> O	41 %	41 %			

TABLEAU III.1 – Composition théorique du gel synthétique « complet » (non radioactif) représentatif des gels produits par les colis de la campagne de conditionnement 95-K001

La concentration moyenne en ions hydroxyde dans les gels produits par les enrobés de concentrats n'ayant pas été communiquée, elle est calculée de façon à assurer l'électroneutralité du produit. Cette teneur en hydroxydes sera utilisée comme variable d'ajustement pour la reconstitution des gels synthétiques.

Une teneur en eau moyenne de 41 %mass. a été fournie par l'ONDRAF pour les gels observés en surface des enrobés de concentrats issus de la campagne de conditionnement 95-K001. Le gel complet sera donc reconstitué en incorporant cette teneur en eau.

Un lot de gels de composition simplifiée est également élaboré au laboratoire. Ces gels sont synthétisés avec des teneurs variables en aluminium, bore, calcium, sodium et eau afin d'étudier l'influence de ces espèces sur les propriétés et la structure des produits d'alcali-réaction.

Un échantillon de référence constitué uniquement de silicium et de sodium est élaboré avec un rapport molaire Na/Si de 1,024 et une teneur en eau d'environ 41 % (composition du gel complet). D'autres échantillons sont ensuite synthétisés dans le but d'étudier les influences :

- de l'aluminium, avec 5 échantillons composés de Si, Na et Al pour des rapports Na/Si de 1,024 et Al/Si compris entre 0,004 (composition du gel complet) et 0,038 (arbitraire, borne inférieure  $\times 10$ );
- du bore, avec 2 échantillons composés de Si, Na et B pour des rapports Na/Si de 1,024 et B/Si de 0,003 (gel complet) et 0,017 (borne inférieure  $\times 5$ );
- du calcium, avec 3 échantillons composés de Si, Na et Ca pour des rapports Na/Si de 1,024 et Ca/Si compris entre 0,001 (gel complet) et 0,231 (rapport typique de gels du génie civil [94, 132]);
- du sodium, avec 1 échantillon composé de Si et Na pour un rapport Na/Si de 1,331 (composition moyenne des gels en surface des colis de la campagne 03-K001);
- de l'eau, avec 3 échantillons composés de Si, Na et Ca (rapports molaires Na/Si et Ca/Si de 1,024 et 0,001, respectivement) avec des teneurs en eau comprises entre 35 % et 50 %. Un échantillon de type « complet » à 38 %H<sub>2</sub>O a également été synthétisé;
- combinées de l'aluminium et du bore, avec 1 échantillon composé de Si, Na, Al et B pour un rapport Na/Si de 1,024 et des rapports Al/Si et B/Si de 0,038 et 0,017, respectivement.

Un récapitulatif des différents gels synthétisés est donné en tableau III.2.

Influence	%H <sub>2</sub> O	Na/Si	Ca/Si	Al/Si	B/Si	Nom de l'échantillon
–	40,0	1,024	0,001	0,004	0,003	Gel complet
Référence	40,6	1,024	0	0	0	SiNa
Influence Al	41,1	1,024	0	0,004	0	SiNaAl
	40,3	1,024	0	0,013	0	SiNaAl $\frac{1}{3}$ +
	39,6	1,024	0	0,019	0	SiNaAl $\frac{1}{2}$ +
	39,2	1,024	0	0,026	0	SiNaAl $\frac{2}{3}$ +
	38,3	1,024	0	0,038	0	SiNaAl+
Influence B	41,4	1,024	0	0	0,003	SiNaB
	41,2	1,024	0	0	0,017	SiNaB+
Influence Ca	41,0	1,024	0,001	0	0	SiNaCa
	41,4	1,024	0,010	0	0	SiNaCa+
	60,4	1,024	0,231	0	0	SiNaCa++
Influence Na	41,4	1,331	0	0	0	SiNa+
Influence H <sub>2</sub> O	36,5	1,024	0	0	0	SiNa35 %H <sub>2</sub> O
	34,8	1,024	0,001	0	0	SiNaCa35 %H <sub>2</sub> O
	45,0	1,024	0,001	0	0	SiNaCa45 %H <sub>2</sub> O
	50,2	1,024	0,001	0	0	SiNaCa50 %H <sub>2</sub> O
Influence H <sub>2</sub> O	38,0	1,024	0,001	0,004	0,003	Gel complet 38 %H <sub>2</sub> O
Influences Al et B	37,3	1,024	0	0,038	0,017	SiNaAl+B+

TABLEAU III.2 – Récapitulatif des compositions des gels synthétisés au laboratoire –  
Rapports molaires

Il est à noter que la teneur en eau du gel synthétique *SiNaCa++* excède fortement

la teneur de 41 %H<sub>2</sub>O visée, puisque lors de la synthèse la formation d'un solide a été observée. Le solide formé confinant une partie de l'eau présente dans le système, toute l'eau souhaitée n'a pu être évaporée lors de la synthèse de ce gel (voir partie III.1.2).

### III.1.2 Protocole de synthèse

L'élaboration des gels de synthèse au laboratoire a été réalisée selon le protocole suivant :

1. Préparation de solutions mères concentrées pour apporter les différentes espèces souhaitées dans le gel ;
2. Ajout sous atmosphère inerte de petits volumes des solutions mères préparées en étape 1 à une solution commerciale de silicates de sodium, de manière à atteindre la composition visée pour le gel ;
3. Évaporation sous pression réduite de l'eau excédentaire apportée par les solutions, afin d'atteindre la teneur en eau souhaitée pour le gel ;
4. Transfert et conservation des échantillons sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) dans des pots hermétiquement clos.

Dans la suite de cette section, le protocole de synthèse sera illustré par la synthèse du gel complet. Tous les gels synthétisés ont été élaborés avec ce même protocole.

#### III.1.2.1 Préparation des solutions mères

Des solutions mères sont tout d'abord préparées afin de mettre en solution les espèces à incorporer dans le gel. Ces solutions mères sont élaborées par dissolution de sels dans de l'eau ultra-pure, à des concentrations proches de la limite de solubilité des sels afin de limiter au maximum l'apport d'eau dans le produit final.

Une incertitude est cependant présente sur la concentration de ces solutions, étant donné que les sels utilisés possèdent un caractère hygroscopique ou efflorescent non négligeable, qui peut modifier leur état d'hydratation. Les concentrations des solutions mères fabriquées à partir de tels sels sont donc vérifiées par ICP-AES et chromatographie ionique tandis que l'hydratation des sels est déterminée par ATG couplée à un spectromètre de masse. La composition de ces solutions et la stœchiométrie initiale des sels, recalculées à partir des résultats d'analyse, sont données en Tableau III.3.

Sel	Concentration [mmol/L]	Sel	Concentration [mmol/L]
CaCl <sub>2</sub> · 1,5H <sub>2</sub> O	2663,3	NaNO <sub>2</sub>	500,0
ZnCl <sub>2</sub>	5030,3	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 8,3H <sub>2</sub> O	108,6
FeCl <sub>3</sub> · 4,8H <sub>2</sub> O	1085,5	NaCl	4000,3
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18,2H <sub>2</sub> O	994,0	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1500,6
NaF	500,1	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 10,0H <sub>2</sub> O	500,2
NaNO <sub>3</sub>	1999,7	NaOH	10 000,0

TABLEAU III.3 – Composition des solutions mères et état d'hydratation des sels déterminées expérimentalement

Le silicium et la majorité du sodium ne sont pas apportés par des solutions préparées au laboratoire, mais par une solution commerciale de silicates de sodium (Béto 52T,

Wöllner GmbH). La composition de cette solution, déterminée à partir d'analyses par ICP-AES et chromatographie ionique, est donnée dans le Tableau III.4.

Espèce	[mmol/kg <sub>B52T</sub> ]	[g/kg <sub>B52T</sub> ]	%massique
SiO <sub>2</sub>	5178	311,1	31,1 %
NaOH	4960	198,4	19,8 %
H <sub>2</sub> O	27 229	490,5	49,1 %

TABLEAU III.4 – Composition du Béton 52T déterminée par ICP-AES et chromatographie ionique

### III.1.2.2 Mélange des solutions mères

La solution de Béton et les différentes solutions mères sont introduites avec un volume précis dans un ballon en perfluoroalkoxy (PFA). Le volume de chaque solution est calculé en fonction de la composition finale souhaitée pour le gel. Un exemple des volumes et masses introduits pour la formulation de 100 g de gel complet (masse finale du produit) est donné en Tableau III.5.

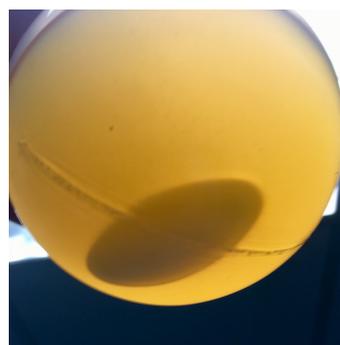
Solution	Volume [μL]	Solution	Volume [μL]
CaCl <sub>2</sub>	212	NaNO <sub>2</sub>	235
ZnCl <sub>2</sub>	645	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	4624
FeCl <sub>3</sub>	303	NaCl	1520
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1120	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1025
NaF	664	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1393
NaNO <sub>3</sub>	341	NaOH	2487
Béton 52T	111,810 g		

TABLEAU III.5 – Volumes de solutions mères et masse de Béton à introduire pour reconstituer 100 g de gel complet

Les différentes solutions mères sont introduites dans le ballon sous agitation (environ 400 rpm) et sous atmosphère de N<sub>2</sub> humide, puis le Béton 52T est ajouté au goutte à goutte pour limiter la formation de précipités insolubles en milieu basique. En effet, l'ordre inverse d'introduction (Béton puis solutions mères) engendre la formation de précipités rougeâtres de nature supposée ferrique (voir Figure III.1a page suivante). Les gels en surface des enrobés de concentrats ne présentant pas de précipités en leur sein, la première séquence d'introduction est favorisée afin d'obtenir un produit homogène (voir Figure III.1b page ci-contre).



(a) Introduction du Bétol puis des solutions mères : formation d'un précipité rougeâtre



(b) Introduction des solutions mères puis du Bétol : obtention d'un produit homogène

FIGURE III.1 – Influence de l'ordre d'introduction des solutions mères lors de la préparation des gels synthétiques (les barreaux aimantés sont visibles dans les ballons)

### III.1.2.3 Évaporation de l'eau excédentaire

À ce stade de la synthèse, le produit présente une teneur en eau plus élevée que celle visée (à titre d'exemple, le gel complet contient 53,5 %H<sub>2</sub>O). Elle est donc diminuée par évaporation sous pression réduite, afin de limiter l'élévation de température lors de cette étape et de minimiser la durée requise pour atteindre la teneur en eau souhaitée. Une partie de l'eau est ainsi évaporée du produit au moyen d'un évaporateur rotatif à une pression d'environ 30 mbar et une température de 55 °C.

L'avancement de l'évaporation est régulièrement contrôlé par pesée du ballon contenant l'échantillon, puis l'évaporation est stoppée une fois la teneur en eau souhaitée atteinte (environ 1 heure d'évaporation pour 100 g de gel). Durant l'évaporation, la formation de cristaux blanchâtres est observée sur la surface interne du ballon (voir Figure III.2). Ces cristaux sont réintroduits à la spatule dans le gel à chaque pesée (en minimisant au maximum les pertes de matière) et re-dissous sous l'effet de l'agitation causée par l'ébullition de l'eau.



FIGURE III.2 – Cristaux observés durant l'étape d'évaporation

### III.1.2.4 Transfert et conservation des échantillons

Une fois la teneur en eau souhaitée atteinte, le produit (beaucoup plus visqueux qu'avant évaporation) est transféré par écoulement gravitaire dans un récipient en polyéthylène haute densité (PEHD) (voir Figure III.3a page suivante). Ce transfert est réalisé sous balayage d'azote humide afin de limiter le séchage et la carbonatation du produit.

Le transfert du gel par écoulement gravitaire est préféré à un transfert mécanique, ce dernier incorporant de nombreuses micro bulles d'air dans l'échantillon (voir Figure III.3b) qui en sont difficilement éliminables et peuvent notamment affecter ses propriétés rhéologiques.



(a) Transfert du gel par écoulement gravitaire

(b) Gel transféré mécaniquement incorporant des micro bulles d'air (gauche) – Gel transféré par écoulement gravitaire (droite)

FIGURE III.3 – Étapes de transfert et de conservation sous atmosphère inerte des gels synthétiques

Le récipient est ensuite fermé puis scellé avec du Parafilm M afin de limiter la carbonatation et le séchage du gel.

La connaissance des concentrations et des volumes de solutions mères introduits dans le ballon et de la masse du gel après évaporation permet d'évaluer sa composition finale théorique. Elle est donnée dans le Tableau III.6 accompagnée des écarts par rapport à la formulation visée du Tableau III.1 page 127.

Espèce	Concentration [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	Écart	Espèce	Concentration [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	Écart
Cl <sup>-</sup>	147,6	0,5 %	Ca <sup>2+</sup>	5,7	0,3 %
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	49,0	0,5 %	Fe <sup>3+</sup>	3,3	0,4 %
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,9	0,4 %	Zn <sup>2+</sup>	32,6	0,6 %
F <sup>-</sup>	3,3	0,6 %	B	20,2	0,5 %
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7,0	0,5 %	Na <sup>+</sup>	5958	0,5 %
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,2	0,6 %	SiO <sub>2</sub>	5819	0,5 %
Al <sup>3+</sup>	22,4	0,5 %	HO <sup>-</sup>	5824	0,7 %
%H <sub>2</sub> O	40,0 %	2,4 %			

TABLEAU III.6 – Composition théorique du gel après évaporation, avec les écarts à la formulation du Tableau III.1 page 127

### III.1.3 Vérification de la composition

La vérification de la composition du gel obtenu nécessite de disposer d'un protocole permettant sa dissolution totale, les éléments dissous pouvant ensuite être analysés par ICP-AES. Un tel protocole peut également être utile pour analyser la composition de gels

radioactifs prélevés sur les colis. Dans ce dernier cas, la simplicité de la méthode est un critère primordial. La mise au point d'un tel protocole a été étudiée, en utilisant le gel complet synthétisé dans le début de cette section. Deux approches sont comparées :

- double dissolution dans des solutions acide et basique ;
- dissolution dans l'eau.

### III.1.3.1 Double dissolution acide-base

Cette première approche est détaillée en annexe B, section B.1 page 244.

La composition du gel synthétique complet a pu être retrouvée, avec toutefois des écarts non négligeables pour certaines espèces (Al, Ca, Fe et SiO<sub>2</sub>) d'importance majeure concernant la nature et les propriétés des gels d'alcali-réaction. Ce protocole comporte également plusieurs étapes et a une durée minimale de 48 heures liée à la mise en solution du gel, ce qui représente un obstacle à sa nucléarisation.

Un second protocole de dissolution est donc mis au point, consistant en la mise en solution des gels d'alcali-réaction dans de l'eau.

### III.1.3.2 Dissolution dans l'eau

Le second protocole consiste en la dissolution totale du gel dans de l'eau. Le protocole est le suivant : environ 0,5 g de gel, pesés exactement, sont prélevés et introduits dans un récipient en PEHD et 30 g d'eau ultra-pure, pesés exactement, sont ajoutés. Le milieu est homogénéisé sous agitation modérée (environ 400 rpm) durant au moins 30 minutes, à température ambiante. La solution résultante, notée solution A, a pour composition élémentaire attendue celle détaillée en Tableau III.7 (composition pour 0,5025 g de gel dissous dans 30,0004 g d'eau).

Espèce	Solution A [ppm]	Solution A/100 [ppm]	Solution A/10 [ppm]
Cl	87,6	0,88	8,76
S	26,3	0,26	2,63
N	1,9	0,01	0,19
F	1,1	0,01	0,11
P	3,6	0,03	0,36
Al	10,1	0,10	1,01
Ca	3,8	0,04	0,38
Fe	3,1	0,03	0,31
Zn	35,7	0,36	3,57
B	3,7	0,04	0,37
Na	2294	22,94	229,4
Si	2737	27,37	273,7

TABLEAU III.7 – Compositions élémentaires attendues de la solution issue de la dissolution de 0,5025 g de gel complet dans 30,0004 g d'eau ultra-pure et des dilutions de celle-ci

La technique d'ICP-AES permettant l'analyse d'éléments en concentration n'excédant pas quelques dizaines de ppm, la solution A est diluée avec deux taux de dilution avant analyse :

- un taux de dilution de 100 (solution A/100) pour l'analyse des éléments majeurs (Na et Si) ;

- un taux de dilution de 10 (solution A/10) pour l'analyse des éléments mineurs (Al, B, Ca, Fe, P, S, Zn). Cette solution comporte une concentration en sodium 100 à 1000 fois supérieure à celle des éléments mineurs quantifiés. Les alcalins possédant un effet de matrice non négligeable en ICP-AES, il est nécessaire de prendre en compte cette matrice (déterminée expérimentalement grâce à l'analyse de la solution A/100) lors de la réalisation de l'étalonnage externe (reproduction de la concentration en sodium dans les étalons par ajout du volume souhaité d'une solution de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 mol/L).

L'analyse des solutions A/100 et A/10 permet de retrouver la composition de la solution A et ainsi de remonter à la composition initiale du gel. La composition du gel synthétique complet, déterminée par ICP-AES après dissolution dans l'eau ultra-pure est donnée en Tableau III.8.

Espèce	Formulation [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	Expérimental [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	Écart
$\text{SO}_4^{2-}$	49,0	$54 \pm 6$	+11,7 %
$\text{PO}_4^{3-}$	7,0	$7 \pm 2$	+1,5 %
$\text{Al}^{3+}$	22,4	$40 \pm 5$	+81,2 %
$\text{Ca}^{2+}$	5,7	$6 \pm 2$	+2,4 %
$\text{Fe}^{3+}$	3,3	$3 \pm 2$	-14,1 %
$\text{Zn}^{2+}$	32,6	$31 \pm 3$	-5,1 %
B	20,2	$20 \pm 7$	-1,3 %
$\text{Na}^+$	5958	$5927 \pm 44$	-0,5 %
$\text{SiO}_2$	5819	$6150 \pm 45$	+5,7 %

TABLEAU III.8 – Compositions basées sur la formulation et sur l'analyse des solutions résultant de la dissolution du gel complet dans l'eau

Les résultats montrent que la composition initiale du gel peut être retrouvée pour la majorité des éléments, avec un écart moyen absolu de 5 %, à l'exception de l'aluminium. L'origine de l'écart sur la teneur en aluminium n'est pas clairement identifiée, mais il est suspecté provenir de la qualité de la solution étalon d'aluminium employée lors de la préparation de l'étalonnage, puisqu'il a été observé sur plusieurs échantillons.

Il est à noter que pour le silicium, un léger excès a été mesuré par rapport à la formulation, ce qui ne remet pas en cause la solubilisation de cet élément à un pH initialement neutre (la silice possédant une solubilité accrue en milieu basique).

Des essais supplémentaires de dissolution menés dans de l'eau à 50 °C, 75 °C et 90 °C n'ont pas montré d'influence de la température sur la mise en solution des gels.

Ce protocole présente l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre (notamment pour les gels radioactifs) étant donné que l'étape de dissolution est plus rapide (30 minutes, voire moins) et que le nombre de gammes d'étalonnage à réaliser est réduit à deux. Les solutions obtenues avec ce protocole doivent cependant être analysées rapidement, au vu de leur caractère métastable. En effet, la précipitation de composés de couleur rouge-orangée de nature supposée ferrique ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) est visible après environ 24 heures (pouvant ainsi expliquer l'écart de -14,1 % observé pour le fer).

Le protocole de dissolution dans l'eau semble donc d'un plus grand intérêt pour l'analyse de gels de composition inconnue compte tenu de la précision des résultats obtenus, ainsi que de sa simplicité et de sa rapidité de mise en œuvre.

### III.1.4 Récapitulatif

Un protocole de synthèse de gels d'alcali-réaction a été établi et mis en œuvre au laboratoire, afin d'obtenir du gel de manière plus rapide et en quantité plus significative qu'avec la récupération de gels à partir d'éprouvettes de béton. Ce protocole de synthèse permet de maîtriser la composition des gels mis en œuvre. Deux types de gels ont ainsi été synthétisés :

- un gel « complet » dont la composition est représentative de celle des gels observés en surface des enrobés de concentrats cimentés ;
- des gels de composition simplifiée incluant du sodium et du silicium, et facultativement de l'aluminium, du calcium ou du bore. Des gels possédant différentes teneurs en eau ont également été synthétisés.

Un protocole de détermination de la composition des gels par dissolution dans de l'eau a été établi et vérifié en analysant un gel de composition connue.

Dans la suite de ce chapitre III, le gel « complet » sera étudié en termes de comportement vis-à-vis de l'environnement auquel il est exposé (ambiance humide, sèche et contenant du CO<sub>2</sub>), de structure et de comportement rhéologique. Les gels de composition simplifiée seront étudiés dans les sections III.3 et III.4 afin d'investiguer l'influence des espèces les composant sur leur structure ainsi que sur leurs propriétés rhéologiques.

#### En résumé...

Un protocole de synthèse de gels d'alcali-réaction a été établi, permettant de les obtenir plus rapidement et en plus grande quantité qu'à partir d'éprouvettes de béton et de contrôler leur composition.

Un protocole de détermination de la composition de gels d'alcali-réaction a également été établi, applicable à l'analyse de gels de composition inconnue. Ce protocole présente les avantages d'être rapide et facile à mettre en œuvre, le rendant aisément nucléarisable.

## III.2 Comportement du gel vis-à-vis de l'environnement

Après leur cimentation, les colis d'enrobés de concentrats ont été entreposés sur le site de stockage de Dessel. Les gels formés en leur surface sont en contact avec l'atmosphère environnante et peuvent donc voir leur nature modifiée suite à cette exposition.

L'influence de l'humidité de l'environnement auquel des produits d'alcali-réaction sont soumis a été étudiée par plusieurs auteurs [16, 132, 169]. Ces travaux, menés sur des produits d'alcali-réaction de compositions classiquement observées en génie civil, ont montré que des échantillons exposés à différentes humidités relatives voient leur masse diminuer ou augmenter au cours du temps, traduisant une tendance à sécher (comportement efflorescent) ou reprendre de l'eau (comportement hygroscopique). Il apparaît également que la composition des produits étudiés (notamment leur teneur en alcalins) possède une influence sur ces phénomènes, puisqu'une augmentation du rapport alcalins/Si accroît la capacité du gel à voir sa masse varier.

Les gels d'alcali-réaction peuvent également être altérés au cours du temps par des réactions de carbonatation. En effet, ceux-ci étant fortement basiques et alcalins, ils sont susceptibles de voir des phases carbonatées précipiter en leur sein si du  $\text{CO}_2$  est disponible dans l'environnement auquel ils sont exposés.

Les gels observés en surface des enrobés de concentrats présentent une composition éloignée de celles classiquement observées en génie civil. Aussi est-il d'intérêt d'investiguer si ces produits montrent un comportement similaire et d'identifier les altérations qu'ils ont potentiellement subies lors de leur entreposage, avant leur caractérisation initiale.

### III.2.1 Mise en évidence de la carbonatation

Des essais préliminaires de reprise d'eau ont été menés au laboratoire en suivant la masse d'un échantillon de gel synthétique « complet » exposé à une atmosphère d'air humide (sans contrôle de la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'air).

L'essai est mis en œuvre en introduisant 2,740 g de gel dans une nacelle de pesée suspendue au plateau de mesure d'une balance de précision. La nacelle est ensuite placée dans un dessiccateur contenant un fond d'eau, ce qui impose en son sein une humidité relative d'environ 98%HR (valeur mesurée au moyen d'un hygromètre électronique). Un schéma du dispositif est représenté en Figure III.4.

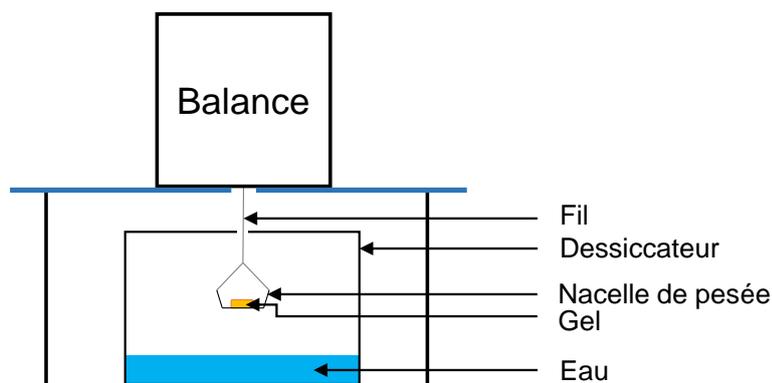


FIGURE III.4 – Schéma du dispositif initial de suivi de reprise d'eau du gel

Les mesures de variations pondérales (voir Figure III.5) montrent que la masse du gel augmente au cours du temps sans atteindre de plateau pendant toute la durée de l'essai (97 jours). À la dernière échéance de mesure, la variation de masse est de +330 %.

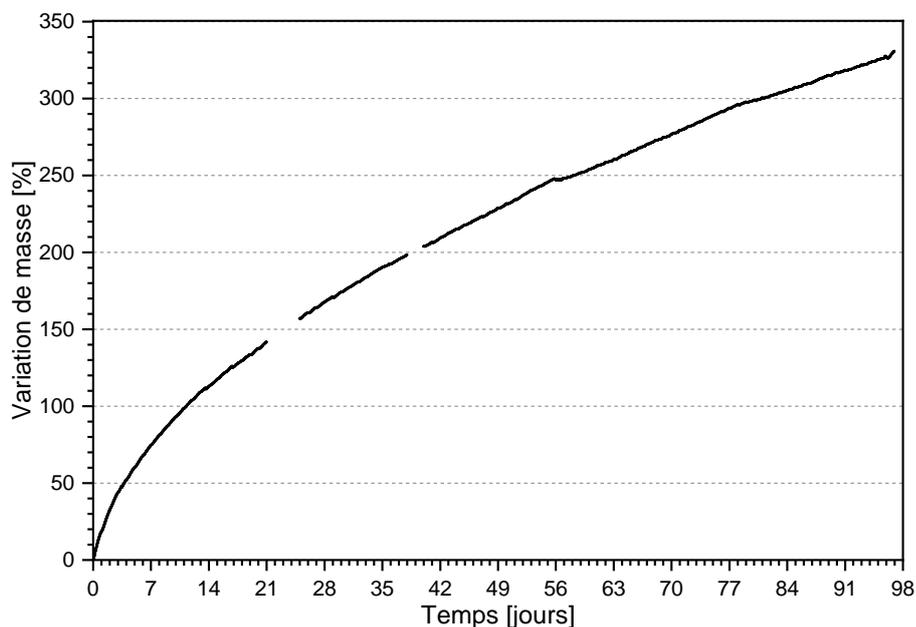


FIGURE III.5 – Suivi pondéral du gel complet soumis à une atmosphère humide (98 %HR) contenant du  $\text{CO}_2$

Après une dizaine de jours, la précipitation progressive d'un solide blanc est visible dans l'échantillon. La formation de ce solide se poursuit pendant toute la durée de l'essai, jusqu'à ce que l'échantillon soit constitué de deux phases : un surnageant fluide et incolore et le solide blanc mentionné précédemment (voir figure III.6).

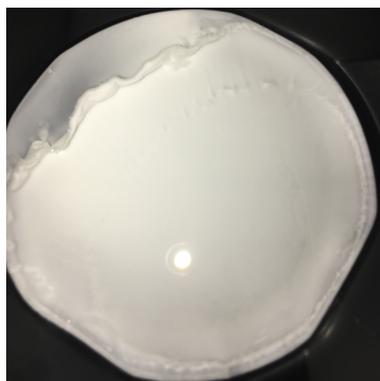


FIGURE III.6 – Photographie du gel complet après 97 jours d'exposition à une atmosphère humide (98 %HR) contenant du  $\text{CO}_2$

Après l'essai, le solide est récupéré, puis rincé à l'eau ultra-pure, avant d'être séché à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Le rinçage est réalisé dans le but d'éliminer toute trace de surnageant, afin d'éviter la cristallisation de phases à partir d'espèces provenant de celui-ci lors du séchage. Le solide est ensuite broyé dans un mortier avant d'être analysé par DRX.

Les conditions d'analyse sont détaillées en section B.2 page 245 et sont accompagnées du diffractogramme obtenu (Figure B.1).

Le diffractogramme présente une large bosse qui traduit la présence de phases amorphes dans l'échantillon analysé. Des pics de Bragg sont également observés, dont l'attribution permet d'identifier deux phases :

- la thermonatrite  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (attribution selon la fiche ICDD 00-008-0048);
- le trona  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (attribution selon la fiche ICDD 00-029-1447).

Lorsqu'il est soumis à une atmosphère humide contenant du  $\text{CO}_2$ , le gel complet subit donc des réactions de carbonatation qui se traduisent par la précipitation de phases de type carbonate de sodium.

La formation de ces phases résultant de la capture du  $\text{CO}_2$  de l'environnement, elle se traduit donc par un gain de masse du gel durant l'essai. Ainsi, la variation de masse subie par l'échantillon durant les essais de reprise en eau (ou de séchage) n'est pas uniquement liée à la perte ou à la reprise d'eau par l'échantillon.

Il est également à noter que sous l'effet de la reprise d'eau, l'échantillon se fluidifie et s'étale dans la nacelle. Il voit donc sa surface d'échange avec l'atmosphère humide augmenter au cours du temps, ce qui influence la cinétique de reprise d'eau.

Afin de dissocier la variation de masse liée à la reprise d'eau (ou au séchage) du gel de celle imputable à la carbonatation, les essais seront menés par la suite dans des atmosphères exemptes de  $\text{CO}_2$  (vide et  $\text{N}_2$ ).

Dans le cas de 8% des colis d'enrobés de concentrats investigués à Dessel, le gel recouvre la majeure partie voire la totalité de la surface de la matrice cimentaire. La surface d'échange du gel ne varie donc pas ou peu au cours du temps, puisqu'elle est définie par la géométrie du fût métallique.

Pour les colis présentant des traces de gel en leur surface (62%), le nombre de traces de gel et leur volume varie de manière aléatoire d'un colis à l'autre. L'étalement du gel au cours du temps (et donc l'évolution de sa surface d'échange avec l'environnement) est donc complexe à reproduire au laboratoire.

Les essais réalisés par la suite seront donc menés en fixant la surface d'échange du gel avec l'environnement auquel il est exposé.

## III.2.2 Séchage et reprise d'eau

### III.2.2.1 Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau

Le comportement du gel complet en termes de séchage et de reprise d'eau est dans un premier temps étudié par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS). Le dispositif permet de suivre la variation de masse d'un échantillon au cours du temps, en exposant celui-ci à différentes humidités relatives. L'essai est réalisé au moyen d'un appareil DVS Vacuum (Surface Measurement Systems).

Une masse de 66,0542 mg de gel complet est introduite dans un creuset cylindrique en acier inoxydable de 70  $\mu\text{L}$  au moyen d'une seringue munie d'une aiguille, afin que l'échantillon recouvre totalement la face inférieure du creuset. Le creuset possédant un diamètre intérieur de 6 mm, l'échantillon possède donc une surface d'échange de 0,28  $\text{cm}^2$  (sans prise en compte des effets capillaires et de la présence d'un ménisque). Le creuset est déposé sur la nacelle reliée à la balance de l'appareillage, le système est ensuite amené sous pression réduite (environ 30,7 mbar) et un générateur de vapeur d'eau permet de contrôler l'humidité relative régnant au sein de la chambre contenant l'échantillon.

Le programme d'humidités relatives appliqué (illustré en Figure B.2 page 247) est le suivant :

- palier initial fixé à 73,6 %HR pour une durée d'au moins 24 heures, pour imposer

une humidité relative identique à l'humidité relative d'équilibre imposée par le gel complet, dans le but de limiter le séchage ou la reprise d'eau de l'échantillon lors de ce premier palier. Cette valeur est issue d'une mesure d'activité de l'eau de 0,736 à 22 °C, mesurée au moyen d'un dispositif de mesure de l'activité de l'eau (HygroLab C1, Rotronics) après 3,5 heures d'équilibrage;

- désorption de 70 %HR à 10 %HR, par palier de 10 %HR, avec une durée d'au moins 24 heures par palier;
- palier à 0 %HR d'au moins 48 heures;
- adsorption de 10 %HR à 90 %HR, par palier de 10 %HR, avec au moins 24 heures par palier;
- palier à 98 %HR d'au moins 48 heures;
- désorption de 90 %HR à 0 %HR, par palier de 10 %HR, avec au moins 24 heures par palier.

La variation de masse de l'échantillon au cours de ce programme est donnée en Figure B.3 page 248. Il est à noter qu'une légère perte de masse est observée durant le premier palier à 73,6 %HR, traduisant une sous-estimation de l'humidité relative d'équilibre imposée par le gel (durée d'équilibrage trop courte). De plus, la masse du gel n'atteint pas de valeur plateau pour chaque palier, en particulier pour les humidités relatives les plus faibles ( $\leq 40$  %HR).

Malgré ces limites expérimentales, l'analyse des résultats est effectuée, permettant d'obtenir des isothermes de sorption d'eau du gel complet. Ces isothermes donnent l'évolution en pourcentage de la masse du gel avec l'humidité relative ambiante (Figure B.4 page 248).

Une manière plus adéquate d'exprimer les résultats dans le cas de l'étude est la représentation de la teneur en eau du gel en fonction de l'humidité relative ambiante (voir Figure III.7).

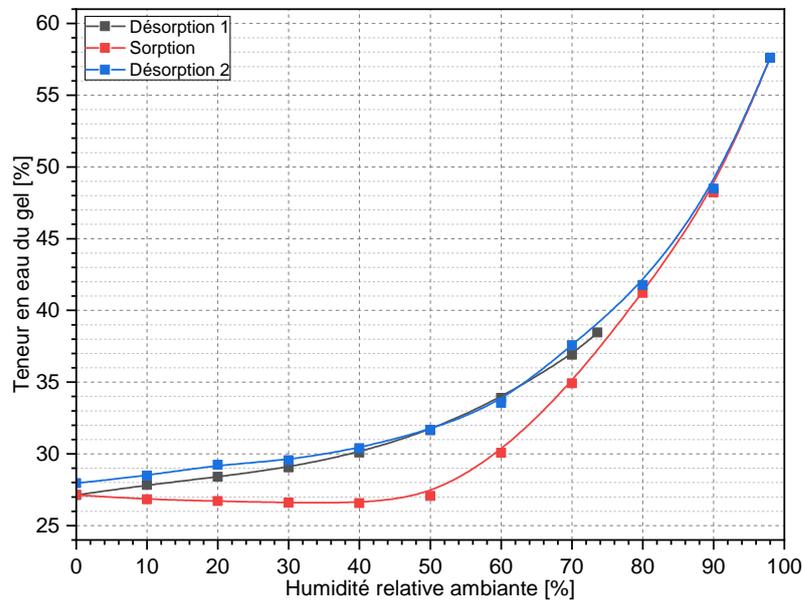


FIGURE III.7 – Évolution de la teneur en eau du gel complet en fonction de l'humidité relative ambiante

Cette teneur en eau est calculée selon l'équation III.1, où  $\%H_2O(t)$  est la teneur en eau de l'échantillon à l'instant  $t$ ,  $m_{eau(t)}$  est la masse d'eau contenue dans le gel à l'instant  $t$  et

$m_{(t)}$  est la masse de gel à l'instant  $t$ .

Dans le cas de l'essai de DVS présenté ici,  $\%H_2O_{(t=0)} = 0,4$  et  $m_{(t=0)} = 66,0542$  mg.

$$\%H_2O_{(t)} = \frac{m_{eau(t)}}{m_{(t)}} = \frac{\%H_2O_{(t=0)} \times m_{(t=0)} + (m_{(t)} - m_{(t=0)})}{m_{(t)}} \quad (III.1)$$

Une hystérésis est observée entre les cycles de sorption et de désorption, qui traduit soit une difficulté à éliminer l'eau du gel ayant déjà été partiellement séché, soit une difficulté de reprise d'eau pour un gel ayant été séché.

La mauvaise répétabilité des résultats observée entre les deux isothermes de désorption pour des valeurs d'humidité relative inférieures à 50 %HR est imputable aux effets combinés de :

- l'absence de stabilisation de la masse d'échantillon lors de la première désorption, pour des valeurs d'humidité relative inférieures à 40 %HR (durée de 24 heures pour chaque palier trop faible);
- la fluctuation de masse lors de la seconde désorption, pour des valeurs d'humidité relative inférieures à 50 %HR (teneur en eau du gel plus élevée due à une humidité relative réelle supérieure à la valeur consigne).

Cette représentation graphique permet donc d'estimer la teneur en eau des gels présents en surface des enrobés de concentrats issus de la campagne de conditionnement 95-K001, selon l'humidité relative de l'environnement auquel ils sont exposés.

L'essai de DVS met en évidence la longueur de la durée nécessaire pour atteindre un équilibre massique, avec une durée supérieure à 24 heures pour un échantillon d'environ 66 mg. La durée de chaque plateau n'a pas été étendue afin de conserver une durée d'essai raisonnable (qui est déjà de 32 jours dans ces conditions) et de ne pas être confronté de manière plus problématique à l'épuisement de la réserve d'eau du générateur de vapeur.

La technique de DVS présente l'avantage de contrôler de manière dynamique l'humidité relative de l'environnement auquel le gel est exposé. Toutefois, les mesures sont réalisées dans des conditions de vide (environ 30,7 mbar) non représentatives des conditions d'entreposage des colis d'enrobés de concentrats, qui sont soumis à leur environnement à pression atmosphérique.

### III.2.2.2 Suivi pondéral en boîte à gants

Un suivi pondéral du gel complet est donc mené à pression atmosphérique, en atmosphère inerte de  $N_2$ .

L'essai est mis en œuvre en utilisant une balance de précision équipée d'une enceinte fermée qui permet de contenir un solvant (eau). Cette balance est préalablement placée dans une boîte à gants sous atmosphère de  $N_2$  sec, en légère surpression (1,025 bar) afin de garantir l'absence de  $CO_2$  en son sein. Le réservoir d'eau, qui n'est pas en contact avec le plateau de pesée de la balance, permet d'imposer une humidité relative élevée au sein de l'enceinte dans laquelle est placé l'échantillon. L'humidité relative y régnant n'a pu être mesurée au vu du faible volume de l'enceinte, qui empêche d'y placer un hygromètre. La balance est reliée à un ordinateur qui permet de suivre la masse de l'échantillon, à raison d'une pesée toutes les 15 minutes.

Dans la boîte à gants, une masse de 2,1877 g de gel complet est placée dans un récipient cylindrique à fond conique de 1,4 cm de diamètre intérieur, soit une surface d'échange de 1,54 cm<sup>2</sup>. L'échantillon est ensuite placé sur le plateau de la balance où règne une atmosphère de  $N_2$  humide. Le suivi pondéral du gel est donné en Figure B.5 page 249. De

façon analogue à précédemment (équation III.1), cette variation de masse est exprimée en teneur en eau du gel en Figure III.8.

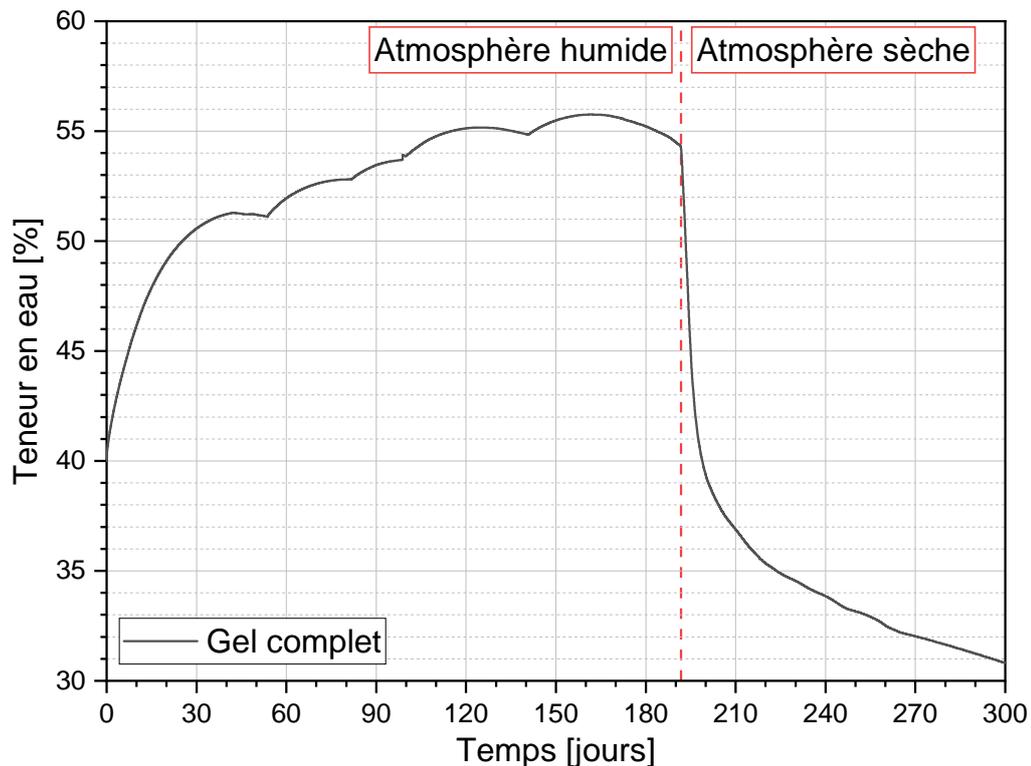


FIGURE III.8 – Variation de la teneur en eau du gel complet exposé à une atmosphère inerte ( $N_2$ ) humide, puis sèche

Le gel montre une prise de masse initialement rapide, qui ralentit après environ 20 jours. Le ralentissement observé est imputé à l'épuisement de la réserve d'eau, causé par une étanchéité imparfaite de l'enceinte contenant l'échantillon. La réserve de solvant est donc remplie régulièrement, ce qui se traduit par le redémarrage de la prise de masse de l'échantillon à chaque remplissage. Cette reprise de masse semble se dérouler de plus en plus lentement au fur et à mesure des remplissages.

Bien que la surface d'échange soit supérieure à celle de l'essai de dvs, la durée nécessaire pour atteindre un équilibre est plus longue (plusieurs dizaines de jours). Plusieurs facteurs contribuent à l'augmentation de cette durée :

- le gel est ici directement exposé à une atmosphère très humide (supposée supérieure à 90%HR) alors que dans le cas de la dvs, le gel est soumis à des paliers espacés de 10%HR;
- la masse d'échantillon introduite est plus élevée, l'échantillon possède donc une épaisseur plus élevée que dans le cas de la dvs.

La réserve d'eau n'a pu être remplie durant plusieurs mois après le remplissage réalisé à 140 jours, en raison de la situation sanitaire. Ainsi, à partir de 160 jours, l'humidité relative régnant dans l'enceinte diminue progressivement suite à l'épuisement de la réserve d'eau, ce qui engendre une diminution de la masse du gel (et donc de sa teneur en eau) sous l'action du séchage. Le gel atteint une teneur en eau maximale de 55,8% après 162 jours (valeur probablement légèrement sous-estimée en raison de l'épuisement de la réserve d'eau), ce qui reste concordant avec les résultats obtenus en dvs qui indiquent

une teneur en eau comprise entre 48,5 % et 57,6 % pour une humidité relative ambiante supérieure à 90 %HR.

La réserve d'eau est totalement épuisée après 190 jours, ce qui accélère d'autant plus le séchage du gel. La décroissance de la courbe devient plus modérée après 200 jours, suite à la formation d'une zone séchée en surface de l'échantillon de gel qui limite les échanges d'eau de celui-ci avec le milieu ambiant. L'extrapolation de la courbe au moyen d'un modèle d'exponentielle décroissante à trois composantes permet d'estimer une teneur en eau finale de 28,3 %, valeur concordante avec les résultats obtenus par DVS qui indiquent une teneur en eau de 28,0 % à 0 %HR (soit un écart de +1 %).

### III.2.3 Récapitulatif

L'échantillon de gel synthétique représentatif des gels récupérés en surface des colis issus de la campagne de conditionnement 95-K001 montre une tendance à se carbonater lorsqu'il est exposé à une atmosphère contenant du CO<sub>2</sub>. La carbonatation de l'échantillon se manifeste par la précipitation de carbonate de sodium (thermonatrite et trona). Ce phénomène de carbonatation nécessitera dans la suite de prendre un soin particulier pour la caractérisation des échantillons, puisqu'il modifie la composition et donc potentiellement la structure des produits d'alcali-réaction étudiés.

Le gel synthétique complet (teneur en eau initiale de 40,0 %) présente également un comportement fortement efflorescent et hygroscopique, selon qu'il est exposé à une atmosphère respectivement sèche ou humide :

- exposé à une atmosphère sèche (0 %HR), ce gel voit sa teneur en eau diminuer, jusqu'à atteindre 28,3 %;
- exposé à une atmosphère humide (98 %HR), sa teneur en eau atteint une valeur de 57,6 %.

Les cinétiques de séchage et de reprise en eau sont variables et semblent influencées par la surface d'échange entre le gel et son environnement ainsi que la masse d'échantillon (notamment son épaisseur). Des précautions sont donc nécessaires lors de la manipulation des échantillons de gel afin d'éviter d'en modifier considérablement la teneur en eau.

Dans le but de limiter l'altération de la composition – donc de la structure – des gels synthétiques durant leur manipulation, les caractérisations structurales des gels synthétiques réalisées dans la suite de ce chapitre III seront mises en œuvre en prenant des précautions :

- pour éviter la carbonatation des échantillons de gel, en limitant leur exposition au CO<sub>2</sub> durant leur conservation et leur manipulation;
- pour limiter le séchage et la reprise d'eau de ces échantillons, en les conservant et en les analysant en milieu hermétique.

#### En résumé...

Les gels d'alcali-réaction montrent une forte sensibilité à l'environnement auquel ils sont exposés : ils se carbonatent en présence de CO<sub>2</sub> et possèdent une tendance à sécher ou à reprendre de l'eau selon l'humidité relative ambiante.

### III.3 Caractérisations structurales

Cette section a pour but de caractériser la structure des produits d'alcali-réaction synthétiques précédemment élaborés dans ce chapitre III.

Les gels d'alcali-réaction étant constitués d'un réseau silicaté accompagné d'eau, les échantillons seront investigués selon ces deux aspects :

- la caractérisation de l'eau qui constitue l'échantillon de gel synthétique complet ;
- la structure du réseau silicaté des échantillons à composition variable, afin d'approfondir la relation liant la composition des gels à leur structure.

#### III.3.1 Eau contenue dans le gel

Cette partie vise à détailler les études mises en œuvre afin de caractériser l'eau contenue dans l'échantillon de gel synthétique complet.

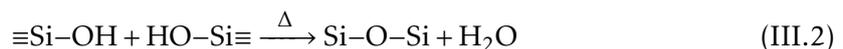
##### III.3.1.1 Analyse thermogravimétrique

Une première approche pour caractériser l'eau contenue dans le gel synthétique complet est de réaliser une analyse thermogravimétrique. L'essai est réalisé au moyen d'une ATG STA 409 PC (Netzsch). Une masse de 192,7 mg de gel synthétique complet est introduite dans un creuset en alumine, puis un balayage de N<sub>2</sub> à 50 mL/min est réalisé dans le four de l'ATG pour limiter les variations de masse liées à la présence de O<sub>2</sub> ou de CO<sub>2</sub>. Le programme de température suivant est ensuite mis en œuvre :

- rampe de 25 °C à 500 °C à 5 °C/min ;
- isotherme à 500 °C pendant 30 minutes.

Le thermogramme obtenu, donné en Figure III.9 page suivante, présente des pertes de masse liées à un départ d'eau (vérification préalable par ATG avec couplage spectrométrie de masse) :

- une première perte de masse de 6,57 % se produisant de 25 °C à ~93 °C, attribuée à la perte de l'eau libre présente dans l'échantillon sous l'action de la chaleur et du balayage d'azote dans le four ;
- une seconde perte de masse de 39,65 % ayant lieu de ~93 °C à 400 °C, attribuée à la perte de l'eau plus fortement liée au réseau silicaté de l'échantillon, ainsi qu'à la perte d'eau de structure (ou de constitution) qui résulte en la condensation des silanols. En effet, à des températures supérieures à (190 ± 10) °C, l'énergie thermique est suffisante pour provoquer la condensation des silanols (déshydroxylation), qui forment alors des liaisons siloxane en libérant de l'eau de structure (voir équation III.2) [170]. L'étendue de la gamme de températures auxquelles se produit cette réaction est directement liée à l'arrangement spatial des silanols mis en jeu dans les réactions de condensation, les conformations de silanols peu favorables à la formation d'un pont siloxane nécessitant une énergie thermique plus élevée.



La condensation des espèces silicatées rend donc complexe la détermination de la teneur en eau des gels d'alcali-réaction par des méthodes basées sur une élévation de température.

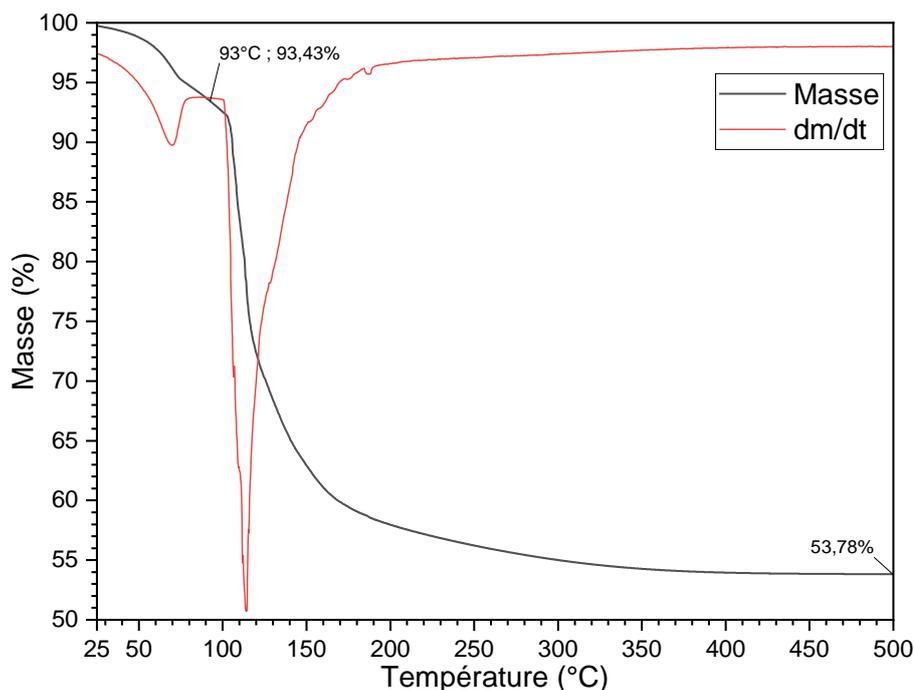


FIGURE III.9 – Analyse thermogravimétrique du gel synthétique complet

### III.3.1.2 Calorimétrie à balayage différentiel basse température

Une seconde approche pour l'étude du comportement de l'eau contenue dans les gels d'alcali-réaction est l'analyse du flux de chaleur de l'échantillon sous l'influence de la température. Cette caractérisation est réalisée avec un calorimètre différentiel à balayage à basse température (DSC) Q2000 (TA Instruments), après introduction de l'échantillon dans un creuset en acier inoxydable.

L'essai est réalisé avec le gel synthétique complet, avant et après l'étape d'évaporation de la synthèse. Le programme de températures utilisé pour la caractérisation de ces matériaux consiste en des cycles de chauffage et de refroidissement entre 80 °C et -90 °C, dont le détail est donné dans l'annexe B.4.1, en Figure B.6 page 250.

Les résultats obtenus pour le gel synthétique complet avant l'étape d'évaporation est donné en Figure III.10 page ci-contre (l'évolution du flux de chaleur au cours des étapes isothermes n'est pas représentée).

Lors des étapes de refroidissement, l'échantillon présente un pic de cristallisation exothermique attribué à la nucléation homogène de l'eau. Plus il subit de cycles de température, plus le maximum de ce pic se décale vers les basses températures (-37 °C, -39 °C, puis -40 °C). La surface de ce pic ne varie pas significativement d'un cycle à l'autre. Le décalage de la ligne de base dans le sens endothermique, qui se déroule durant la cristallisation, témoigne de la formation d'un composé amorphe.

Lors des étapes de chauffage, un large pic de fusion endothermique est observé entre -48 °C et -6 °C, avec un extremum à -8 °C. Cette plage de fusion étendue ainsi que la forme concave du pic résultent de la composition complexe de l'échantillon. L'observation d'un second pic endothermique centré autour de -38 °C pourrait provenir de la fusion d'un composé eutectique formé durant l'étape de refroidissement précédente.

Le décalage observé entre les maxima des pics de cristallisation (-39 °C) et de fusion (-8 °C) met en évidence un phénomène de surfusion. Avant l'étape d'évaporation,

l'échantillon de gel synthétique complet se comporte donc comme une solution saline concentrée.

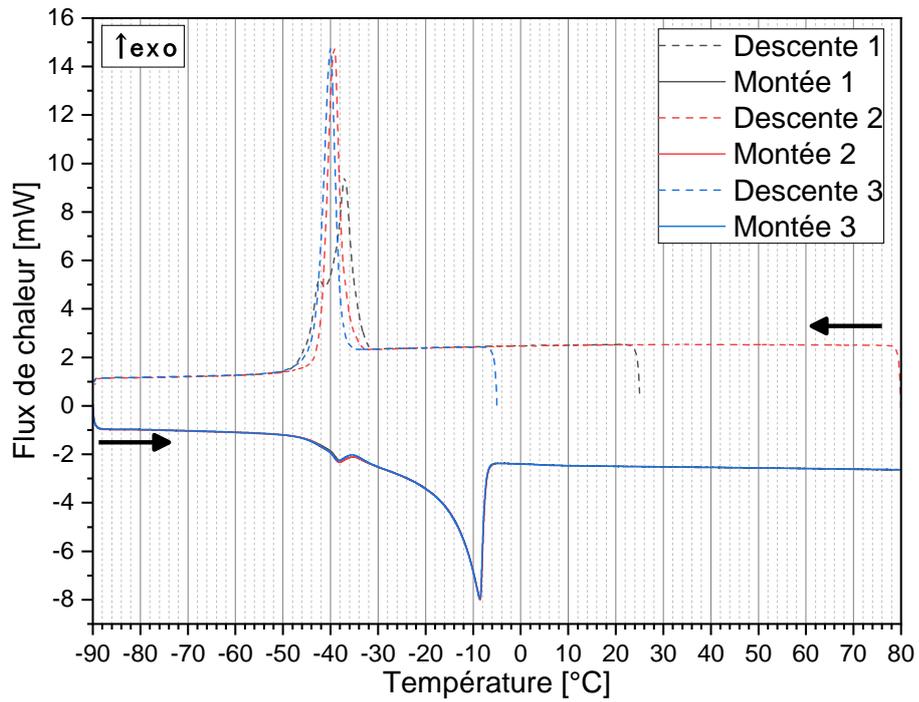


FIGURE III.10 – Analyse DSC basse température du gel complet avant évaporation

Les résultats obtenus pour le gel synthétique complet après évaporation de l'eau excédentaire sont donnés en Figure III.11.

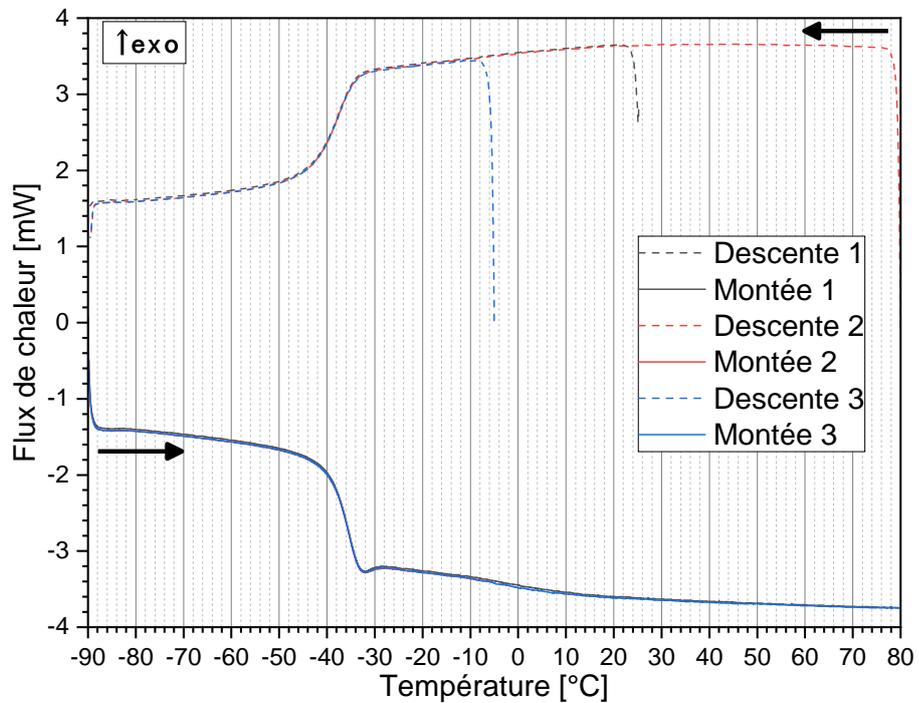


FIGURE III.11 – Analyse DSC du gel complet après évaporation

Le thermogramme obtenu montre que l'échantillon change de comportement après l'étape d'évaporation et ne présente plus de pics de cristallisation et de fusion. L'échantillon montre un comportement de type polymère, avec des flux de chaleur qui présentent un décalage dans le sens endothermique en chauffage et en refroidissement. Ce décalage est assimilable à une température de transition vitreuse, de  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  en refroidissement et  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  en chauffage.

Le pic endothermique, visible en chauffage vers  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  en fin de transition vitreuse, est attribué à un phénomène de relaxation endothermique, qui correspond à la libération de contraintes – thermiques ou mécaniques – emmagasinées au sein du matériau lors de sa mise en forme (ici, le refroidissement dans le creuset). L'absence de pics de cristallisation et de fusion suggère qu'aucune transition de phase solide-liquide ne se déroule dans la plage de températures étudiée.

Une hypothèse structurale basée sur ces observations serait que le gel posséderait une matrice devenant organisée vers  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une solution toujours liquide en son sein. Cette dernière cristalliserait alors à une température inférieure à  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### III.3.2 Réseau silicaté

Après avoir étudié l'eau contenue dans l'échantillon de gel synthétique complet, cette partie vise à détailler les essais mis en œuvre pour caractériser la structure du réseau silicaté qui constitue le gel. Certains essais ont été menés sur les différentes formulations de gel élaborées, dans le but de déterminer l'influence de la composition du gel sur sa structure.

#### III.3.2.1 Diffraction des rayons X

L'analyse du gel synthétique complet par DRX est menée à l'aide d'un diffractomètre X'pert Pro (Malvern Panalytical) muni d'un générateur de 1800 W (45 kV et 40 mA), utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  d'une anticathode au cuivre ( $\lambda=1,54056\text{ \AA}$ ). L'appareillage est utilisé en réflexion, en position de Bragg-Bentano ( $\theta-2\theta$ ). La détection est réalisée avec un détecteur linéaire X'Celerator composé de 128 détecteurs ponctuels alignés. Le diffractogramme est acquis entre  $5^{\circ}$  et  $70^{\circ} 2\theta$ , avec une densité de comptage de 2,896 s par pas de  $0,017^{\circ}$  (soit environ 3 heures d'analyse).

Le diffractogramme obtenu sur le gel synthétique complet est donné en Figure III.12 page ci-contre. L'absence de pics de Bragg et la présence de deux larges bosses centrées autour de  $8,7^{\circ}$  et  $30,3^{\circ} 2\theta$  (ainsi qu'une bosse moins intense centrée autour de  $48,0^{\circ}$ ), traduisent un ordre à courte distance au sein de l'échantillon (caractère amorphe ou nanocristallin). Cette allure de diffractogramme est également observée pour des échantillons de gel radioactifs prélevés en surface d'enrobés de concentrats (voir annexe B.4.2 page 250). Hou et al. [94] ont obtenu des diffractogrammes similaires pour des échantillons de gels d'alcali-réaction de composition semblable (rapports Na/Si et Ca/Si respectivement égaux à 0,99 et 0).

Après 24 heures de conservation en atmosphère non contrôlée (incorporant du  $\text{CO}_2$ ), l'échantillon de gel présente un diffractogramme identique. Ainsi, aucune phase diffractante n'est formée en quantité significative (moins de 3 % à 5 % de la masse d'échantillon) durant cette période. La carbonatation ne semble donc pas affecter notablement l'échantillon sur une période d'au moins 24 heures.

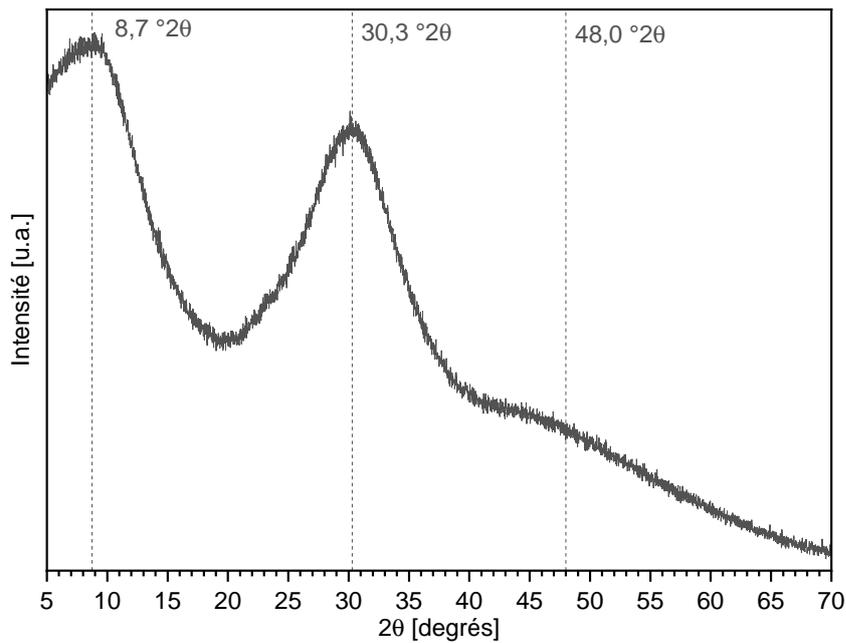
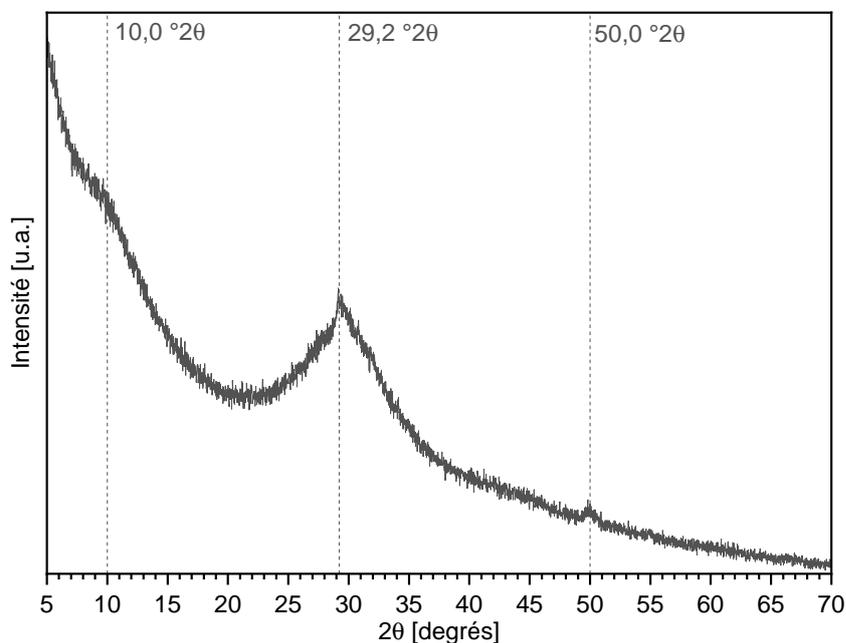


FIGURE III.12 – Diffractogramme du gel synthétique complet

La caractérisation du gel synthétique  $SiNaCa^{++}$  ( $Na/Si=1,024$  et  $Ca/Si=0,231$ ) par DRX aboutit au diffractogramme donné en Figure III.13. Il est à noter que ce diffractogramme a été acquis avec une densité de comptage de 0,663 s par pas de  $0,017^\circ$ , afin de limiter la durée d'analyse à 40 minutes et éviter la précipitation de phases diffractantes sous l'action du séchage de l'échantillon.

FIGURE III.13 – Diffractogramme du gel synthétique  $SiNaCa^{++}$  ( $Na/Si=1,024$  et  $Ca/Si=0,231$ )

Le diffractogramme obtenu présente des bosses centrées autour de valeurs proches des précédentes. Des diffractogrammes similaires sont habituellement obtenus pour des

matériaux silicatés à structure locale en feuillets ou des disilicates alcalins [171], ainsi que des C-S-H observés en milieu cimentaire [172, 173]. La bosse centrée autour de  $29,9^\circ$  présente un maximum plus fin que pour le gel complet, comportement également observé par Hou et al. [94] avec le rapport Ca/Si de l'échantillon qui augmente.

Les gels d'alcali-réaction synthétiques possèdent donc une structure majoritairement amorphe ou nanocristallisée et présentent des diffractogrammes se rapprochant de ceux des C-S-H cimentaires lorsque la teneur en calcium dans le gel augmente. La caractérisation de ces composés est donc facilitée par l'utilisation de techniques spectroscopiques ou de diffusion.

### III.3.2.2 Fonction de distribution de paires

Le principe de l'analyse par fonction de distribution de paires (PDF) est détaillé en section I.1.5.2 page 31 de ce manuscrit.

Les analyses de PDF ont été menées à l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble, France), sur la ligne de lumière ID31. La source de rayons X employée est un onduleur U14 cryo-refroidi sous vide avec une période de 14,5 mm, produisant des photons de longueur d'onde  $\lambda = 0,15895 \text{ \AA}$ . Les fonctions de distribution de paires ont été calculées à partir des données de diffraction à l'aide du programme *PDFgetX3* [103], après soustraction du signal de l'eau et utilisation d'un  $q_{max}$  de  $19,3 \text{ \AA}^{-1}$  pour la transformée de Fourier.

Les fonctions de distribution de paires obtenues pour des gels de différentes compositions sont données en Figure III.14.

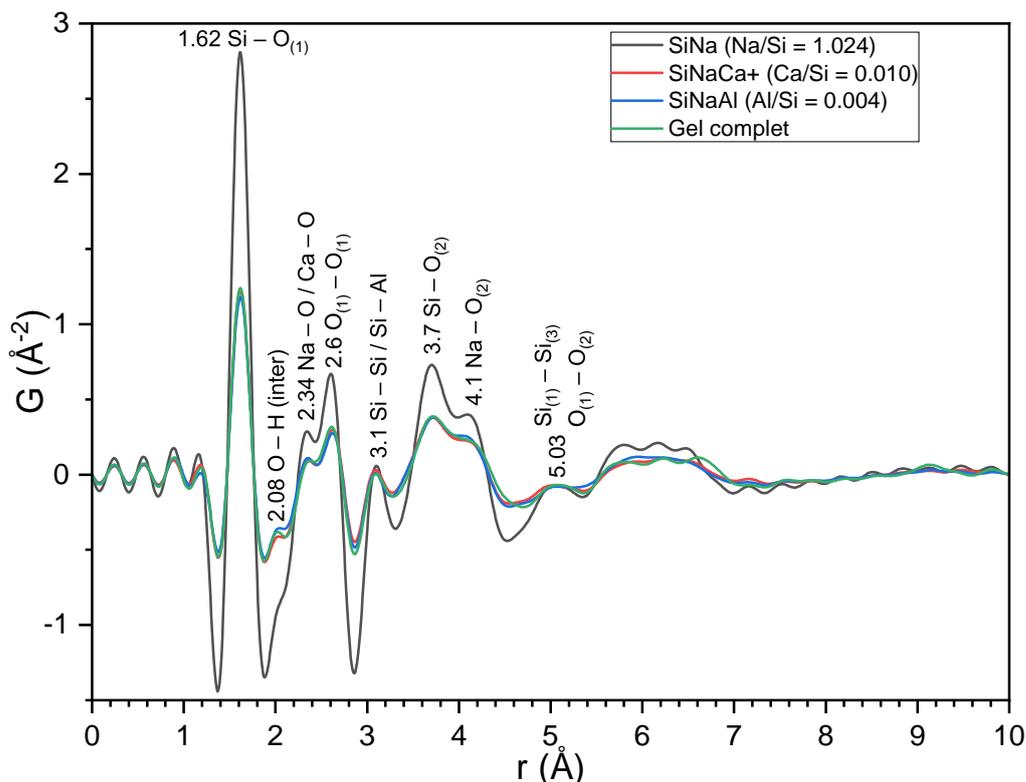


FIGURE III.14 – Fonctions de distribution de paires obtenues pour des gels synthétiques de composition simplifiée et pour le gel complet

Les résultats présentés sont issus de l'analyse de gels contenant différentes espèces, afin de déterminer si l'introduction d'une nouvelle espèce – à des teneurs de l'ordre de celles observées pour les gels réels – engendre des modifications de structure à l'échelle locale (et donc modifie les corrélations observées).

De manière générale, les gels synthétisés présentent des corrélations atomiques qui n'excèdent pas 7 Å. Ils sont donc constitués de zones organisées à l'échelle locale et ne montrent pas d'ordre à grande distance (matériaux amorphes).

Les différentes corrélations observées ont pu être attribuées aux éléments constituant majoritairement les échantillons (Si, Na et O). Elles font intervenir les paires O–H, Na–O ainsi que les paires Si–O, O–O et Si–Si [107, 110, 114, 174, 175]. La corrélation Si–O observée à 1,62 Å est concordante avec les longueurs de liaison Si–O dans une silice amorphe (~1,64 Å) : elle suggère donc un environnement tétraédrique pour le silicium contenu dans le gel [107]. Les corrélations sont observables pour des éléments au sein d'un même tétraèdre de silice, ou entre deux – voire trois – tétraèdres.

Aucune corrélation incluant des éléments présents en plus faible quantité (ici Ca, Al et les éléments mineurs du gel complet) n'est clairement observée. Certains pics de corrélation observés peuvent être le résultat de la superposition de corrélations faisant intervenir des éléments mineurs (Ca–O, Si–Al) avec des corrélations d'éléments majeurs (Na–O, Si–Si) : ils ne confirment donc pas la présence des corrélations d'éléments mineurs. Certaines corrélations sont éventuellement non visibles, comme la corrélation Al–O attendue vers 1,75 Å qui est vraisemblablement masquée par le pic de corrélation Si–O à 1,62 Å. Ces différents éléments permettent de conclure que l'ajout d'espèces (telles que Ca ou Al) en si petites proportions dans le gel ne modifie pas notablement sa structure à l'échelle locale.

Les fonctions de distribution de paires obtenues pour des échantillons à teneurs variables en aluminium, sodium et eau sont donnés en annexe B.4.3 page 251, Figures B.10, B.11 et B.12. Les résultats ne montrent pas de différences significatives, qu'il s'agisse de la nature des corrélations observées ou de leur intensité. La structure des gels d'alcali-réaction ne semble donc pas influencée à l'échelle locale, pour les fenêtres de compositions étudiées :

- $0,003 \leq \text{Al/Si} \leq 0,013$  ;
- $1,024 \leq \text{Na/Si} \leq 1,331$  ;
- $35\% \leq \% \text{H}_2\text{O} \leq 50\%$ .

Les fonctions de distribution de paires obtenues pour les échantillons à teneur variable en calcium montrent également des similarités (Figure III.15 page suivante) pour des corrélations allant jusqu'à 7 Å. Leur structure à l'échelle locale n'est donc pas notablement modifiée par l'ajout de calcium.

Un comportement singulier est toutefois observé pour l'échantillon *SiNaCa++* (rapports Na/Si de 1,024 et Ca/Si de 0,231), qui présente des corrélations allant jusqu'à au moins 30 Å (voir Figure B.13 page 253), suggérant une organisation à plus grande échelle. Les analyses de DRX réalisées sur ce gel (Figure III.13 page 147) indiquent qu'il s'agit d'un composé nanocristallin.

La visualisation des intensités diffractées (voir Figure B.14 page 254), qui montrent la présence de pics de Bragg pour l'échantillon de gel *SiNaCa++*, appuient cette hypothèse. En effet, ce composé possède un réseau suffisamment organisé pour diffracter les rayons X issus d'un rayonnement synchrotron, mais qui atteint les limites d'une DRX de laboratoire : il possède donc une structure nanocristalline.

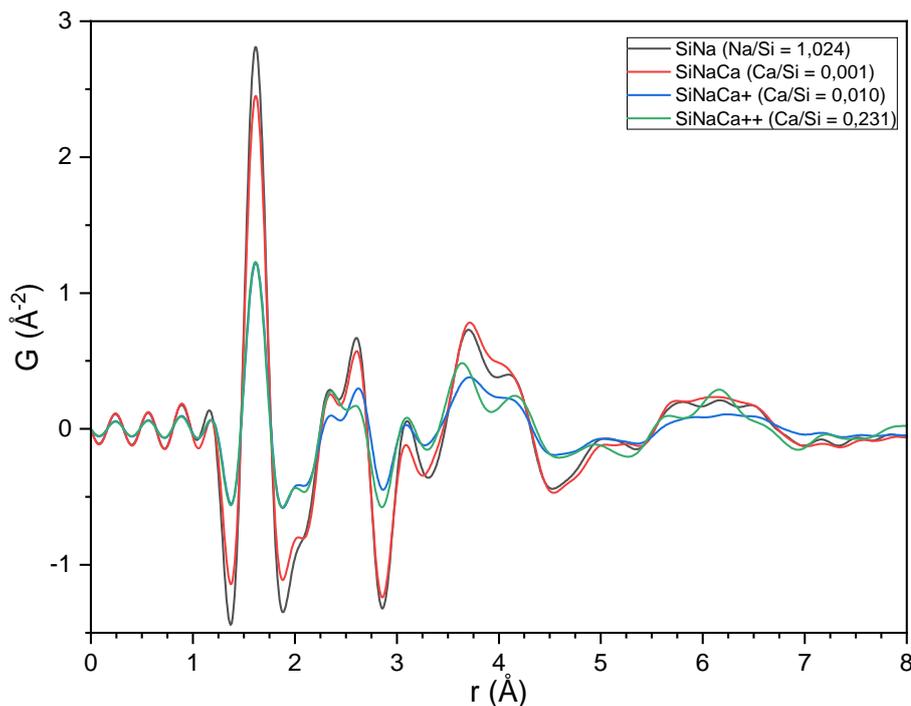


FIGURE III.15 – Fonctions de distribution de paires obtenues pour les gels synthétiques à teneur variable en calcium –  $\text{Na/Si} = 1,024$  et  $\% \text{H}_2\text{O} \approx 40\%$

### III.3.2.3 Spectroscopie Raman

Comme discuté en partie I.1.5.5 page 39, la spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations qualitatives concernant la connectivité des espèces silicatées qui constituent un échantillon. Deux échantillons de gel synthétique (gels *SiNa* et complet) ont été caractérisés grâce à cette technique.

Des essais préliminaires ont été mis en œuvre pour optimiser les paramètres d'acquisition des spectres et le protocole de mise en place de l'échantillon. Le microscope Raman utilisé ne possédant pas de chambre d'analyse sous atmosphère inerte ou à humidité contrôlée, il est nécessaire de conditionner hermétiquement l'échantillon et d'optimiser la durée d'analyse pour limiter sa carbonatation et éviter de modifier sa teneur en eau. La spectroscopie Raman est en effet sensible à ces altérations, étant donné que :

- le séchage ou la reprise en eau de l'échantillon modifie le degré de connectivité des espèces silicatées ;
- la carbonatation de l'échantillon perturbe la quantification des différentes populations de silicates (voir section I.1.5.5 page 39).

Les résultats présentés dans la suite de cette section ont été obtenus au moyen d'un microscope Raman XploRA Plus (Horiba) équipé d'un détecteur Syncerity (refroidi à une température de  $-60^\circ\text{C}$ ). Les spectres ont été acquis entre  $50$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ , à raison de 2 accumulations d'une durée de 120 s chacune. Le laser utilisé, dont l'intensité est fixée à 50 % du maximum, possède une longueur d'onde  $\lambda = 532\text{ nm}$  et passe au travers d'un trou et d'une fente de diamètre et de largeur respectifs de  $100\ \mu\text{m}$ . Le réseau diffractant utilisé pour les analyses possède une densité de traits de  $1800\text{ gr/mm}$ . La gamme de nombres d'onde du spectromètre est calibrée au moyen de l'acquisition d'un spectre sur un étalon de silicium.

L'échantillon a été préparé selon le protocole suivant : en boîte à gants sous atmosphère

inerte, une cuvette en quartz possédant un chemin optique de 2 mm est remplie de gel au moyen d'une seringue munie d'une aiguille. La cuvette est ensuite fermée et scellée hermétiquement au moyen de parafilm, puis est installée sur une lame de verre avant d'être mise en place sous l'objectif du microscope (voir Figure B.15 page 254).

L'échantillon étant contenu dans la cuvette, il est entouré de parois en quartz dont la présence doit être évitée dans la zone de mise au point du laser lors de l'analyse. En effet, le spectre obtenu ne correspondrait alors plus au seul échantillon mais à l'échantillon ainsi qu'au quartz constituant la cuvette. La distance entre la platine et l'objectif est donc ajustée afin de faire correspondre la distance objectif-échantillon avec la focale de l'objectif, pour n'acquérir des données qu'au cœur de l'échantillon. Cette étape d'ajustement est détaillée en partie B.4.4 page 254.

Le spectre obtenu (spectre en gris, Figure III.16) résulte du signal de l'échantillon (gel synthétique *SiNa*) accompagné d'un décalage de la ligne de base. Le spectre est donc corrigé en soustrayant une ligne de base de type polynôme de degré 5, permettant d'obtenir le spectre de l'échantillon (spectre en rouge).

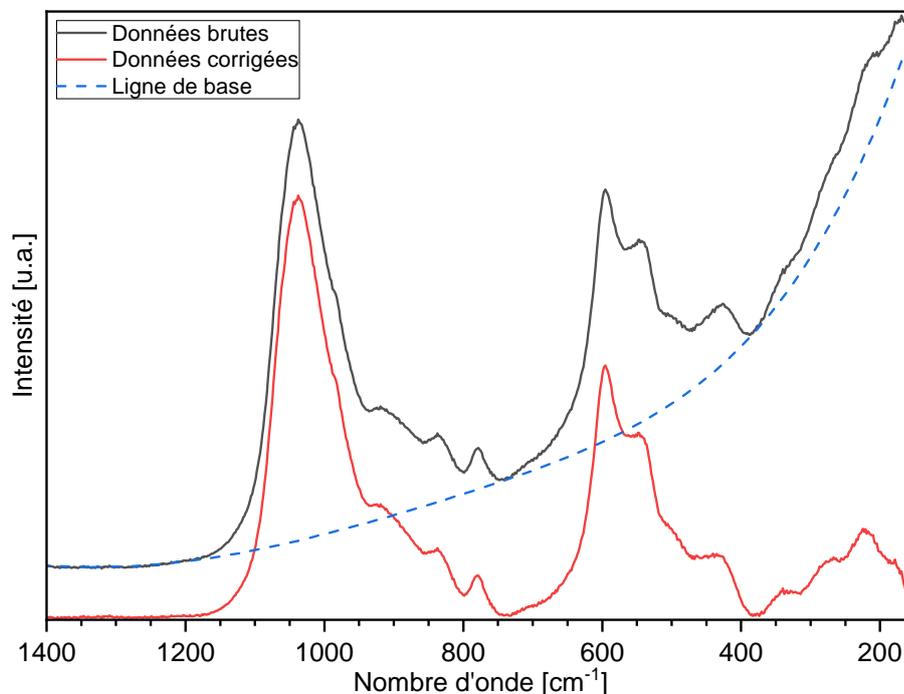


FIGURE III.16 – Spectre Raman du gel synthétique *SiNa* et correction de la ligne de base

Il est ainsi possible de retrouver les deux zones « basses fréquences » (350 à 750  $\text{cm}^{-1}$ ) et « hautes fréquences » (800 à 1200  $\text{cm}^{-1}$ ) associées aux différentes espèces silicatées.

Un ajustement à l'aide de gaussiennes est réalisé sur ces parties de spectre afin de déterminer la contribution des différentes espèces (voir Figures B.18 et B.19 page 258).

L'ajustement du spectre permet de mettre en évidence la présence de noyaux de silicium de connectivité  $Q^0$  à  $Q^4$ , avec une majorité d'espèces  $Q^2$  et  $Q^3$ . L'ajustement n'a toutefois pas pu être réalisé sans la prise en compte d'une gaussienne centrée en 494  $\text{cm}^{-1}$  dans la zone des basses fréquences, dont l'attribution reste complexe [125]. Deux gaussiennes centrées autour de 1064  $\text{cm}^{-1}$  et 1096  $\text{cm}^{-1}$  ont également été prises en compte dans la zone des hautes fréquences. Elles sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons C–O, suggérant la présence de carbonates et donc la carbonatation de

l'échantillon, malgré les précautions de synthèse et de stockage mises en œuvre. L'origine de la présence de ces carbonates peut être multiple et deux hypothèses sont avancées :

- les matières premières utilisées pour la synthèse, notamment la solution de silicates alcalins commerciale (Bétol 52T), sont carbonatées ;
- lors de l'étape d'évaporation du gel, l'évaporateur rotatif ne permet de casser le vide qu'avec de l'air ambiant qui contient du  $\text{CO}_2$ , ce qui peut suffire à causer la carbonatation de l'échantillon.

L'analyse de l'échantillon de gel synthétique complet dans les mêmes conditions permet d'aboutir au spectre donné en Figure III.17. Ce spectre a également été traité pour s'affranchir de la contribution de la ligne de base. De plus, dans le but de mettre en évidence les similitudes avec le spectre Raman de l'échantillon de gel *SiNa*, les intensités du spectre du gel complet ont été multipliées par un facteur 1,35.

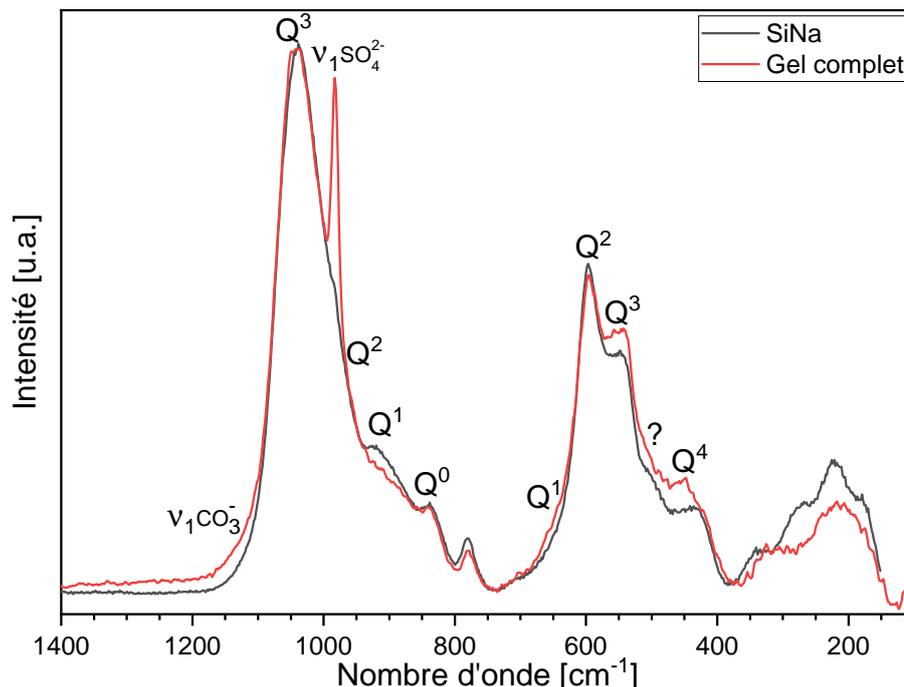


FIGURE III.17 – Spectres Raman des gels synthétiques *SiNa* et complet

Il est ainsi possible de remarquer que les spectres présentent une allure similaire, les différences observées pour les signaux des silicates  $Q^n$  n'étant pas considérées comme significatives (ce qui est suggéré par la tendance contraire observée pour les espèces  $Q^1$  entre les zones des basses et hautes fréquences). Le gel complet présente toutefois dans la zone des hautes fréquence un pic fin et intense centré autour de  $983\text{ cm}^{-1}$ , attribué aux élongations symétriques S–O des sulfates présents dans le gel complet [176].

La connectivité des silicates ne semble donc pas influencée de manière significative par la composition de l'échantillon dans les fenêtres de compositions étudiées. Cette observation reste à considérer avec précaution, étant donné que la spectroscopie Raman ne permet d'obtenir que des informations qualitatives sur les gels d'alcali-réaction.

### III.3.2.4 Résonance Magnétique Nucléaire du $^{29}\text{Si}$

Dans le but d'obtenir davantage d'informations concernant la connectivité des espèces silicatées constituant les gels synthétiques, ces échantillons sont également analysés par résonance magnétique nucléaire (RMN) du  $^{29}\text{Si}$ . L'intérêt de cette technique pour la caractérisation des produits d'alcali-réaction est détaillé en partie I.1.5.4 page 35. Elle permet notamment d'obtenir des informations quantitatives concernant la connectivité des espèces silicatées et est plus sensible à l'environnement du noyau étudié que la spectroscopie Raman.

Des essais préliminaires de caractérisation du gel synthétique complet ont été menés en RMN en phase liquide du  $^{29}\text{Si}$ , qui présente notamment l'avantage d'acquérir des spectres plus rapidement qu'en RMN du solide. Ces essais préliminaires sont détaillés en partie B.4.5 page 259 de ce manuscrit.

Les difficultés expérimentales mises en évidence en RMN en phase liquide ont orienté le choix de la technique d'analyse vers la RMN en phase solide du  $^{29}\text{Si}$ . Celle-ci permettant de s'affranchir de la présence de verrerie et ne nécessitant pas d'ajout de deutérium aux échantillons, elle doit permettre d'apporter des informations quantitatives quant à la connectivité des noyaux de silicium.

Les spectres RMN présentés dans la suite de cette partie ont été acquis avec un spectromètre Varian VNMRS400 (400 MHz – 9,4 T). L'échantillon est introduit dans un rotor en zircon  $\text{ZrO}_2$  de 3,2 mm de diamètre, puis l'analyse est réalisée avec une rotation à l'angle magique (MAS) de 5 kHz. Les acquisitions ont été réalisées en impulsion unique avec découplage  $^1\text{H}$ , avec un pulse de  $\pi/6$ , un délai de relaxation  $D1$  de 60 s et l'accumulation de 1024 scans. Les mesures de temps de relaxation  $T1$  ont été réalisées sur 3 échantillons (gels *SiNa*, voir Figure B.22 page 260, *SiNaCa+* et complet), par la méthode de saturation récupération. Les déplacements chimiques ont été calibrés au moyen d'une référence secondaire ( $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$  : Octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane). La décomposition des spectres en gaussiennes a été réalisée au moyen du logiciel *dmfit* [177].

Les spectres obtenus pour les différents gels synthétiques sont donnés en Figure III.18 page suivante.

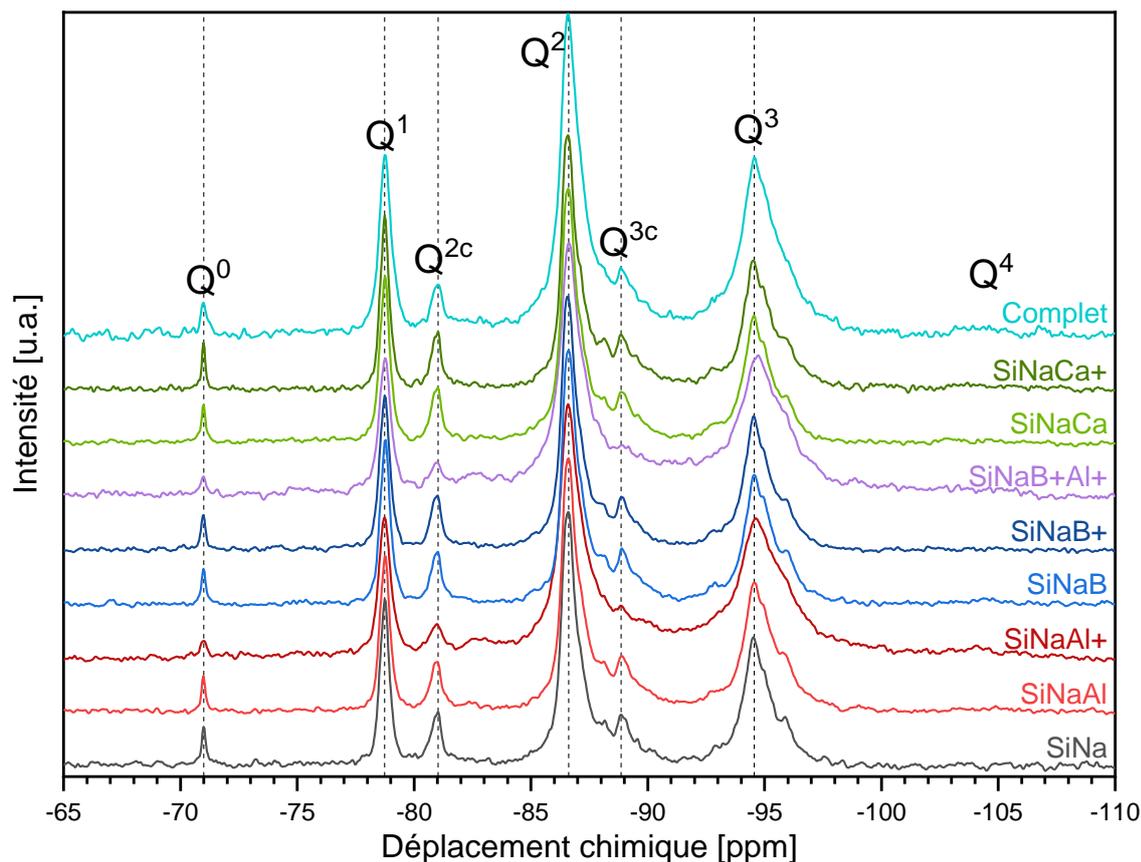


FIGURE III.18 – Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les gels synthétiques

Les déplacements chimiques des spectres présentés ont été normalisés par rapport au déplacement chimique de la raie  $Q^0$  de l'échantillon *SiNa*. En effet, un léger décalage ( $-0,16$  ppm en moyenne) a été observé au fur et à mesure de l'acquisition des spectres (sur une dizaine de jours), qui est attribué à la dérive de l'aimant de la RMN. Le décalage n'est cependant pas constant pour tous les massifs au sein d'un même spectre et n'est pas monotone au cours du temps (il devrait toujours augmenter), suggérant qu'une partie de ce décalage est causée par les différentes espèces constituant les échantillons analysés.

Chaque massif observé sur les spectres correspond à la relaxation d'une population de silicates, dont les attributions sont données sur la figure. Les spectres obtenus indiquent que les gels synthétiques se distinguent des solutions de silicates de sodium, également appelées *water glass*, qui peuvent présenter une composition similaire à celle du gel *SiNa* avec un rapport molaire Na/Si égal à 1. En effet, la comparaison des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des gels synthétiques avec ceux obtenus pour des *water glass*, discutée en annexe B.4.5.2 page 262, suggère qu'ils sont structurellement proches, mais que des singularités sont présentes pour les silicates les plus condensés.

Certains massifs observés sur les spectres des gels synthétiques résultent de la superposition de noyaux de silicium de même connectivité, mais qui possèdent un voisinage différent ( $Q^n(1Al)$ ,  $Q^n(2Al)$  ou  $Q^n(1Na)$ , par exemple). Il est donc nécessaire de décomposer le spectre à l'aide de plusieurs gaussiennes afin de réaliser un ajustement quantitatif.

La décomposition du spectre de l'échantillon de gel complet est donnée en Figure III.19 page ci-contre. L'ajustement du spectre a pu être correctement réalisé en prenant en compte 3, 2 et 4 gaussiennes pour les massifs respectivement associés aux noyaux de sili-

cium  $Q^2$ ,  $Q^{3c}$  et  $Q^3$ . L'aire de chaque gaussienne renseigne directement sur la proportion de la population de silicates dont elle est issue.

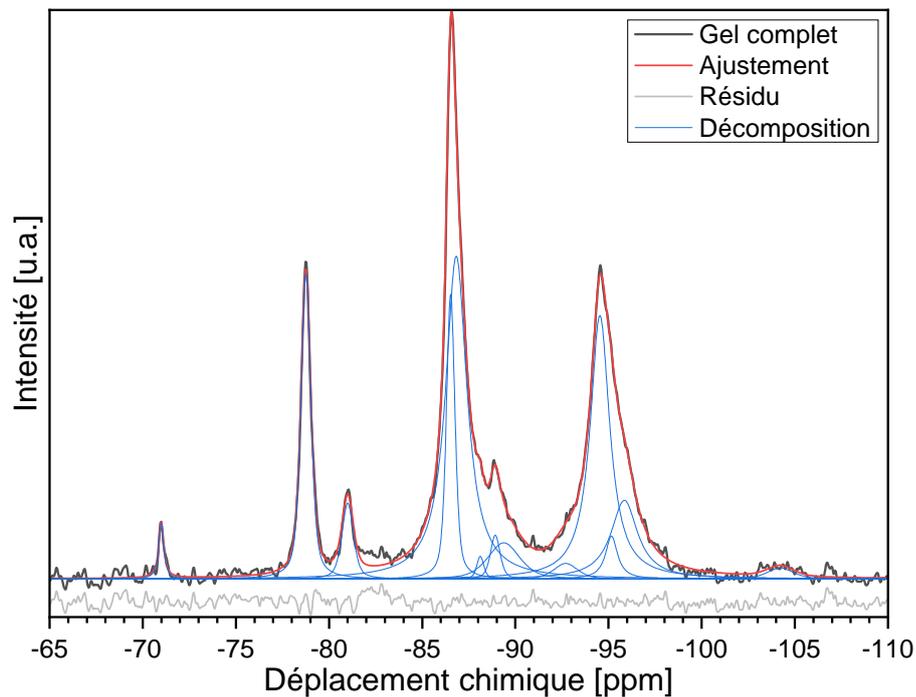


FIGURE III.19 – Décomposition à l'aide de gaussiennes du spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  du gel synthétique complet

Le résultat de la décomposition des différents spectres est donnée en Tableau III.9. Il est à noter que les ajustements des spectres des échantillons  $\text{SiNaAl}^+$  et  $\text{SiNaAl}^+\text{B}^+$  ont nécessité la prise en compte de gaussiennes respectivement centrées autour de  $-82,8$  ppm et  $-82,7$  ppm. La présence de cette population de silicates dans les deux échantillons les plus chargés en aluminium suggérerait qu'il s'agit de noyaux de silicium  $Q^2$  avec un voisinage mettant en jeu un ou plusieurs atomes d'aluminium ( $Q^2(1\text{Al})$  ou  $Q^2(2\text{Al})$ ).

Échantillon	$Q^0$	$Q^1$	$Q^{2c}$	$Q^2$	$Q^{3c}$	$Q^3$	$Q^4$	$\bar{c}$
<i>SiNa</i>	1,7	13	5,6	42	5,6	32	0,0	2,2
<i>SiNaCa</i>	1,6	14	4,6	43	5,8	32	0,0	2,2
<i>SiNaCa+</i>	1,5	13	4,5	40	7,5	33	1,3	2,3
<i>SiNaB</i>	1,5	13	4,6	40	6,4	33	1,0	2,3
<i>SiNaB+</i>	1,6	13	4,8	41	6,6	33	0,0	2,2
<i>SiNaAl</i>	1,3	12	4,4	38	9,1	34	1,1	2,3
<i>SiNaAl+</i>	0,9	9,1	4,3	33	11	40	1,8	2,4
<i>SiNaAl+B+</i>	0,9	8,8	5,0	32	10	41	1,5	2,4
<i>Comple</i>	1,2	11	3,2	41	5,9	36	1,1	2,3

TABLEAU III.9 – Quantification des populations  $Q^n$  de silicates constituant les gels de synthèse (pourcentages atomiques) – Degré de connectivité moyen  $\bar{c}$

La connaissance de la proportion de chaque population de silicates permet d'accéder à leur degré de connectivité moyen  $\bar{c}$ , calculé selon l'équation III.3 page suivante, où  $Q^n$  est

la proportion atomique de chaque population de silicates de connectivité  $n$ . Les espèces  $Q^{2c}$  et  $Q^{3c}$  ont été considérées comme ayant des connectivités respectives de 2 et 3.

$$\bar{c} = \frac{\sum_n n \times Q^n}{\sum_n Q^n} \quad (\text{III.3})$$

De manière générale, tous les échantillons sont majoritairement composés de silicates  $Q^2$  et  $Q^3$  et ne contiennent que très peu de  $Q^0$  et  $Q^4$ .

Les évolutions de connectivité des espèces silicatées en fonction des teneurs en Al, B et Ca des gels sont données en Figures B.23 page 261, B.24 et B.25 page 262. Les résultats montrent des influences relativement limitées du bore et du calcium dans les fenêtres de composition étudiées, tandis que l'ajout d'aluminium dans le gel semble engendrer une condensation des espèces silicatées plus significative, avec une augmentation de la proportion de noyaux de silicium  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^{3c}$  au détriment des  $Q^2$ ,  $Q^{2c}$  et  $Q^1$ .

Ces observations sont confirmées par le calcul des degrés de connectivité moyens des échantillons, qui suggèrent également une influence significative uniquement pour l'ajout d'aluminium dans le gel.

L'influence de l'ajout d'aluminium ou de bore sur la proportion de populations de silicates est donnée en Tableau III.10. Les valeurs qui y sont présentées sont les suivantes :

- la ligne « Ajout Al » correspond à l'influence de l'ajout d'aluminium seul dans le gel, en présentant la différence entre les proportions de populations de silicates observées pour le gel *SiNaAl+* avec celles du gel *SiNa* ;
- la ligne « Ajout B » correspond à l'influence de l'ajout de bore seul dans le gel, en présentant la différence entre les proportions de populations de silicates observées pour le gel *SiNaB+* avec celles du gel *SiNa* ;
- la ligne « Ajout Al+B séparé » est la somme des deux valeurs précédentes, à  $Q^n$  donné ;
- la ligne « Ajout Al+B simultané » correspond à l'influence de l'ajout simultané d'aluminium et de bore dans le gel, en présentant la différence entre les proportions de populations de silicates observées pour le gel *SiNaAl+B+* avec celles du gel *SiNa*.

	$Q^0$	$Q^1$	$Q^{2c}$	$Q^2$	$Q^{3c}$	$Q^3$	$Q^4$
Ajout Al	-0,8	-3,9	-1,3	-9,0	5,4	8,0	1,8
Ajout B	-0,1	0,0	-0,8	1,0	1,0	1,0	0,0
Ajout Al+B séparé	-0,9	-3,9	-2,1	10	6,4	9,0	1,8
Ajout Al+B simultané	-0,8	-4,2	-0,6	10	4,4	9,0	1,5
Écart séparé/simultané	11,1 %	7,7 %	71,4 %	0,0 %	31,3 %	0,0 %	16,7 %

TABLEAU III.10 – Influence de l'ajout d'aluminium et de bore sur la connectivité des silicates constituant un gel – Valeurs en points de pourcentage

L'influence de l'aluminium et du bore sur le degré de connectivité des silicates semble être cumulatif. En effet, l'ajout simultané d'aluminium et de bore engendre une variation de proportion d'une espèce  $Q^n$  du même ordre de grandeur que la somme des variations observées lors de l'ajout d'aluminium seul et de bore seul. Les écarts de 13,9 % en moyenne observés pour les silicates  $Q^0$  et  $Q^4$  sont attribués aux faibles rapports signal/bruit associés aux raies de ces espèces. Les écarts de 71,4 % et 31,3 %, respectivement observés pour les silicates  $Q^{2c}$  et  $Q^{3c}$ , sont attribués aux effets combinés du faible rapport signal/bruit des

raies de ces espèces, ainsi que de leur superposition avec les pieds des raies  $Q^1$  et  $Q^2$ .

Un programme de caractérisation des gels radioactifs par RMN, mené en 2019 par l'ONDRAF, a permis d'obtenir les spectres RMN d'échantillons de gel prélevés en surface de quelques colis issus de la campagne de conditionnement 95-K001 (échantillons D95-0026, D95-0045 et D95-0079) [178].

Les spectres ont été acquis au moyen d'un spectromètre Bruker Avance III (300 MHz), après introduction de l'échantillon dans un rotor en zircone de 4 mm de diamètre. Les acquisitions sont réalisées avec une rotation à l'angle magique à 5 kHz. Les essais ont été réalisés en impulsion unique avec découplage  $^1H$ , avec un pulse de  $\pi/2$ . Les spectres sont obtenus avec un délai de relaxation D1 de 10 s à raison de 1024 accumulations.

Les spectres obtenus pour les échantillons de gels réels prélevés sur des colis issus de la campagne de conditionnement 95-K001, mis en vis-à-vis avec le spectre du gel synthétique complet représentatif de ceux-ci, sont donnés en Figure III.20. Leurs déplacements chimiques ont été normalisés par rapport à la raie  $Q^0$  du spectre de l'échantillon de gel synthétique complet.

Bien que les gels radioactifs analysés proviennent de colis issus de la même campagne de conditionnement, leurs spectres RMN présentent des différences concernant :

- la présence des raies associées aux  $Q^0$ ,  $Q^{2c}$  et  $Q^{3c}$ ;
- la largeur des raies relatives aux espèces  $Q^1$ ,  $Q^2$  et  $Q^3$ .

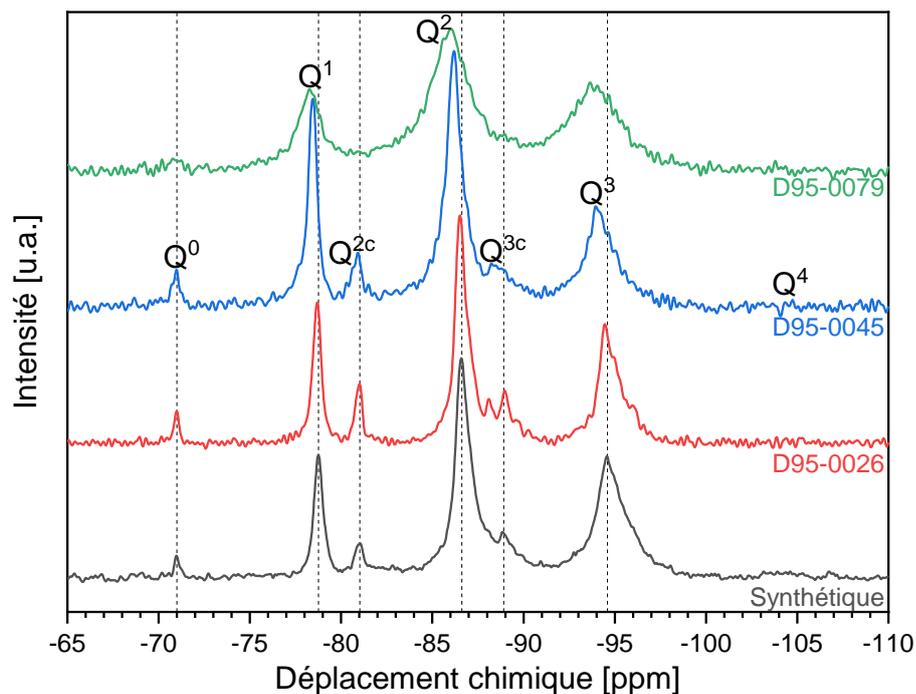


FIGURE III.20 – Spectres RMN  $^{29}Si$  de trois gels radioactifs prélevés sur des colis de la campagne 95-K001 et du gel synthétique représentatif de ceux-ci

La décomposition de ces spectres permet d'accéder aux degrés de connectivité moyens des espèces silicatées au sein des différents échantillons, qui sont donnés en Tableau III.11 page suivante.

Échantillon	Q <sup>0</sup>	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2c</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3c</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	$\bar{c}$
<i>D95-0026</i>	2,0	15	4,3	29	19	31	0,0	2,3
<i>D95-0045</i>	2,3	19	4,3	43	5,5	26	0,0	2,1
<i>D95-0079</i>	0,8	15	0,0	50	0,0	34	0,0	2,2
<i>Synthétique</i>	1,2	11	3,2	41	5,9	36	1,1	2,3

TABLEAU III.11 – Quantification des populations Q<sup>n</sup> de silicates constituant les gels radioactifs et le gel synthétique complet (pourcentages atomiques) – Degré de connectivité moyen  $\bar{c}$

L'allure globale du spectre du gel synthétique est semblable à celle des gels réels (plus particulièrement les échantillons *D95-0026* et *D95-0045*). En effet, les gels réels sont également majoritairement composés d'espèces Q<sup>2</sup> et Q<sup>3</sup> et leur degré de connectivité moyen est du même ordre de grandeur que celui du gel synthétique (en particulier le degré de connectivité moyen du gel *D95-0026*).

### III.3.3 Récapitulatif

Différentes caractérisations ont été mises en œuvre pour investiguer la structure des gels d'alcali-réaction synthétiques, du point de vue de l'eau qui les compose ainsi que de celui de leur réseau silicaté.

La caractérisation du gel synthétique complet par ATG a permis de mettre en évidence la présence d'eau libre et d'eau liée en son sein. Cette dernière comprend l'eau plus fortement liée au réseau silicaté et l'eau de structure qui constitue les silanols.

Sa caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) basse température suggère que le gel se comporte comme un polymère et présente une transition de type « transition vitreuse » vers -38 °C, traduisant une organisation du réseau silicaté à cette température et une solidification de la solution alors confinée à une température inférieure à -90 °C.

Les analyses réalisées par DRX et PDF montrent que le gel synthétique complet possède une structure amorphe avec une organisation à l'échelle locale (environ 7 Å). Des diffractogrammes similaires ont été obtenus pour les gels radioactifs, suggérant que le gel synthétique « complet » en est structurellement représentatif. La structure du gel à cette échelle ne semble pas affectée par sa composition dans les gammes de concentrations étudiées dans ce chapitre. L'ajout de calcium à raison d'un rapport Ca/Si de 0,231 influence l'organisation du composé à moyenne distance, celui-ci montrant alors un caractère nanocristallin.

La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la présence de carbonates dans les gels synthétiques malgré les précautions mises en œuvre lors de leur synthèse et de leur stockage. Les noyaux de silicium présentent des degrés de connectivité de Q<sup>0</sup> à Q<sup>4</sup>. L'analyse quantitative des gels synthétiques par RMN solide du <sup>29</sup>Si corrobore les degrés de connectivité mis en évidence par spectroscopie Raman et précise que les gels sont très majoritairement composés d'atomes de silicium de connectivité Q<sup>2</sup> et Q<sup>3</sup>.

La connectivité des espèces silicatées ne semble que très peu influencée par la composition dans les fenêtres étudiées. Seule une influence de l'aluminium est clairement mise en évidence, avec une tendance à la condensation des espèces silicatées lorsque la teneur en aluminium augmente (effet réticulant ou chélatant).

Le spectre RMN obtenu pour l'échantillon de gel complet présente des similarités avec les spectres RMN des gels radioactifs présents en surface des colis issus de la campagne de conditionnement 95-K001, ce qui appuie sa représentativité des gels radioactifs.

#### En résumé...

Les gels d'alcali-réaction synthétiques sont amorphes avec une organisation à l'ordre local (7 Å) et leur réseau silicaté est majoritairement composé de noyaux de silicium avec des connectivités de type  $Q^2$  et  $Q^3$ .

Leur structure varie très peu dans les fenêtres de compositions étudiées. L'augmentation des concentrations en calcium et en aluminium influence respectivement la cristallinité du gel ainsi que la connectivité de son réseau silicaté.

Les gels synthétiques fabriqués au laboratoire semblent être structurellement proches des gels radioactifs présents en surface des enrobés de concentrats.

### III.4 Caractérisations rhéologiques

L'étude menée dans la section précédente a permis de mettre en évidence l'influence de certaines espèces (notamment l'aluminium) sur la structure des gels et en particulier sur le degré de connectivité du silicium constituant leur réseau silicaté. La variation de ce degré de connectivité peut avoir des répercussions à une échelle plus macroscopique pour les propriétés du gel, comme la modification de ses propriétés rhéologiques en écoulement.

L'investigation des propriétés rhéologiques de gels synthétiques structurellement proches des gels réels est d'un intérêt particulier pour l'ONDRAF, afin d'envisager des voies de récupération et de reconditionnement adéquates pour ces gels présents en surface des enrobés de concentrats.

Dans un premier temps, l'établissement du protocole de caractérisation des propriétés rhéologiques des gels synthétiques sera développé, en mettant en avant les limites rencontrées ainsi que le choix des conditions d'analyse.

Les caractérisations réalisées sur le gel synthétique complet seront ensuite détaillées afin de déterminer les propriétés rhéologiques d'un gel représentatif des gels présents en surface des colis d'enrobés.

L'étude du comportement rhéologique des gels synthétiques sera par la suite développé, afin de déterminer l'influence des espèces constituant ces gels sur leurs propriétés rhéologiques. Ce point permettra notamment à l'ONDRAF d'envisager des voies de récupération adéquates pour des gels dont la composition s'éloigne de la composition moyenne.

Enfin, l'élévation de température subie au jeune âge par les colis d'enrobés de concentrats possède une influence sur le déroulement de la réaction alcali-silice ainsi que sur l'endommagement global des bétons à plus long terme, comme mis en évidence en section II.3 page 88. Pour tenter d'en comprendre l'origine, la dépendance des propriétés rhéologiques vis-à-vis de la température sera investiguée de façon détaillée.

#### III.4.1 Établissement du protocole de caractérisation

La mise en place d'un protocole de caractérisation rhéologique des gels synthétiques constitue le premier objectif de cette partie. Les caractérisations rhéologiques présentées dans la suite de cette partie sont réalisées au moyen d'un rhéomètre MCR-302 (Anton Paar) piloté en contrainte, en mode oscillatoire.

Dans un premier temps, le type de géométrie à utiliser est étudié en effectuant des balayages en temps sur l'échantillon de gel complet. Durant ces étapes, l'évolution des modules élastique  $G'$  (ou module de stockage) et visqueux  $G''$  (module de perte) est suivie au cours du temps en étant dans le domaine de viscoélasticité linéaire, en gardant la température  $T$ , la pulsation  $\omega$  et la déformation  $\gamma$  constantes.

Le premier type de géométrie étudié est une géométrie plan-plan non striée (voir Figure III.21a page suivante), dont le diamètre est de 20 mm. Une fois l'échantillon de gel déposé entre les plans, l'entrefer (ou *gap*) entre les deux plans est fixé à 1550  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est alors écrasé par les plans et est arasé à l'aide d'une spatule, puis l'entrefer est diminué à 1500  $\mu\text{m}$  afin de former un « bourrelet » et de limiter les effets de bord lors de la mesure (l'étape d'arasement pouvant arracher du gel plus à cœur de l'échantillon). La seconde géométrie étudiée est de type Vane à 6 pales de 10  $\times$  20 mm, équipée d'une garde à solvant (voir Figure B.28 page 264). L'échantillon est mis en place dans la cellule du rhéomètre, puis la géométrie Vane est descendue dans l'échantillon jusqu'à atteindre un entrefer de 1000  $\mu\text{m}$ .

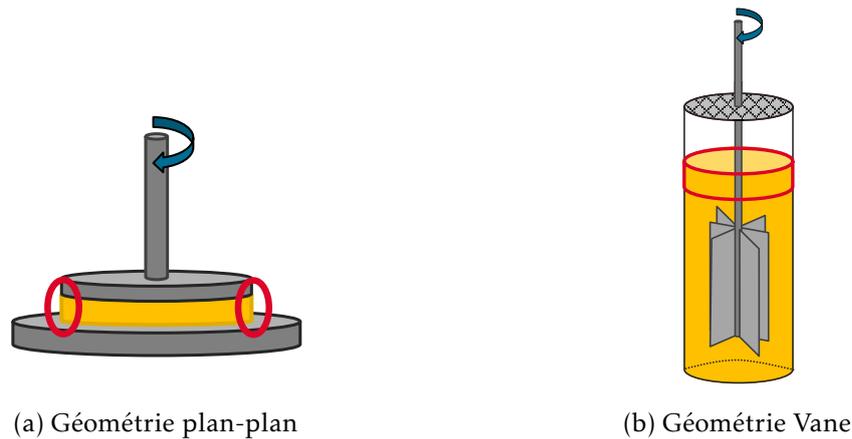


FIGURE III.21 – Représentations schématiques des géométries plan-plan et Vane, avec les zones de l'échantillon soumises à l'environnement en rouge

Les évolutions des modules  $G'$  et  $G''$  durant les balayages en temps réalisés avec les deux géométries sont données en Figure III.22. L'échantillon de gel utilisé pour réaliser ces essais préliminaires est un gel synthétique de composition identique au gel « complet » étudié précédemment, mais avec une teneur en eau de 38 %. Les inerties du moteur et de l'ensemble de mesure (moteur + géométrie) ont été calibrées avant de réaliser les essais.

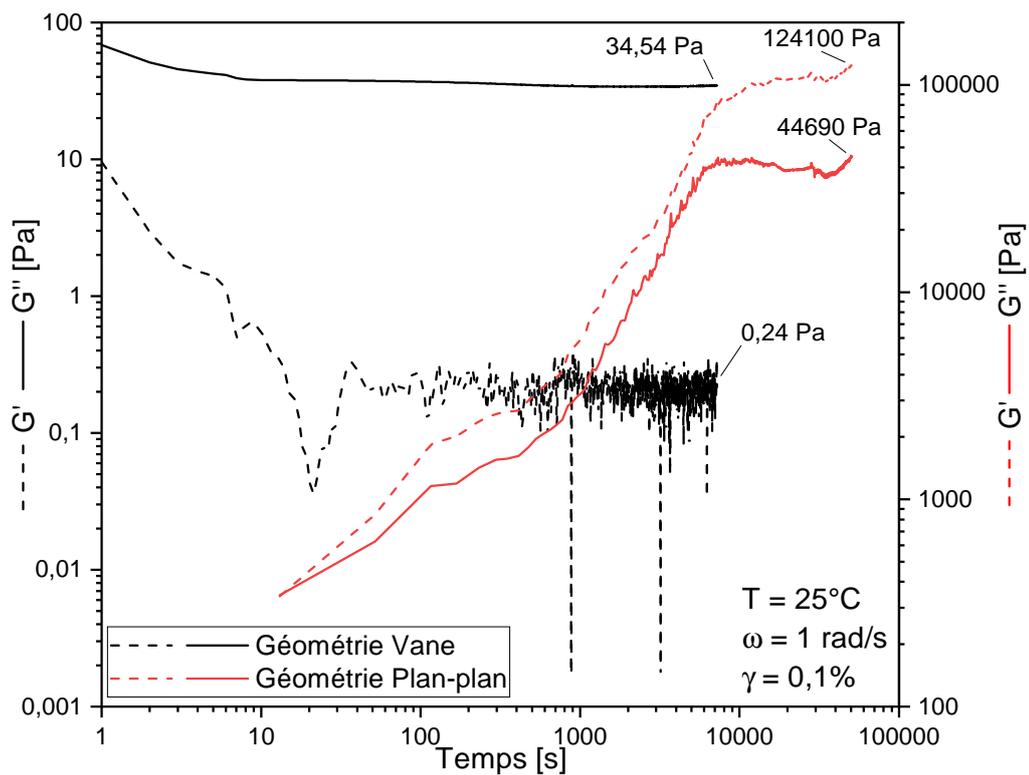


FIGURE III.22 – Balayages en temps obtenus avec les géométries Vane et plan-plan, sur un gel synthétique complet ayant une teneur en eau de 38 %

Les données ont été acquises à une température  $T$  de 25 °C, une pulsation  $\omega$  de 1 rad/s et une déformation  $\gamma$  de 0,1 % (ces valeurs ont préalablement été définies par des essais

de balayages en fréquence et en déformation, dont le principe sera détaillé en partie III.4.2 page ci-contre).

Dans le cas de la géométrie plan-plan (courbes en rouge), les valeurs de modules élastique et visqueux augmentent considérablement (environ 2 décades) jusqu'à atteindre un plateau après environ 9000 s. Il est à noter que le module élastique est légèrement supérieur au module visqueux. Cette forte augmentation de  $G'$  et  $G''$  résulte de l'augmentation de la viscosité du gel, qui suggère le séchage progressif de l'échantillon en sa périphérie (zones en rouge de la Figure III.21a page précédente). Se forme alors une barrière de diffusion qui limite le séchage du gel et conduit à l'atteinte d'un plateau.

Cette hypothèse est appuyée par le calcul du module de la viscosité complexe  $\eta^*$  du gel en fin d'essai, à partir de l'équation III.4 (où  $G$  est la norme du module complexe  $G^*$  et  $\omega$  la pulsation) dont l'obtention est développée en partie III.4.2.3 page 165.

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \omega|\eta^*| \quad (\text{III.4})$$

Cette équation conduit en effet à une viscosité complexe de 131 900 Pa·s, ce qui est de l'ordre de grandeur des viscosités observées pour des bitumes [179], alors que lors de la synthèse le gel synthétique complet montre une viscosité de l'ordre de grandeur de celle d'un matériau de type miel (viscosité d'une dizaine de Pa·s [180]). Cette viscosité élevée, visuellement similaire à la viscosité d'un gel ayant séché, suggère que la valeur mesurée est régie par la viscosité élevée de la zone séchée, ce qui est imputable au contact direct entre la zone de mesure de la géométrie (le plan supérieur) et la zone séchée de l'échantillon (en sa périphérie).

Un essai visant à limiter le séchage de l'échantillon par la réalisation de l'analyse en ambiance humide a été mis en œuvre au moyen d'une garde à solvant et d'éponges humides disposées autour de l'échantillon. Cependant, ce dispositif de mesure n'est pas concluant, puisque le gel se liquéfie en sa périphérie et coule, engendrant des effets de bord considérables suite à la perte de contact entre la géométrie et le gel, ce qui résulte en des modules  $G'$  et  $G''$  fortement instables.

Les mesures réalisées au moyen d'une géométrie plan-plan sont donc fortement perturbées par l'environnement des échantillons qui les altère en leur périphérie, zone de contact direct avec la géométrie qui influence donc les mesures. Ce type de géométrie ne permet donc pas de caractériser les gels synthétiques d'alcali-réaction dans leur état d'origine.

Un second essai de balayage en temps a donc été mené au moyen d'une géométrie Vane équipée d'une garde à solvant remplie d'eau, permettant de limiter le séchage de l'échantillon. Bien que la teneur en eau de l'échantillon soit susceptible d'augmenter localement en sa surface (voir Figure III.21b page précédente), cette zone n'est pas en contact direct avec les pales de la géométrie qui régissent la mesure. Une telle configuration d'échantillon ne devrait donc pas perturber l'obtention de mesures représentatives du gel non altéré par son environnement.

Les résultats, représentés par les courbes noires en Figure III.22 page précédente, montrent que les modules  $G'$  et  $G''$  se stabilisent en moins de 60 s et restent approximativement constants pendant au moins 2 heures (ce qui suggère que le gel n'évoluera pas pendant les mesures réalisées a posteriori). Les valeurs atteintes par les modules élastique et visqueux conduisent à une viscosité complexe de 34,5 Pa·s pour l'échantillon, valeur qui semble plus cohérente et représentative du comportement observé pour le matériau lors des synthèses. Cette observation tend à valider l'hypothèse selon laquelle la géométrie Vane est moins sensible à l'altération de l'échantillon par son environnement.

La géométrie de type Vane semble donc davantage adaptée à la caractérisation rhéologique de produits d'alcali-réaction sensibles à leur environnement. L'utilisation d'une géométrie Vane restreint toutefois les caractérisations à des échantillons synthétiques (voire aux gels radioactifs), étant donné que le volume d'échantillon nécessaire ( $\sim 30$  mL) est bien supérieur à celui du gel récupéré en surface des éprouvettes de béton.

### III.4.2 Caractérisation d'un gel synthétique complet

Les caractérisations présentées dans cette partie ont été réalisées sur le même gel synthétique que précédemment (gel synthétique complet avec une teneur en eau de 38 %). Les essais sont réalisés en mode oscillatoire pour une raison qui sera développée en partie III.4.2.3 page 165.

#### III.4.2.1 Stabilité du gel dans le temps

Le balayage en temps permet de vérifier la stabilité des propriétés rhéologiques de l'échantillon au cours du temps (voir Figure III.23).

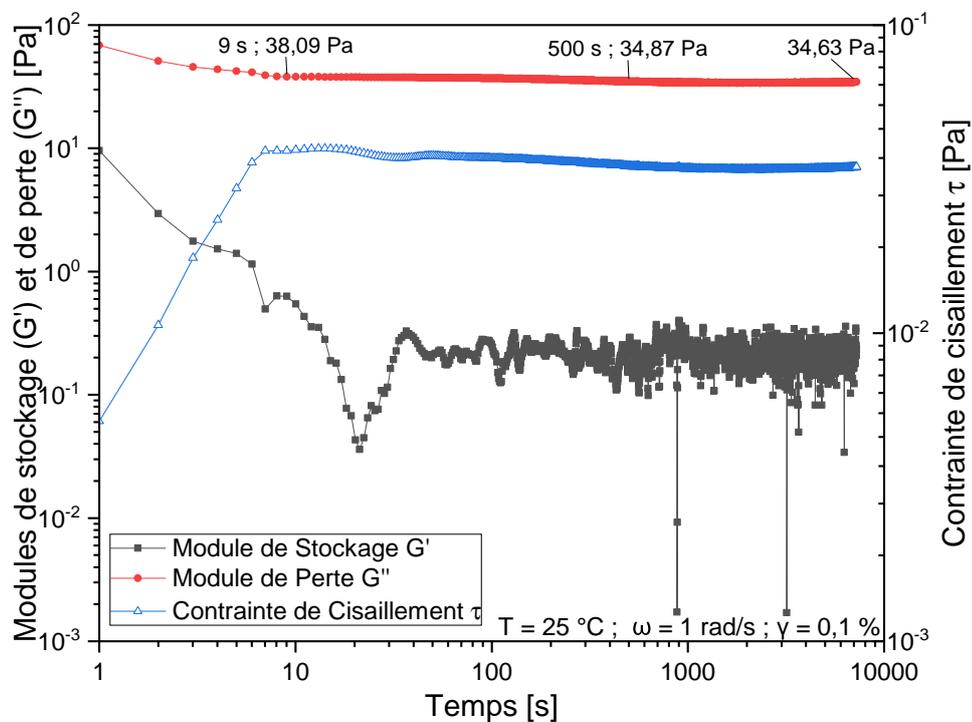


FIGURE III.23 – Balayage en temps obtenu avec une géométrie Vane, pour un gel synthétique complet à 38 %H<sub>2</sub>O

De manière générale, le module visqueux  $G''$  est très grand devant le module élastique  $G'$  ( $G'' \approx 10^3 \cdot G'$ ), traduisant un comportement majoritairement visqueux de l'échantillon.

La dissipation de l'inertie au démarrage de la géométrie ainsi que la mise en place de l'échantillon dans la cellule de mesure se déroulent en une dizaine de secondes, durée à partir de laquelle les modules commencent à se stabiliser. La valeur de  $G''$  varie de moins de 1 % à partir de 8 minutes. Il est donc nécessaire de laisser un certain temps de stabilisation au gel avant analyse, ce qui permet par ailleurs l'évacuation des bulles d'air incorporées dans l'échantillon lors du remplissage de la cellule et son équilibrage en température.

La bonne stabilité des valeurs de  $G''$  suggère que le phénomène de séchage ne perturbe pas la mesure, ce qui peut être attribuable à l'utilisation de la garde à solvant et à la limitation de l'altération de l'échantillon à sa surface (sans contact avec les pales de la géométrie)

### III.4.2.2 Domaine de viscoélasticité linéaire

L'essai de balayage en déformation permet de déterminer la déformation optimale à employer pour réaliser les mesures et d'obtenir des informations sur l'étendue du domaine de viscoélasticité linéaire, c'est-à-dire la gamme de déformations applicables au matériau sans engendrer de désordres irréversibles (voir Figure III.24).

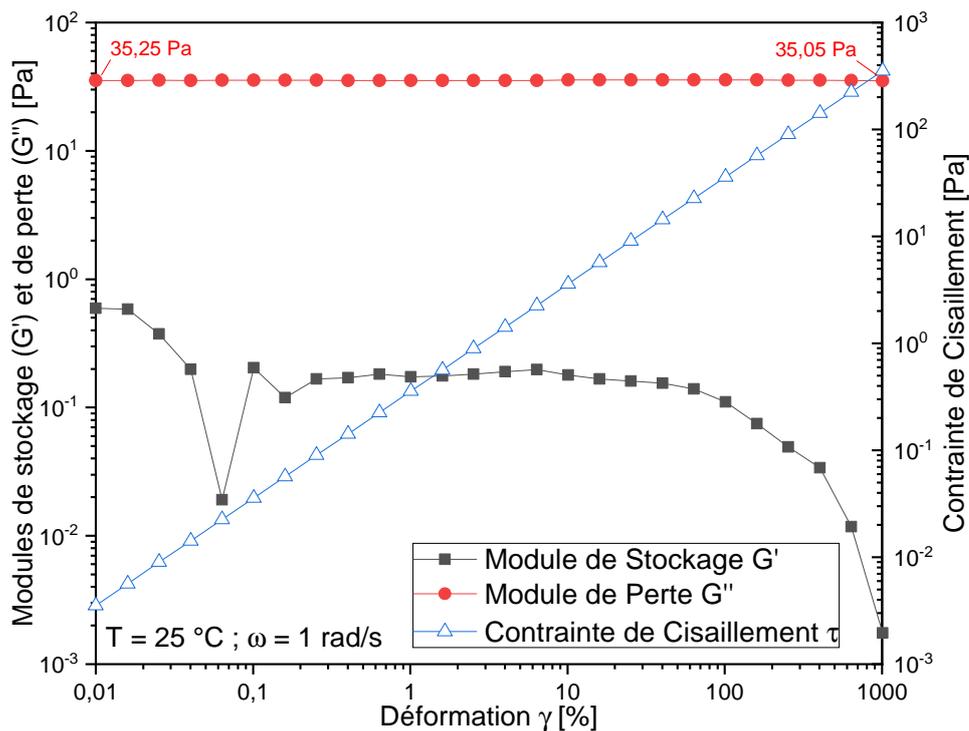


FIGURE III.24 – Balayage déformation obtenu avec une géométrie Vane, pour un gel synthétique complet à 38 %H<sub>2</sub>O

Aucune chute du module  $G''$  n'est observée, le matériau n'atteint donc pas la rupture même pour des valeurs de déformation de 1000 %. La déformation  $\gamma$  de 0,1 % employée lors du balayage en temps est donc bien située dans le domaine de viscoélasticité linéaire. La chute observée sur le module  $G'$  est attribuée aux effets d'inertie pour des valeurs de déformation élevées. Si des problèmes de mesure liés à un couple trop faible sont constatés, il sera donc envisageable d'augmenter la déformation jusqu'à ~50 %.

### III.4.2.3 Propriétés en écoulement

Contrairement aux essais précédents, le tracé de la courbe d'écoulement (voir Figure III.25) n'est pas réalisé en mode oscillatoire mais dynamique : la géométrie effectue des révolutions complètes dans l'échantillon. Il n'y a donc plus de notion de pulsation  $\omega$  ni de déformation  $\gamma$  pour cet essai, mais uniquement de gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La courbe d'écoulement consiste en la représentation de la viscosité dynamique  $\eta$  de l'échantillon en fonction du gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  appliqué par le rhéomètre.

La valeur de viscosité dynamique à considérer pour l'échantillon est définie par la valeur de viscosité du plateau à bas taux de cisaillement. Elle est ici égale à 36,0 Pa.s, valeur de l'ordre de grandeur des viscosités observées pour des matériaux de type miel à température ambiante [180].

Une évolution linéaire de la contrainte  $\tau$  avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est observée, indiquant que le gel analysé est un fluide newtonien d'un point de vue rhéologique. Il ne s'agit donc pas d'un « gel » au sens rhéologique. Cette observation est concordante avec le comportement purement visqueux de l'échantillon ( $G'' \gg G'$ ) et l'absence de rupture du matériau lors du balayage en déformation.

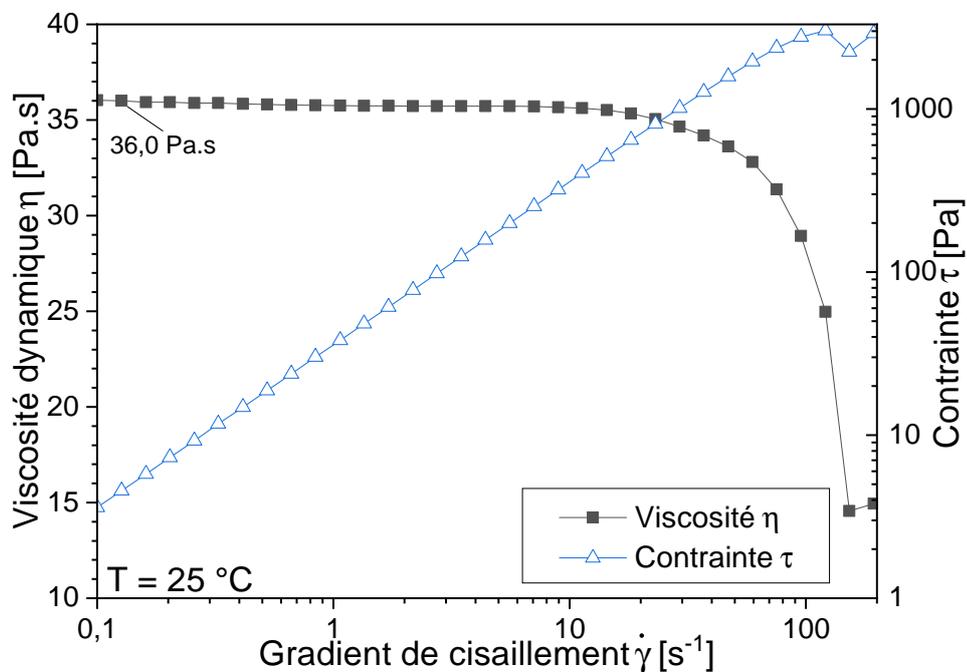


FIGURE III.25 – Courbe d'écoulement obtenue avec une géométrie Vane, pour un gel synthétique complet à 38 %H<sub>2</sub>O

La diminution de la viscosité à haut taux de cisaillement n'est pas imputée à un caractère rhéofluidifiant ou thixotrope de l'échantillon, mais plutôt à une chute de viscosité due à l'incorporation de bulles d'air en son sein, ce qui est confirmé par une photographie prise après l'analyse, donnée en Figure III.26 page suivante. La viscosité du gel étant de plusieurs dizaines de Pa.s, ces bulles d'air sont très difficiles à éliminer du matériau. L'étude des propriétés rhéologiques du gel en mode dynamique doit donc être évitée puisqu'elle conduit à la formation de bulles qui biaisent les mesures et altèrent l'échantillon étudié de manière presqu'irréversible.



FIGURE III.26 – Photographie du gel complet contenant 38 %H<sub>2</sub>O avec inclusion de bulles d'air suite à l'essai d'écoulement

Il est toutefois possible d'obtenir des informations concernant la viscosité dynamique de l'échantillon en mode oscillatoire, si celui-ci répond à la loi de Cox-Merz (équation III.12 page ci-contre).

Durant les essais précédents réalisés en mode oscillatoire, il a été vu que le module visqueux  $G''$  est très grand devant le module élastique  $G'$  ( $G'' \approx 10^3 \cdot G'$ ).

Les équations fondamentales de la rhéologie définissent la norme du module complexe selon l'équation III.5 :

$$G = |G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (\text{III.5})$$

Étant donné que  $G'' \gg G'$ , il est possible de simplifier l'équation III.5 :

$$G = G'' \quad (\text{III.6})$$

D'un autre côté, la contrainte  $\tau$  est définie par les relations III.7 et III.8 :

$$\tau = G^* \gamma \quad (\text{III.7})$$

$$\tau = \eta^* \dot{\gamma} = \eta^* \omega \gamma \quad (\text{III.8})$$

La combinaison des équations III.7 et III.8 donne ainsi la relation :

$$G^* = \omega \eta^* \quad (\text{III.9})$$

L'expression du module  $G$  est donc la suivante :

$$G = |G^*| = \omega |\eta^*| \quad (\text{III.10})$$

La combinaison des équations III.6 et III.10 amène donc finalement à la relation :

$$G'' = \omega |\eta^*| \quad (\text{III.11})$$

La relation III.11 indique qu'il est possible d'assimiler le module visqueux  $G''$  au produit  $\omega |\eta^*|$  lors d'analyses réalisées en mode oscillatoire, ou directement au module de  $\eta^*$  dans le cas d'essais réalisés avec une pulsation  $\omega$  de 1 rad/s.

La viscosité complexe  $\eta^*$  du gel complet incorporant 38 %H<sub>2</sub>O est de 34,6 Pa·s durant le balayage en temps et de 35,0 Pa·s lors du balayage en déformation. Durant la mesure d'écoulement, la viscosité dynamique  $\eta$  est de 36,0 Pa·s.

Les viscosités complexe et dynamique présentent donc des valeurs très proches (l'écart constaté est de l'ordre des incertitudes de mesures), ce qui signifie que le gel synthétique

complet respecte la loi de Cox-Merz [181] :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad (\text{III.12})$$

Il est ainsi possible d'estimer la viscosité dynamique des échantillons de gel en mode oscillatoire – sans effectuer de caractérisations en mode dynamique – et d'éviter l'incorporation irréversible de bulles d'air dans l'échantillon.

### III.4.3 Influence de la température

Les essais présentés dans cette partie ont été réalisés sur le gel synthétique complet représentatif des gels observés en surface des enrobés de concentrats avec une teneur en eau de 40 %. Ils ont pour objectif de déterminer l'influence de la température sur les propriétés rhéologiques des gels d'alcali-réaction.

Les essais mis en œuvre sont une succession de balayages en fréquence, qui consistent en la mesure des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  de l'échantillon dans une gamme de fréquences comprise entre 0,1 rad/s et 100 rad/s. La première température d'étude est fixée à 15 °C, puis elle est incrémentée par pas de 5 °C jusqu'à 50 °C. Les mesures rhéologiques sont précédées par une période d'équilibrage de 15 minutes après chaque changement de température.

La combinaison des relations III.5 et III.10 page précédente amène la relation suivante, grâce à laquelle il est possible de calculer le module de la viscosité complexe  $|\eta^*|$  à partir des modules visqueux et élastique à une fréquence donnée :

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (\text{III.13})$$

La représentation des modules de viscosité complexe calculés est donnée en Figure III.27 page suivante. Lors d'essais préliminaires, il a été vérifié que la loi de Cox-Merz est également respectée par ce gel complet incluant 40 %H<sub>2</sub>O : les valeurs de module de viscosité complexe sont donc assimilables à la viscosité dynamique de l'échantillon.

De manière générale, à une température  $T$  donnée, la viscosité de l'échantillon reste constante pour  $\omega$  compris entre 0,1 et 100 rad/s. Lorsque la température de l'échantillon augmente, sa viscosité tend à diminuer. Une légère remontée de viscosité aux grandes valeurs de pulsation est observée pour les essais réalisés à une température supérieure à 30 °C, attribuée aux effets d'inertie. La série de données obtenue à 50 °C montre un comportement singulier, puisque la viscosité de l'échantillon augmente considérablement à cette température. Cette observation est attribuée au séchage du gel résultant de l'évaporation d'une partie de son eau suite à l'élévation de température à 50 °C. Par la suite, cette série de données sera donc écartée.

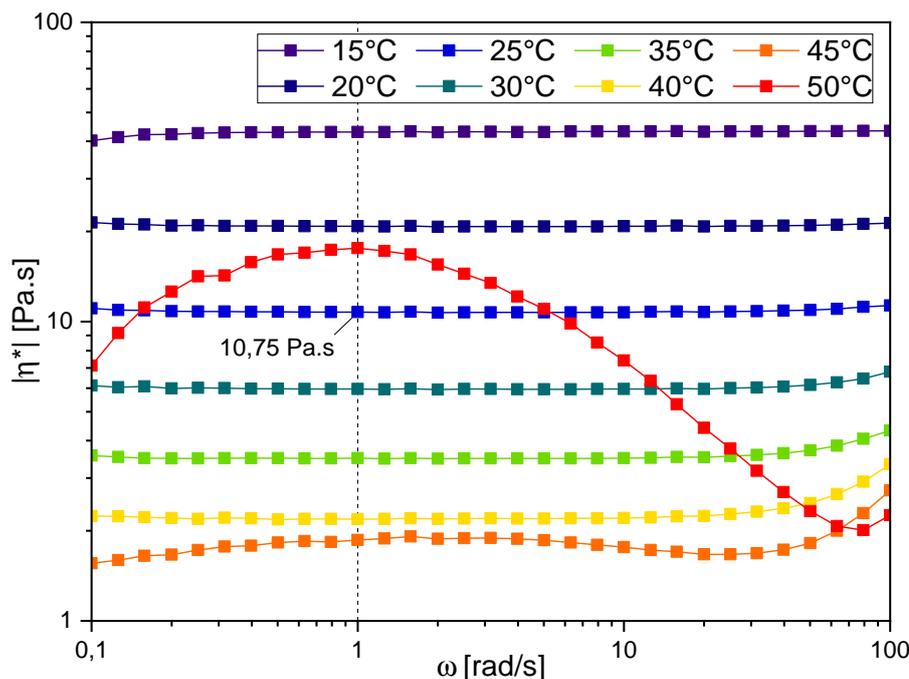


FIGURE III.27 – Modules de la viscosité complexe  $|\eta^*|$  à différentes températures, calculés à partir des essais de balayage en fréquence réalisés sur le gel synthétique complet (selon l'équation III.13), en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$

Il est donc possible de représenter l'évolution de la viscosité de l'échantillon en fonction de la température, pour une pulsation  $\omega$  donnée (une valeur de 1 rad/s a été arbitrairement considérée), voir Figure III.28 page suivante.

La relation liant la viscosité à la température peut être modélisée grâce à une relation de type « loi d'Arrhenius » (équation III.14, [182]), qui introduit un facteur pré-exponentiel  $A$  ainsi qu'une énergie d'activation  $E_\eta$ .

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (\text{III.14})$$

L'ajustement conduit à un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,999\,46$ , avec une énergie d'activation  $E_\eta = (93 \pm 2)$  kJ/mol et un facteur pré-exponentiel  $A = (6 \pm 3) \times 10^{-16}$  Pa.s.

Il est ainsi possible d'extrapoler la viscosité pour des températures plus élevées ou plus faibles. À 90 °C, température atteinte au jeune âge par les enrobés de concentrats et les éprouvettes de béton soumises au cycle thermique, la viscosité du gel serait donc d'environ 14 mPa.s.

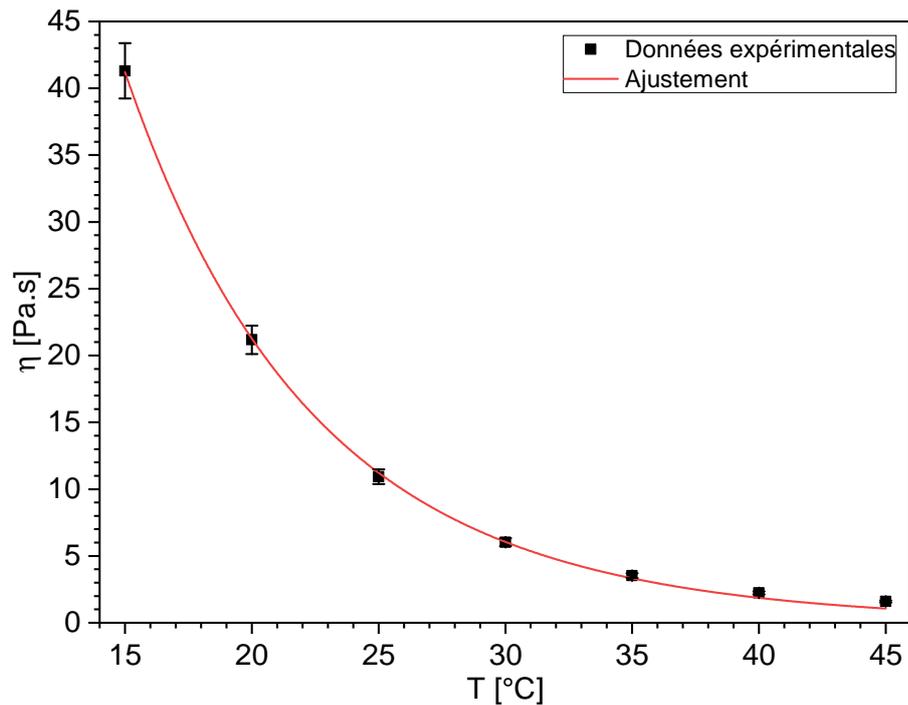


FIGURE III.28 – Évolution de la viscosité du gel synthétique complet en fonction de la température et modèle de type « loi d'Arrhenius »

Cette valeur de viscosité très faible sous l'action de la température pourrait alors expliquer l'exsudation d'un grand volume de gel en surface des colis de déchets ainsi qu'en surface des éprouvettes soumises au cycle thermique, alors que l'endommagement du béton lié à cette exsudation reste très limité.

#### III.4.4 Influence de la composition

Les gels synthétiques de composition simplifiée ont été caractérisés selon le protocole décrit précédemment en partie III.4.2 page 163. Leur stabilité dans le temps est vérifiée au moyen d'un balayage en temps, puis la déformation utilisée pour leur caractérisation est validée grâce à un balayage en déformation. Un second balayage en temps d'une durée de 1 heure environ est ensuite réalisé pour permettre le retour à l'équilibre de l'échantillon dans le cas de valeurs de déformation trop élevées durant l'essai précédent. Leur viscosité dynamique est enfin mesurée en réalisant une mesure en écoulement afin de déterminer si les gels analysés répondent à la loi de Cox-Merz.

- Les échantillons analysés sont les suivants, permettant de déterminer les influences :
- du calcium :  $SiNa$ ,  $SiNaCa$  et  $SiNaCa+$ ;
  - du bore :  $SiNa$ ,  $SiNaB$ , et  $SiNaB+$ ;
  - de l'aluminium :  $SiNa$ ,  $SiNaAl$ ,  $SiNaAl\frac{1}{3}+$ ,  $SiNaAl\frac{1}{2}+$ ,  $SiNaAl\frac{2}{3}+$  et  $SiNaAl+$ .

Tous les échantillons ont montré un comportement similaire lors des balayages en temps, avec des modules  $G'$  et  $G''$  stables pendant toute la durée des essais.

Les domaines de viscoélasticité linéaire ne présentent pas de chute pour des déformations allant jusqu'à 1000 %. Toutefois, les échantillons contenant de l'aluminium à raison d'un rapport Al/Si supérieur à 0,019, présentent un module élastique qui chute au delà de 100 % de déformation, suggérant une rupture de l'échantillon au delà de cette valeur.

Les échantillons présentent en général des modules de valeurs similaires à celles obtenues pour le gel complet, avec un module  $G''$  très grand devant  $G'$  à raison d'un rapport  $G''/G' \approx 10^3$ . Seuls se distinguent les gels contenant de l'aluminium à un rapport Al/Si de 0,038 ( $SiNaAl+$  et  $SiNaAl+B+$ ), qui présentent des valeurs de modules plus grandes et un rapport  $G''/G' \approx 10^1$ , suggérant un comportement davantage élastique pour ces échantillons.

En outre, tous les échantillons montrent un comportement de type fluide newtonien (évolution linéaire de la contrainte avec le taux de cisaillement) et respectent la loi de Cox-Merz.

Les courbes d'écoulement obtenues pour les gels à teneur variable en aluminium sont présentées en Figure III.29. Les incertitudes de mesure sont représentées par les zones colorées.

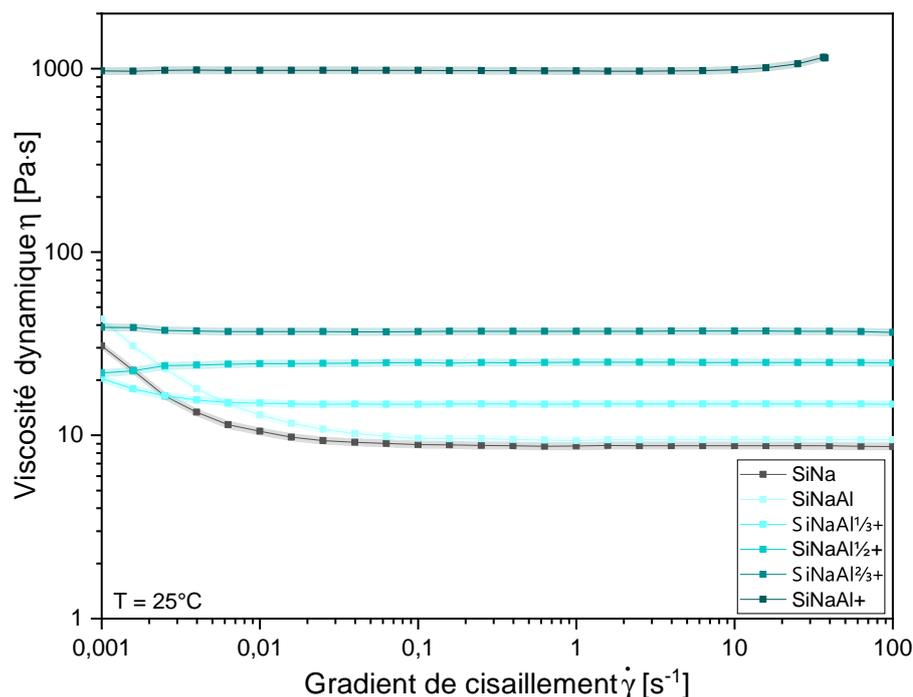


FIGURE III.29 – Courbes d'écoulement obtenues pour les échantillons de gels synthétiques à teneur variable en aluminium

Ces échantillons voient leur viscosité progressivement augmenter avec la teneur en aluminium, ce qui pourrait être attribué à un rôle de formateur de réseau de l'aluminium, qui permettrait de connecter les espèces silicatées. Une représentation de l'évolution de la viscosité dynamique du gel avec le rapport Al/Si des échantillons est donnée en Figure III.30 page suivante. Ce comportement est particulièrement marqué pour l'échantillon incorporant le plus d'aluminium (rapport Al/Si de 0,038), dont la viscosité dynamique augmente jusqu'à 971 Pa·s.

Il est toutefois judicieux de noter que cette augmentation de viscosité pourrait aussi être due à la teneur en eau des gels qui diminue lorsque la teneur en aluminium augmente. Ceci est dû à l'étape d'évaporation lors de la synthèse des gels, puisque leur teneur en eau est régulièrement contrôlée par pesée à des échéances arbitraires afin de définir la fin de cette étape (la vitesse d'évaporation variant selon la composition du produit). La teneur en eau du gel peut alors présenter des écarts à la formulation théorique si la dernière pesée

est réalisée après avoir dépassé la teneur en eau visée.

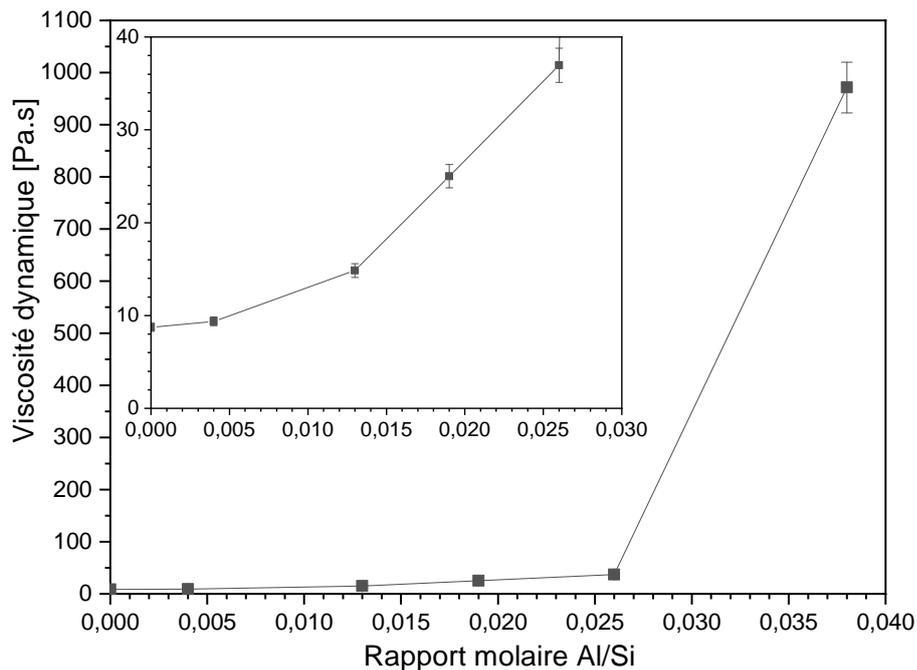


FIGURE III.30 – Évolution de la viscosité des gels d'alcali-réaction synthétiques avec leur teneur en aluminium – L'insert est un agrandissement de la courbe pour des valeurs de rapport Al/Si inférieures à 0,03

Les résultats relatifs aux gels incluant des teneurs variables en bore et en calcium sont discutés en annexe B.5.2 page 264 et montrent une influence limitée de ces espèces sur les propriétés rhéologiques du gel.

Les résultats obtenus dans les parties III.4.2 et III.4.3 sont issus d'essais menés sur des gels de composition « complète » avec des teneurs en eau respectives de 38 % et 40 %. Les viscosités dynamiques mesurées et calculées pour ces échantillons à 25 °C sont de 36,0 Pa.s pour le gel à 38 %H<sub>2</sub>O et 10,8 Pa.s pour le gel à 40 %H<sub>2</sub>O, suggérant qu'un faible écart de teneur en eau engendre des variations de viscosité considérables. Cette observation corrobore l'hypothèse avancée pour les gels à teneur variable en bore.

### III.4.5 Récapitulatif

La caractérisation des gels d'alcali-réaction synthétiques a été réalisée en utilisant une géométrie de type Vane, qui présente l'avantage d'être moins sensible au séchage et à la reprise d'eau des échantillons au cours des analyses qu'une géométrie de type plan-plan. La nécessité d'un grand volume d'échantillon (~30 mL) limite toutefois ce protocole de caractérisation aux gels synthétiques ou aux gels présents en grande quantité en surface des enrobés de concentrats.

La caractérisation des gels synthétiques a permis de mettre en évidence que leurs propriétés rhéologiques ne sont pas considérablement modifiées par l'ajout de calcium ou de bore dans les fenêtres de compositions étudiées ( $0 \leq \text{Ca/Si} \leq 0,010$  et  $0 \leq \text{B/Si} \leq 0,017$ ). L'incorporation d'aluminium dans le gel semble cependant posséder une influence notable sur sa viscosité, qui augmente modérément jusqu'à ce que le matériau atteigne un rapport Al/Si d'environ 0,03, puis plus fortement au delà de cette valeur. La teneur en eau

des échantillons semble posséder une très forte influence sur leur viscosité, puisqu'une diminution de teneur en eau de 40 % à 38 % se traduit par une augmentation de la viscosité de 10,8 Pa·s à 36,0 Pa·s.

Tous les échantillons analysés ont montré un comportement qui s'apparente à un fluide newtonien plutôt qu'à un « gel » au sens rhéologique du terme. De plus, leur caractérisation en mode dynamique engendre l'incorporation quasi irréversible de micro bulles d'air en leur sein, ce qui altère leurs propriétés rhéologiques et doit donc être évité. Leur caractérisation en mode oscillatoire permet de pallier ce problème et rend tout de même accessible leur viscosité dynamique, étant donné qu'ils respectent tous la loi de Cox-Merz.

La température possède une influence notable sur la viscosité des gels, qui diminue lorsque la température augmente. Cette évolution a pu être correctement modélisée au moyen d'un modèle de type « loi d'Arrhenius ». L'ajustement n'a pu être réalisé qu'entre 15 °C et 45 °C, puisque le gel voit sa teneur en eau diminuer à partir de 50 °C, ce qui altère ses propriétés rhéologiques.

Selon l'ajustement réalisé, l'extrapolation de la viscosité du gel à 90 °C conduit à une valeur l'ordre de la dizaine de mPa·s. Ce résultat suggère que l'élévation de température subie au jeune âge par les enrobés de concentrats engendre une fluidification du gel, qui peut faciliter son exsudation au sein de la matrice cimentaire. Celui-ci peut alors s'exsuder rapidement, tout en limitant l'endommagement causé à l'enrobé cimentaire au regard du grand volume de gel produit.

#### En résumé...

Un protocole de caractérisation rhéologique des gels de synthèse et des gels présents en surface des enrobés de concentrats a été établi.

Tous les gels synthétisés ont montré un comportement de fluide newtonien et possèdent un comportement rhéologique très majoritairement visqueux.

L'ajout de bore et de calcium dans les fenêtres de compositions étudiées influence peu le comportement rhéologique des gels. L'augmentation de la teneur en aluminium du gel au delà d'un rapport Al/Si de 0,026 augmente considérablement sa viscosité, alors qu'une augmentation de sa teneur en eau ou de sa température engendre une diminution de celle-ci.

### III.5 Conclusion

La seconde voie d'étude de la réaction alcali silice qui se déroule dans les enrobés de concentrats a porté sur l'étude de gels d'alcali-réaction synthétiques.

Un protocole de synthèse de gels d'alcali-réaction a été établi, permettant d'obtenir rapidement des gels. Ce protocole repose sur le mélange de solutions salines concentrées suivi d'une étape d'évaporation sous pression réduite. Il permet de contrôler la composition chimique des gels élaborés ainsi que leur teneur en eau. La composition des produits synthétisés a été vérifiée au moyen d'un protocole de dissolution et d'analyse des gels d'alcali-réaction. Il a été établi pour être facilement nucléarisable et permettre l'analyse multi-élémentaire de gels de composition inconnue.

Plusieurs compositions de gel ont été étudiées au cours de cette étude :

- un gel dit « complet », représentatif des gels en surface des enrobés de concentrats issus de la campagne de conditionnement 95-K001 ;
- un gel de composition simplifiée n'incorporant que du silicium et du sodium ;
- des gels de composition simplifiée qui incorporent d'autres espèces que Na, telles que Al, B, Ca, ou des teneurs en eau différentes, permettant d'étudier l'influence de ces espèces sur le gel.

Il a été mis en évidence au cours de l'étude que les produits d'alcali-réaction sont très sensibles à l'environnement auquel ils sont exposés. Ils possèdent en effet une forte tendance à se carbonater lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère contenant du CO<sub>2</sub>.

Ils sont également très sensibles à l'humidité relative de cet environnement, puisqu'ils présentent un comportement fortement efflorescent lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère sèche, et un comportement fortement hygroscopique lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère humide.

Cette sensibilité à l'environnement est primordiale à prendre en compte lors de leur synthèse, de leur stockage et durant leur analyse, où il est alors nécessaire de limiter au maximum les échanges entre le gel et son environnement (manipulation sous atmosphère inerte et utilisation de contenants hermétiques).

D'un point de vue structural, les produits synthétiques étudiés sont très similaires dans les fenêtres de composition étudiées. Ce sont des composés amorphes qui présentent une organisation à l'échelle locale (jusqu'à 7 Å). Lorsqu'une quantité élevée de calcium est incorporée à ces produits (rapport molaire Ca/Si de 0,231), leur organisation s'étend à plus grande échelle ( $\geq 30$  Å) et leur confère un caractère nanocristallin.

Les gels d'alcali-réaction étudiés sont composés d'un réseau silicaté majoritairement constitué de noyaux de silicium de connectivité Q<sup>2</sup> et Q<sup>3</sup> avec très peu de noyaux Q<sup>0</sup> et Q<sup>4</sup>. La composition de ces gels a montré une influence limitée sur la connectivité du réseau silicaté dans les fenêtres étudiées. Seule l'addition d'aluminium dans le gel semble engendrer une augmentation de la connectivité moyenne des noyaux de silicium et donc une condensation du réseau silicaté.

La présence de carbonates a également été mise en évidence dans les gels synthétiques, malgré les précautions prises lors de leur synthèse ou de leur manipulation. Ces carbonates sont suspectés provenir de la solution commerciale de silicates utilisée comme source de silicium pour la synthèse des gels, ou résulter du contact du gel avec de l'air contenant du CO<sub>2</sub> lorsque le vide est cassé dans l'évaporateur rotatif au moment de l'étape d'évaporation de la synthèse.

Le gel synthétique complet, formulé pour être représentatif des gels observés en surface des enrobés de concentrats issus de la campagne de conditionnement 95-K001,

semble posséder une structure silicatée assez similaire à ces gels (majorité de silicium  $Q^2$  et  $Q^3$ , peu de  $Q^0$  et  $Q^4$ ). Les disparités structurales observées entre le gel synthétique et les gels présents en surface des enrobés de concentrats sont toutefois à nuancer, étant donné que les gels réels montrent des différences de structure alors qu'ils proviennent de colis issus de la même campagne de conditionnement.

Un protocole de caractérisation des gels d'alcali-réaction a été établi, dans le but de caractériser leur comportement rhéologique au moyen d'une géométrie de type Vane. Ce protocole requiert néanmoins un grand volume d'échantillon (~30 mL) et restreint donc son application aux gels synthétiques ou aux gels présents en quantité élevée en surface des enrobés de concentrats.

La caractérisation des gels en mode dynamique engendre l'incorporation irréversible de bulles en leur sein, ce qui modifie leurs propriétés rhéologiques (notamment leur viscosité). Il est donc préférable de mener l'étude rhéologique des gels en mode oscillatoire afin de garantir la représentativité des mesures réalisées.

Une influence assez limitée de la composition chimique des gels sur leurs propriétés rhéologiques a été observée dans les fenêtres de compositions étudiées. Tous les gels étudiés possèdent un comportement de fluide newtonien et sont purement visqueux. Ils respectent également la loi de Cox-Merz (équivalence des viscosités complexe  $\eta^*(\omega)$  et dynamique  $\eta(\dot{\gamma})$ ), ce qui permet d'accéder à leur viscosité dynamique à partir de mesures réalisées en mode oscillatoire.

Deux paramètres relatifs à la composition des gels influencent tout de même leurs propriétés rhéologiques, en particulier leur viscosité :

- la teneur en aluminium, qui augmente considérablement la viscosité des gels. Lors des essais de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , un rôle de formateur de réseau a été mis en évidence pour l'aluminium, qui tend à condenser le réseau silicaté. Cette connectivité accrue du réseau rend alors l'écoulement du gel plus difficile, ce qui se traduit par une augmentation de sa viscosité ;
- la teneur en eau, qui semble piloter les variations de viscosité observées, puisqu'une diminution de teneur en eau d'environ 2 % engendre une augmentation de la valeur de viscosité de plus de 200 %.

La température possède également une influence non négligeable sur les propriétés rhéologiques des gels d'alcali-réaction, puisqu'une élévation de celle-ci engendre une diminution notable de leur viscosité (et inversement). Du point de vue des colis d'enrobés de concentrats, cette observation suggère que l'élévation de température qu'ils subissent au jeune âge facilite l'exsudation du gel au travers de la matrice cimentaire. L'influence de cette élévation de température au jeune âge sur la stabilité à plus long terme du béton a été mise en évidence dans le chapitre II, où un béton soumis au cycle thermique présente à long terme une expansion plus faible et un état de fissuration moins avancé qu'un béton n'ayant pas subi cette élévation de température.

Ces observations suggèrent donc un effet bénéfique de l'élévation de température au jeune âge (due à la cimentation des concentrats à chaud dans le cas des colis de déchets, ou à l'application du cycle thermique sur des éprouvettes de béton représentatives de ces colis), qui permettrait alors une formation rapide du gel au sein du béton et une exsudation facilitée au travers de la matrice cimentaire, expliquant ainsi l'endommagement relativement limité de la matrice en regard du grand volume de gel exsudé.

Le déroulement de la réaction alcali-silice observée dans les enrobés de concentrats a été précédemment étudié dans le chapitre II de ce manuscrit, en suivant son avancement grâce à la caractérisation des bétons mis en œuvre et à la récupération de gels en surface

des éprouvettes.

Dans la suite de ce manuscrit, une seconde approche est mise en œuvre pour étudier l'avancement de la réaction alcali-silice à partir de systèmes réactionnels modèles. Ces derniers reprennent les principaux réactifs intervenant dans la réaction alcali-silice observée pour les enrobés de concentrats de Doel :

- le granulats siliceux réactif ayant été utilisé pour la confection des éprouvettes élaborées dans le chapitre II,
- de l'hydroxyde de calcium permettant de simuler la matrice cimentaire,
- des hydroxydes alcalins ainsi que les principales espèces apportées par les concentrats.

La mise en présence de ces éléments dans un autoclave permet de suivre la réaction au cours du temps dans des conditions de température et de pression fixées. Le milieu réactionnel modèle présente plusieurs avantages :

- les granulats peuvent être facilement récupérés et analysés,
- il est possible d'atteindre rapidement des avancements de réaction très supérieurs à ceux obtenus sur éprouvettes de béton,
- l'étude de la composition de la solution d'attaque sur la cinétique de la réaction alcali-silice est facilitée.

Cette approche permet donc à terme d'aboutir à une description plus fine des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du déroulement de la réaction alcali-silice au sein des enrobés de concentrats cimentés.



# Chapitre IV

## Dégradation du granulats silex en milieu alcalin modèle

### Sommaire du présent chapitre

<b>IV.1 Milieu réactionnel modèle</b>	<b>179</b>
IV.1.1 Présentation du mécanisme réactionnel considéré . . . . .	179
IV.1.2 Mise en œuvre du milieu réactionnel modèle . . . . .	181
IV.1.3 Récapitulatif . . . . .	185
<b>IV.2 Suivi de la dégradation du granulats silex</b>	<b>187</b>
IV.2.1 Évolution de la masse de silex résiduelle . . . . .	187
IV.2.2 Dégradation du réseau siliceux . . . . .	188
IV.2.3 Évolution des propriétés physiques du silex . . . . .	197
IV.2.4 Précipitation de la silice dissoute . . . . .	200
IV.2.5 Discussion . . . . .	202
<b>IV.3 Étude des phases néoformées</b>	<b>205</b>
IV.3.1 Récupération des phases . . . . .	205
IV.3.2 Caractérisation . . . . .	205
IV.3.3 Récapitulatif . . . . .	208
<b>IV.4 Lien avec le milieu réel</b>	<b>210</b>
IV.4.1 Extraction des granulats . . . . .	210
IV.4.2 Caractérisation . . . . .	211
IV.4.3 Récapitulatif . . . . .	212
<b>IV.5 Conclusion</b>	<b>213</b>

Ce chapitre vise à améliorer la compréhension du mécanisme réactionnel de la réaction alcali-silice prenant place dans les enrobés de concentrats.

Une méthodologie d'appréciation de l'avancement chimique de la réaction alcali-silice, basée sur l'étude de la dégradation de granulats en milieu alcalin modèle, a été élaborée par BULTEEL et al. [22, 64, 183, 184]. Ce milieu modèle, inspiré de la norme AFNOR P18-589 (remplacée à l'heure actuelle par la norme NF P18-594 [73]), est constitué des éléments indispensables au déclenchement de la réaction alcali-silice (granulats, alcalins et calcium) et permet de simuler le déroulement de la réaction alcali-silice dans des matériaux de génie civil.

Cette méthodologie a été affinée par les travaux de RICHE [185], qui ont permis de préciser l'influence de la présence de calcium sur la dégradation de granulats siliceux, notamment en termes de produits formés et d'expansion volumique granulaire. Les travaux ensuite menés par MONNIN [186] ont permis d'adapter ce modèle à l'étude de granulats de composition plus complexe, tels que des calcaires siliceux.

Ce chapitre propose d'approfondir l'étude de la réaction alcali-silice qui se déroule au sein des enrobés de concentrats en utilisant le milieu modèle détaillé précédemment, après l'avoir ajusté afin de le rendre davantage représentatif du milieu béton des enrobés de concentrats de Doel.

## IV.1 Milieu réactionnel modèle

Cette section a pour but de présenter le milieu réactionnel modèle, en détaillant tout d'abord le mécanisme réactionnel de la réaction alcali-silice sur lequel il est basé. En effet, bien que le mécanisme réactionnel de la réaction alcali-silice fasse l'objet de débats, il peut être décrit en trois étapes faisant un certain consensus. Ce milieu réactionnel est ensuite simplifié et adapté à la problématique de la réaction alcali-silice dans le cas des enrobés de concentrats.

Le programme expérimental établi pour étudier la réaction alcali-silice se déroulant dans les enrobés de concentrats sur la base de ce modèle sera ensuite détaillé.

Dans ce chapitre, une nouvelle notation sera employée pour désigner les silanols. Cette notation, dont l'origine est détaillée en annexe C.1 page 268, a été instaurée par BULTEEL et al. [64] et désigne les silanols Q<sup>3</sup> protonés par « SiO<sub>5/2</sub>H » (notés jusqu'à présent ≡Si-OH).

### IV.1.1 Présentation du mécanisme réactionnel considéré

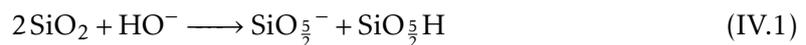
La réaction alcali-silice est à l'heure actuelle décrite par des mécanismes réactionnels qui ont été développés en chapitre I de ce manuscrit. Bien qu'ils soient nombreux, un consensus semble toutefois se dégager, avec un mécanisme pouvant être généralisé en trois étapes.

Le milieu réactionnel modèle établi repose sur ce mécanisme, dont le détail sera donné dans la suite de cette section.

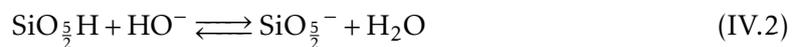
#### IV.1.1.1 Étape 1 – Création de défauts dans le réseau siliceux constitutif du granulat

L'attaque du réseau siliceux par les ions hydroxyde à l'interface solide-liquide entre le granulat et la solution interstitielle se traduit par la coupure de ponts siloxane qui constituent ce réseau.

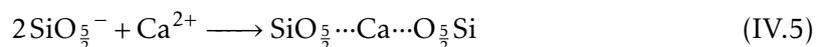
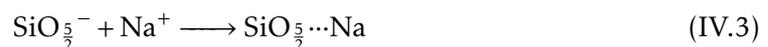
La coupure d'un pont siloxane engendre la formation de deux silanols Q<sup>3</sup>, comme décrit en réaction IV.1 :



L'équilibre existant pour les silanols entre les formes protonnée SiO<sub>5/2</sub>H et déprotonnée SiO<sub>5/2</sub><sup>-</sup>, décrit en réaction IV.2, dépend de la concentration du milieu en ions hydroxyde (donc de son pH). Le milieu cimentaire étudié étant très basique, l'équilibre de réaction est déplacé dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de formation des sites actifs chargés négativement.



Les sites silanol, majoritairement ionisés, sont alors neutralisés par sorption des cations présents dans la solution interstitielle du béton, selon les réactions IV.3, IV.4 et IV.5 :



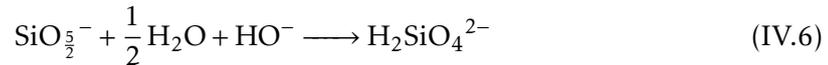
La formation de noyaux de silicium de connectivité plus faible au sein du réseau silicaté

est envisageable, par poursuite de la rupture des ponts siloxane par les ions hydroxyde. Ceci a été mis en évidence par RMN du  $^{29}\text{Si}$  dans les travaux de BULTEEL [183] (ce point a également été vérifié pour le système étudié dans ce chapitre), qui ont montré la présence de noyaux de silicium  $\text{Q}^3$ , mais également de  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^1$  (en proportions minoritaires) au sein du granulat siliceux dégradé avec le milieu modèle.

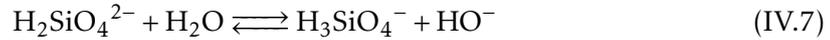
Une hypothèse concernant cette première étape du mécanisme sera de considérer la formation exclusive de défauts  $\text{Q}^3$  dans le réseau silicaté constitutif du granulat siliceux.

#### IV.1.1.2 Étape 2 – Dissolution de la silice

La poursuite de la scission des ponts siloxane des sites actifs par attaque des ions hydroxyde engendre la mise en solution de la silice sous forme de monomères  $\text{Q}^0$ , selon la réaction IV.6 :

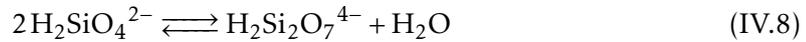


Les formes de  $\text{Q}^0$  prépondérantes en milieu basique sont les formes doublement et triplement protonées ( $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , respectivement), qui coexistent selon l'équilibre défini par ILLER [121, 187], donné en réaction IV.7 :



La forte concentration en hydroxydes déplaçant l'équilibre précédent dans le sens indirect, la forme prépondérante retenue pour les espèces silicatées en solution est donc  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ .

Les espèces monomériques  $\text{Q}^0$  néoformées peuvent alors se condenser pour former de petits polymères siliceux de type  $\text{Q}^1$  (voir réaction IV.8) et  $\text{Q}^{2c}$ .

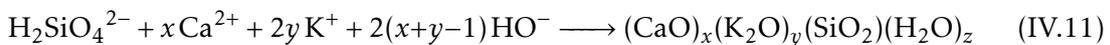
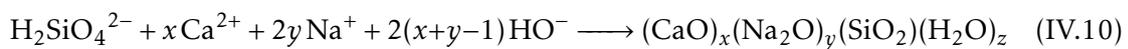
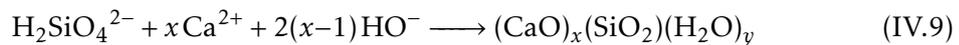


La formation de ces petits polymères a été mise en évidence par BULTEEL [183] au moyen de la RMN en phase liquide du  $^{29}\text{Si}$ , qui a montré que les espèces  $\text{Q}^1$  et  $\text{Q}^{2c}$  sont présentes en solution pour des avancements de dégradation élevés. La majorité des espèces en solution est alors composée de monomères  $\text{Q}^0$ , à raison d'une proportion massique de 60 %.

Une hypothèse forte concernant cette étape du mécanisme sera de négliger la polymérisation d'espèces  $\text{Q}^1$  et  $\text{Q}^{2c}$  au sein de la solution d'attaque et de considérer la présence exclusive de monomères  $\text{Q}^0$  en solution, bien que les avancements de réaction atteints dans le cas du système modèle étudié dans ce chapitre soient susceptibles d'être plus importants que ceux atteints dans les travaux précédemment cités [183, 185, 186].

#### IV.1.1.3 Étape 3 – Précipitation de C – (N) – (K) – S – H

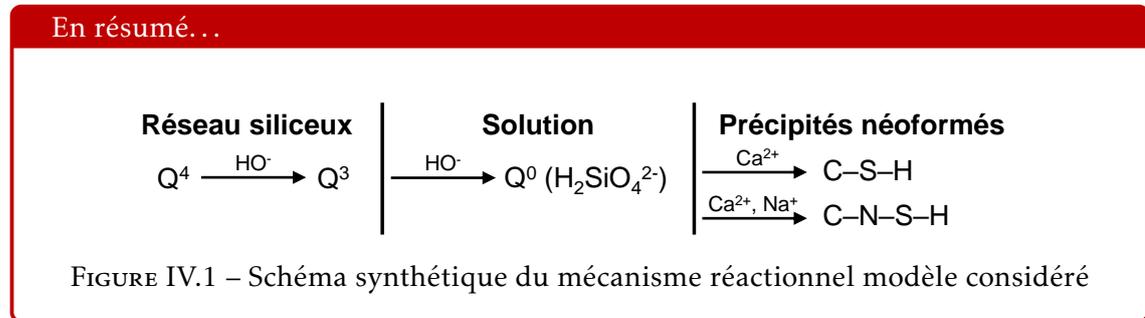
La silice solubilisée peut alors diffuser au sein de la solution interstitielle et réagir avec les cations présents dans celle-ci afin de former des composés de type C – S – H, C – N – S – H et C – K – S – H (réactions IV.9, IV.10 et IV.11) :



Les milieux réactionnels modèles considérés pour les essais présentés dans ce chapitre ne contenant pas de potassium, la formation de composés de type C–K–S–H sera négligée.

#### IV.1.1.4 Récapitulatif

Un schéma synthétique du mécanisme réactionnel modèle considéré pour la suite des essais est donné en Figure IV.1



### IV.1.2 Mise en œuvre du milieu réactionnel modèle

L'étude bibliographique menée dans le chapitre I a permis de mettre en évidence que la réaction alcali-silice se produit lorsque trois éléments principaux sont réunis : une forme de silice réactive, une base alcaline et une source de calcium.

Le milieu réactionnel modèle utilisé dans la suite de ce chapitre sera donc composé des éléments suivants, introduits dans un autoclave :

- un granulats siliceux, qui constitue la forme de silice réactive ;
- de la portlandite  $Ca(OH)_2$ , qui assure le rôle de source de calcium ;
- une solution alcaline servant de source d'ions hydroxyde et d'alcalins.

#### IV.1.2.1 Préparation des réactifs et programme expérimental

Le milieu réactionnel modèle vise à investiguer la réaction alcali-silice qui se déroule dans les enrobés de concentrats au moyen du mécanisme détaillé précédemment. Les réactifs utilisés pour sa mise en œuvre doivent donc permettre d'accélérer la cinétique de dégradation, tout en conservant une représentativité des conditions subies par les granulats au sein des enrobés de concentrats.

Différentes conditions de dégradation seront étudiées, afin d'approfondir l'influence du calcium ainsi que de la présence d'espèces « exotiques » sur la cinétique de dégradation et la nature des produits formés.

Le granulats utilisé pour les essais de dégradation est le gravillon silex employé pour la confection des éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats, dans le chapitre II. L'utilisation du gravillon, qui possède une minéralogie plus uniforme (voir Tableaux II.5 page 56 et II.6 page 57), a été préférée à celle du sable.

La distribution granulaire du gravillon silex, initialement comprise entre 0,063 et 16 mm, est tout d'abord réduite par broyage au moyen d'un broyeur à mâchoires puis d'un broyeur à anneaux oscillants. Le sable résultant est ensuite tamisé afin de récupérer la fraction granulaire de silex comprise entre 0,16 et 0,63 mm. Cette étape préliminaire de broyage est mise en œuvre dans l'objectif :

- de diminuer la borne supérieure du fuseau granulaire, afin d'augmenter la surface réactionnelle des granulats et donc la cinétique de dégradation ;
- d'augmenter la borne inférieure du fuseau granulaire, afin d'éliminer les ultra-fines et de ne conserver que la fraction réactive délétère ;
- de réduire l'étendue du fuseau granulaire, pour minimiser l'influence de la distribution granulaire sur le déroulement de la dégradation.

La portlandite utilisée comme source de calcium possède une pureté supérieure à 96,0 %. L'influence de la présence de calcium dans le milieu réactionnel sur le déroulement de la réaction alcali-silice est étudiée en élaborant deux séries d'autoclaves : une avec ajout de portlandite au silex et à la solution alcaline, et l'autre sans ajout.

La solution alcaline retenue pour la dégradation du silex est la solution C2, qui a été utilisée pour la confection des éprouvettes de béton dans le chapitre II et est représentative des concentrats cimentés durant la campagne de conditionnement 95-K001. La solution C2 (dont la composition est rappelée en Tableau IV.1) constitue une approximation de la solution interstitielle au sein des enrobés de concentrats au tout début de l'hydratation des phases cimentaires. Lors de la préparation de cette solution, la totalité des solides n'est pas dissoute. La solution est donc préalablement filtrée à 0,45 µm pour éviter la mise en solution d'espèces provenant de ces solides résiduels (notamment du métasilicate de sodium) et ne considérer que la solubilisation du granulats au cours de la dégradation, ce qui facilitera la réalisation de bilans de matière.

L'influence de la présence des espèces « exotiques » apportées par les concentrats sur le déroulement de la réaction alcali-silice est investiguée en réalisant une série d'essais avec la solution C1 (voir Tableau IV.1). Cette solution C1, également utilisée dans le chapitre II pour la confection d'éprouvettes de béton, possède la même teneur en sodium que C2, mais sa composition anionique est restreinte aux ions hydroxyde et nitrate.

Espèce	Solution C2		Solution C1	
	[g/kg <sub>C2</sub> ]	[mmol/kg <sub>C2</sub> ]	[g/kg <sub>C1</sub> ]	[mmol/kg <sub>C1</sub> ]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,03	127	–	–
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	70,25	1136	–	–
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	27,45	225	–	–
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	51,68	136	–	–
NaNO <sub>3</sub>	1,11	13	161	1825
NaCl	7,71	132	–	–
NaOH	99,04	2476	73	1894
Ca(OH) <sub>2</sub>	20,65	279	–	–
H <sub>2</sub> O	704,08	39 083	766	42 520

TABLEAU IV.1 – Rappel de la composition des solutions C1 et C2

Quatre milieux réactionnels modèles sont donc étudiés dans la suite de ce chapitre. Ils sont composés du granulats silex mis en présence de :

- la solution C1, sans ajout de portlandite : le système est noté « C1 » ;
- la solution C1, avec ajout de portlandite : le système est noté « CaC1 » ;
- la solution C2, sans ajout de portlandite : le système est noté « C2 » ;
- la solution C2, avec ajout de portlandite : le système est noté « CaC2 ».

La dégradation est alors réalisée à une température de 90 °C dans le but d'accélérer la

cinétique de la réaction alcali-silice et d'atteindre des avancements élevés de réaction. Les essais menés par BULTEEL [183], RICHE [185] et MONNIN [186] ont été réalisés à 80 °C à cette fin. Dans cette étude, une température de 90 °C est retenue afin de mener la dégradation à la température maximale atteinte au cœur des enrobés de concentrats après cimentation.

L'attaque alcaline est réalisée pour différentes durées, elle est donc stoppée aux échéances de 4 heures, 15 heures, 1 jour, 3 jours et 8 jours. Les échantillons seront notés de la manière suivante : (*durée d'attaque*)(*ajout de Ca ou non*)(*solution d'attaque*). À titre d'exemple, le silex dégradé 15h avec la solution C1 en présence de portlandite sera noté *15hCaC1*, tandis que le silex dégradé 3 jours avec la solution C2 sans ajout de portlandite au milieu réactionnel sera noté *3j\_C2*.

Ainsi, un total de 20 systèmes, répartis dans 20 autoclaves, a été préparé pour mener cette étude (5 échéances × 2 solutions × addition de Ca(OH)<sub>2</sub> ou non). Le mode opératoire utilisé pour leur mise en œuvre est détaillé dans la suite de cette partie.

#### IV.1.2.2 Attaque du granulat siliceux

Cette première étape consiste en la mise en contact des différents éléments du milieu réactionnel, dans le but de réaliser l'attaque du réseau siliceux constitutif du granulat par les ions hydroxyde contenus dans la solution d'attaque. Elle est mise en œuvre selon le protocole décrit ci-après.

Environ 2 g de granulat silex (de granulométrie comprise entre 0,16 et 0,63 mm), pesés exactement, sont introduits dans un autoclave en acier inoxydable. Il est à noter que l'étanchéité des autoclaves utilisés a été vérifiée lors d'essais préliminaires et aucune perte de masse supérieure à 0,2 % n'a été observée en 14 jours.

Dans les milieux avec présence d'une source de calcium, 1 g de portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> y est ajouté, puis l'autoclave est préchauffé en étuve à 90 °C durant 30 minutes. Le rapport massique SiO<sub>2</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub> est ainsi égal à 2. Il est à noter que pour l'échéance de dégradation de 8 jours, les milieux ont été préparés avec 3 g de silex et 1,5 g de portlandite, afin de maximiser la quantité de solide récupérée après dégradation.

Après préchauffage de l'autoclave et des solides, un volume de 20 mL (ou 30 mL pour l'échéance de 8 jours) de solution C1 ou C2 est ajouté au système. L'autoclave est ensuite fermé hermétiquement puis replacé à l'étuve à 90 °C jusqu'à échéance. Le volume de solution de 20 mL (ou 30 mL) est choisi pour assurer un rapport de 10 mL de solution d'attaque par gramme de silex introduit, ce qui permet de recouvrir la totalité du silex et de la chaux et d'obtenir suffisamment de phase liquide après la dégradation.

Une fois l'échéance de dégradation souhaitée atteinte, l'autoclave est sorti de l'étuve et une trempe est réalisée en bain de glace durant 1 heure afin de stopper la dégradation.

Le milieu réactionnel est alors composé de deux phases (système noté « état 1 ») :

- une phase solide comprenant la portlandite résiduelle (pour les systèmes en comportant), des produits néoformés (incorporant certaines espèces de la solution C2) et plusieurs composés siliceux :
  - de la silice n'ayant pas réagi, majoritairement constituée de tétraèdres Q<sup>4</sup> (SiO<sub>2</sub>),
  - de la silice dégradée, constituée de tétraèdres Q<sup>3</sup> (SiO<sub>2</sub><sup>3/2</sup>H, SiO<sub>2</sub><sup>3/2</sup>...Na, ...),
  - des solides de type C-S-H ou C-N-S-H, issus de la précipitation de la silice solubilisée sous forme de Q<sup>0</sup> avec les ions de la solution d'attaque ;
- une phase liquide, constituée de silicium Q<sup>0</sup> issu de la dissolution du silex qui n'a pas précipité, ainsi que des espèces initialement présentes dans la solution

d'attaque qui n'ont pas réagi.

#### IV.1.2.3 Destruction du milieu réactionnel résiduel

L'autoclave est alors ouvert et la phase liquide résiduelle est récupérée à l'aide d'une seringue. Elle est ensuite filtrée à 0,45 µm et conservée au réfrigérateur à environ 4 °C jusqu'à analyse de sa teneur en silicium par ICP-AES. La quantification du silicium présent en solution permet de renseigner sur la quantité de silice dissoute mais n'ayant pas précipité.

La phase solide restante dans l'autoclave subit ensuite une attaque acide, permettant de protoner les silanols  $\text{SiO}_2 \cdots \text{Na}$  ou  $\text{SiO}_2 \cdots \text{Ca} \cdots \text{O}_2 \text{Si}$  et de dissoudre les précipités formés (C-S-H ou C-N-S-H) ainsi que la portlandite résiduelle.

Ce nettoyage acide est réalisé durant 1 heure, par agitation de la phase solide résiduelle à 700 rpm dans 250 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L préalablement refroidie. Cette étape est réalisée à froid (bain de glace) avec un grand rapport liquide/solide afin d'éviter la formation d'un gel de silice durant celle-ci.

Après attaque, l'acidité de la solution est vérifiée au papier pH : une valeur proche de 1 traduit que la solution de HCl était initialement suffisamment concentrée afin de détruire la totalité du milieu réactionnel résiduel sans qu'elle ne soit neutralisée.

Le système est alors décanté durant 2 heures au réfrigérateur (~4 °C), puis le solide est récupéré par filtration à 0,45 µm sous pression réduite. Le solide filtré est ensuite séché à 40 °C durant 24 heures pour éliminer l'eau résiduelle, avant d'être pesé.

À l'issue de cette étape, le solide récupéré est donc constitué de silice saine n'ayant pas été dégradée par l'attaque alcaline ( $\text{Q}^4 \text{SiO}_2$ ) et de silice dégradée sous forme de silanols exclusivement protonés ( $\text{Q}^3 \text{SiO}_2 \text{H}$ ). Le système est alors noté « état 2 ».

Il est ensuite caractérisé par différentes techniques afin de suivre l'évolution de ses propriétés physiques et de sa structure, par l'évaluation de :

- sa densité par pycnométrie hélium ;
- sa surface spécifique par la méthode BET ;
- son degré d'amorphisation et la taille des cristallites qui le composent par DRX et affinement de Rietveld ;
- la structure du réseau siliceux par RMN du  $^{29}\text{Si}$ .

Un autoclave supplémentaire est préparé, qui est soumis à 8 jours d'attaque par la solution C2 en présence de calcium. Plutôt que de subir une attaque acide, le système est nettoyé à l'isopropanol pour éliminer la majeure partie des ions résiduels de la solution C2 et conserver les précipités formés. Ce nettoyage est mis en œuvre en agitant le milieu à 400 rpm durant 1 heure, dans 350 mL d'isopropanol.

Lors de la mise en contact du solide (granulat dégradé + précipités + chaux résiduelle) avec l'isopropanol, aucune suspension n'est formée (contrairement à ce qui est observé avec le nettoyage acide), le solide présentant alors un aspect pâteux et collant. Il est ensuite filtré à 0,45 µm sous pression réduite, puis séché à 40 °C durant environ 4 jours (durée nécessaire pour sécher les plus gros agrégats de solide).

Le solide, majoritairement composé des phases néoformées, est ensuite caractérisé par différentes techniques, permettant d'évaluer :

- sa composition élémentaire par fluorescence X ;
- la nature des phases minéralogiques présentes par DRX ;
- sa composition locale et sa morphologie en MEB couplée à l'analyse EDX.

#### IV.1.2.4 Recondensation du réseau siliceux

Une fois les différentes caractérisations réalisées pour le solide constitué de silice non dégradée ( $Q^4$ ) et dégradée ( $Q^3$ ), une masse d'environ 100 mg de ce solide est introduite dans un creuset en alumine  $Al_2O_3$ , afin de lui faire subir une cure thermique à 1000 °C pendant 1 heure.

Cette cure thermique, réalisée par ATG, permet d'apporter suffisamment d'énergie thermique pour condenser les silanols  $Q^3$  entre eux (par des réactions de déshydroxylation, voir réaction IV.12). Ils forment alors des liaisons siloxane – et donc un réseau de noyaux de silicium  $Q^4$  – tout en libérant une molécule d'eau.



La perte de masse observée pour l'échantillon est donc directement liée à la libération de ces molécules d'eau : il est ainsi possible de quantifier les silanols  $Q^3$  ayant été recondensés durant la cure thermique et donc de quantifier ceux formés durant l'attaque alcaline.

Le solide résiduel, noté « état 3 », est alors constitué exclusivement de silice saine n'ayant pas été dégradée et de silice dégradée recondensée par les réactions de déshydroxylation.

#### IV.1.3 Récapitulatif

Le mécanisme de la réaction alcali-silice considéré pour l'élaboration du milieu modèle permettant de l'étudier est constitué de trois étapes :

- la création de défauts sous forme de silanols  $Q^3$  dans le réseau siliceux constitutif du granulat, sous l'action des hydroxydes contenus dans la solution alcaline ;
- la poursuite de l'attaque du réseau par les hydroxydes, qui solubilise une partie de la silice sous forme de monomères  $Q^0$  ;
- la précipitation d'une partie de la silice solubilisée avec les alcalins de la solution, pour former des C-(N)-S-H.

Le milieu réactionnel modèle établi, qui permet de reproduire la réaction alcali-silice de manière accélérée, a été adapté afin de le rendre davantage représentatif du milieu béton des enrobés de concentrats.

Il est composé de granulats siliceux réactifs, d'une solution alcaline visant à simuler les concentrats cimentés (et donc approximer la solution interstitielle au sein des enrobés de concentrats au tout début de l'hydratation du ciment) et d'une source de calcium introduite sous forme de portlandite.

Le programme expérimental établi vise à étudier les influences de la présence d'une source de calcium ainsi que des espèces « exotiques » contenues dans les concentrats. Pour cela, quatre milieux modèles sont étudiés, qui contiennent de la portlandite ou non et une solution d'attaque de composition représentative des concentrats ou simplifiée.

Le milieu réactionnel modèle, dont un récapitulatif est donné en Figure IV.2, est composé de trois étapes :

- état initial à 1 : dégradation du granulat par la solution alcaline, menant à un système biphasique comprenant :
  - un surnageant liquide composé des espèces n'ayant pas été consommées durant l'attaque alcaline et de silice dissoute sous forme de  $Q^0$ ,
  - une phase solide composée de silice non dégradée ( $Q^4$ ), de silice dégradée sous forme de silanols ionisés et de C-(N)-S-H issus de la précipitation de la silice dissoute avec les espèces contenues dans la solution d'attaque ;
- état 1 à 2 : destruction du milieu réactionnel résiduel en milieu acide, qui permet de protoner les silanols précédemment créés et de détruire les précipités néoformés ainsi que le milieu d'attaque résiduel (solution + portlandite) ;
- état 2 à 3 : déshydroxylation des silanols protonés sous l'action de l'énergie thermique, qui permet de quantifier les silanols créés durant l'attaque basique.

À chaque étape, des caractérisations sont réalisées afin d'investiguer la nature des produits formés et l'avancement de la dégradation.

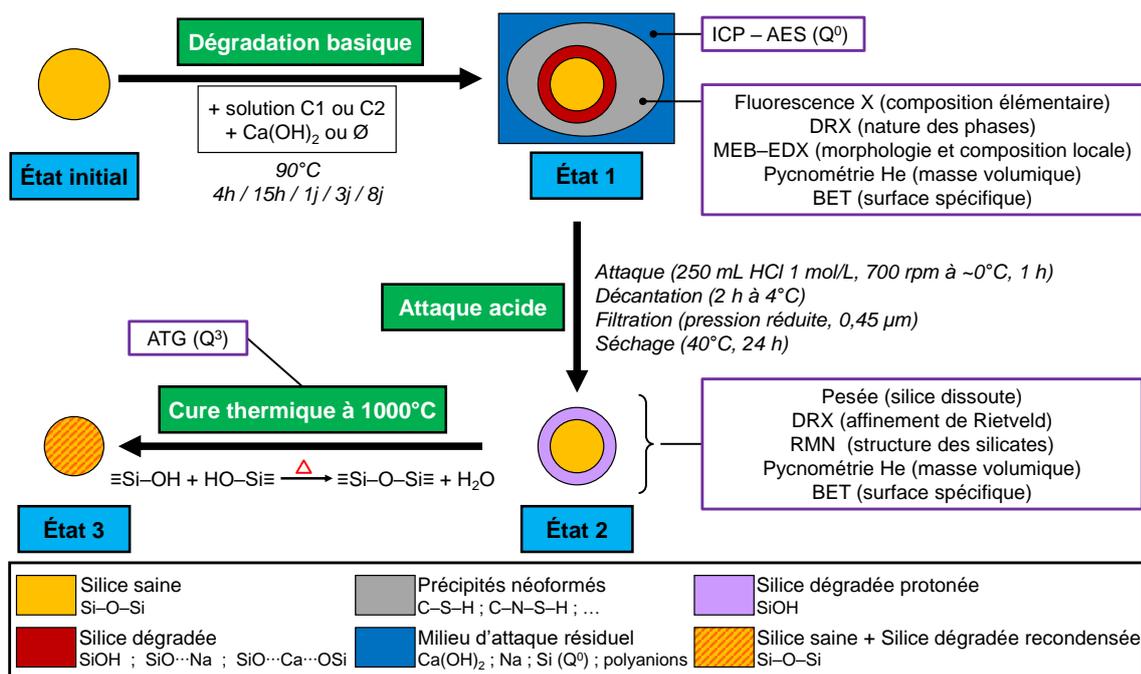


FIGURE IV.2 – Schéma récapitulatif du programme expérimental élaboré

## IV.2 Suivi de la dégradation du granulat silex

Soumis au milieu alcalin modèle, le granulat silex subit diverses dégradations qui ont été présentées en section IV.1.1 page 179.

Cette section vise dans un premier temps à étudier l'évolution de la quantité de silex dissous sous forme de  $Q^0$ , sous l'action de l'attaque du réseau siliceux par les ions hydroxyde. La dégradation progressive du réseau siliceux constitutif du granulat au cours de l'attaque est ensuite mise en évidence, puis les conséquences de cette dégradation sur la structure du réseau siliceux – et plus particulièrement sur la formation de silanols  $Q^3$  – est approfondie. L'évolution des propriétés physiques des granulats en fonction de la durée et du milieu d'attaque est ensuite investiguée, en termes de surface spécifique et de densité. Enfin, la formation de phases suite à la précipitation de la silice dissoute est mise en évidence.

Il est à noter que les incertitudes associées aux données présentées dans la suite de cette section sont calculées par propagation des incertitudes, en ne considérant que les incertitudes de type B inhérentes aux techniques analytiques et à la préparation des échantillons. Aucune incertitude de type A n'est évaluée, étant donné que les autoclaves n'ont pas été répliqués. Les valeurs d'incertitude présentées ne prennent donc pas en compte l'hétérogénéité du granulat silex (par exemple) et sont donc sous-estimées. Elles sont toutefois considérées comme suffisamment faibles pour ne pas remettre en cause les tendances obtenues. Les incertitudes associées à la quantification des  $Q^3$  et à la masse de silex dissous ne sont pas représentées car elles sont difficilement quantifiables.

### IV.2.1 Évolution de la masse de silex résiduelle

Dans le but de mettre en évidence la dissolution du granulat silex au cours de l'attaque alcaline, le solide résiduel récupéré après nettoyage acide (état 2) est pesé après avoir été séché. Les pesées sont réalisées avec une balance analytique permettant la mesure de masses avec une précision de 0,1 mg.

La masse de silex initialement introduite dans les autoclaves n'étant pas la même pour toutes les échéances, les résultats sont normalisés par rapport à cette dernière. Les données sont présentées en Figure IV.3 page suivante.

De manière générale, la cinétique de dissolution du silex est très rapide, avec environ 80 % de granulat dissous après 1 jour de dégradation par les milieux C1, C2 et CaC2. Cette valeur semble atteindre un plateau à partir de 3 jours, à une valeur d'environ 95 % pour les milieux C1 et CaC2.

Aucune influence significative de la nature du milieu d'attaque n'est observée, excepté pour le milieu CaC1, qui semble dissoudre le granulat de manière plus modérée que le milieu C1, avec une valeur atteignant 62 % à 1 jour. Cette dissolution plus limitée en présence de calcium a été observée avec les mêmes ordres de grandeur par RICHÉ [185], à des échéances toutefois plus longues (environ 120 heures), ce qui est attribué à une alcalinité et une température de dégradation plus faibles (solution d'hydroxyde de potassium à 0,79 mol/L à 80 °C).

La remontée de masse observée à partir de 1 jour pour le silex dégradé avec le milieu CaC1 ne pouvant pas être justifiée par une dissolution moins avancée du granulat à une échéance plus poussée, trois hypothèses sont avancées. Elles sont présentées par ordre de probabilité croissante :

- le nettoyage acide n'a pas permis la destruction totale du milieu réactionnel résiduel;
- les échantillons à l'état 2 ont été pesés alors qu'ils n'étaient pas parfaitement secs;

- la formation d'une quantité considérable de silanols  $Q^3$  (équation IV.1 page 179) au sein du silex engendre une augmentation de sa masse, par fixation d'une molécule d'eau par siloxane scindé.

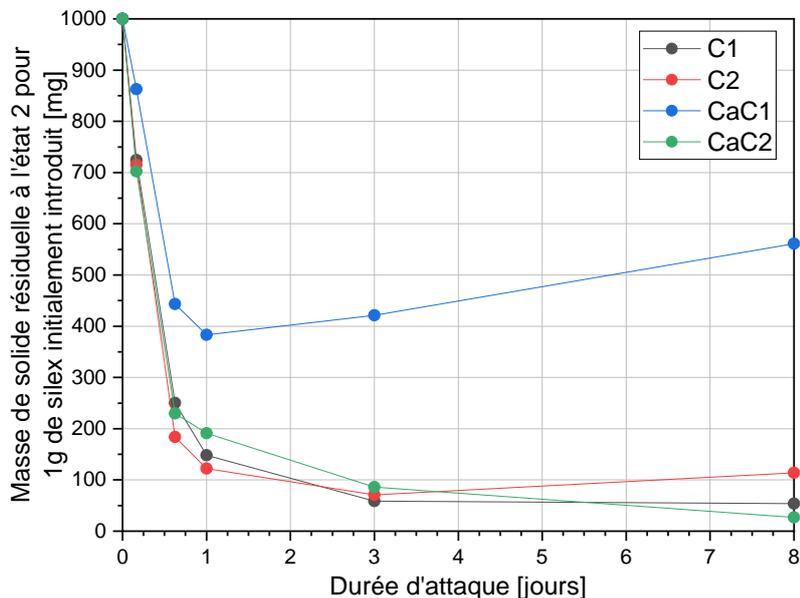


FIGURE IV.3 – Évolution de la masse de solide résiduelle (à l'état 2, pour 1 g de silex initialement introduit) avec la durée de l'attaque alcaline

L'influence beaucoup plus faible du calcium sur la dissolution du granulat dans le cas des dégradations menées avec la solution C2 suggèrerait que le calcium est moins disponible avec la solution C2 qu'avec la solution C1 pour influencer la dissolution, ce qui peut être imputé à la composition plus complexe de la solution C2. En effet, la présence d'espèces « exotiques » peut induire une diminution de la quantité de calcium en solution, par modification du produit de solubilité de la portlandite ou par la précipitation de phases calciques.

## IV.2.2 Dégradation du réseau siliceux

Bien que les milieux alcalins dissolvent la grande majorité du granulat silex, l'attaque alcaline engendre également la formation de silanols  $Q^3$  au sein du réseau silicaté qui le constitue.

L'évolution de la quantité de défauts créés au sein du réseau siliceux est tout d'abord étudiée par ATG (cure thermique à 1000 °C). Ces caractérisations sont mises en œuvre pour tous les milieux d'attaque élaborés (« C1 », « C2 », « CaC1 » et « CaC2 »), dans le but d'étudier les influences de la composition de la solution d'attaque et de la présence de calcium sur la formation de silanols.

La formation de ces défauts au cours de l'attaque est ensuite suivie par DRX et par RMN du  $^{29}\text{Si}$ , en analysant des échantillons de silex à l'état 2, dégradés avec les milieux « CaC1 » et « C1 », respectivement.

### IV.2.2.1 Évolution de la quantité de défauts

La quantité de silanols  $Q^3$  présents au sein du réseau siliceux après l'attaque alcaline est évaluée au moyen d'une cure thermique à 1000 °C (qui correspond au passage de

l'état 2 à l'état 3 sur la Figure IV.2 page 186).

Cette cure thermique permet de condenser les silanols pour reformer des liaisons siloxane tout en libérant une molécule d'eau (réaction IV.12 page 185). La quantification du nombre de molécules d'eau éliminées permet donc de remonter à la quantité de défauts  $Q^3$  présents dans l'échantillon à l'état 2.

Cette cure thermique est mise en œuvre au moyen d'une ATG Netzsch STA 409 PC, après introduction d'une masse d'environ 100 mg d'échantillon dans un creuset en alumine de 3,4 mL. Cet ordre de grandeur de masse a été choisi au vu des faibles quantités de silex dégradé récupérées à l'état 2 et pour limiter les gradients de température au sein de l'échantillon durant l'analyse, tout en permettant des pertes de masses suffisamment significatives pour augmenter le rapport signal/bruit du thermogramme obtenu. Le creuset (dont un blanc a été préalablement réalisé) est placé dans le four de l'appareil, qui est alors purgé avec un balayage de  $N_2$  à un débit de 50 mL/min, puis le programme de températures suivant est appliqué :

- montée de 25 °C à 105 °C à 2 °C/min ;
- isotherme à 105 °C durant 3 heures ;
- montée de 105 °C à 1000 °C à 3 °C/min ;
- isotherme à 1000 °C durant 1 heure.

Le thermogramme obtenu pour l'échantillon de silex dégradé durant 3 jours avec la solution C1 en présence de calcium ( $3jCaC1$ ) est donné à titre d'exemple en Figure IV.4.

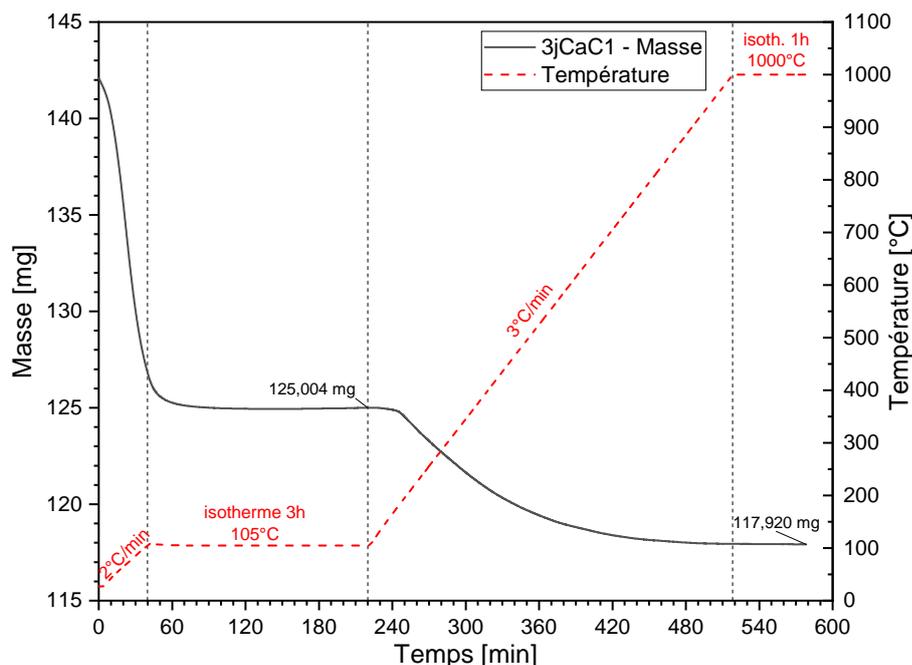


FIGURE IV.4 – Thermogramme issu de la cure thermique de l'échantillon  $3jCaC1$ , réalisée sous balayage de  $N_2$

L'application d'une température de 105 °C avant la cure thermique à 1000 °C permet de réaliser un séchage plus poussé de l'échantillon. En effet, les échantillons ont été séchés à 40 °C pendant 24 heures, mais ils présentent une perte de masse entre 25 °C et 105 °C attribuée à la perte d'eau libre. Ce séchage préalable à 105 °C ne permet toutefois pas d'éliminer toute l'eau sorbée de l'échantillon [170] : cette fraction d'eau résiduelle sera éliminée en même temps que l'eau de structure (ou de constitution) issue de la

condensation des silanols, la proportion de  $Q^3$  sera donc probablement surestimée pour tous les échantillons.

La fraction molaire de sites  $Q^3$  présents au sein du granulats récupéré après attaque acide (état 2), notée  $FMQ^{3*}$ , est calculée pour chaque échéance selon l'équation IV.13, dans laquelle  $n_{Q^3}(t)$  et  $n_{Q^4}(t)$  représentent respectivement les quantités de  $Q^3$  et  $Q^4$  résiduels au sein du granulats après attaque alcaline (à l'état 2, avant la cure thermique).

$$FMQ^{3*} = \frac{n_{Q^3}(t)}{n_{Q^3}(t) + n_{Q^4}(t)} \quad (IV.13)$$

La quantité de  $Q^3$  présents dans le silice analysé après l'attaque acide est déterminée à l'aide de l'équation IV.14, qui fait intervenir la masse d'eau éliminée suite à la déshydroxylation des silanols  $m_{H_2O}$  éliminée ainsi que la masse molaire de l'eau  $M_{H_2O}$  (18,015 g/mol) :

$$n_{Q^3}(t) = \frac{2 \times m_{H_2O} \text{ éliminée}}{M_{H_2O}} \quad (IV.14)$$

La quantité de  $Q^4$  présents dans le silice analysé après l'attaque acide est déterminée au moyen de l'équation IV.15, où  $m_{sec}$  est la masse d'échantillon dans le creuset après l'étape de séchage à 105 °C,  $M_{Q^3}$  la masse molaire d'un silanol  $Q^3$  ( $SiO_{\frac{3}{2}}H$ ) d'une valeur de 69,091 g/mol et  $M_{Q^4}$  la masse molaire d'un site  $Q^4$  ( $SiO_2$ ) d'une valeur de 60,083 g/mol :

$$n_{Q^4}(t) = \frac{m_{sec} - n_{Q^3}(t) \times M_{Q^3}}{M_{Q^4}} \quad (IV.15)$$

Le granulats siliceux, qui est une forme de silice mal cristallisée, est constitué d'un réseau silicaté qui présente naturellement des défauts  $Q^3$  (il s'agirait dans le cas contraire de quartz). L'application de cette méthodologie au granulats siliceux naturel (qui n'a subi aucune attaque alcaline) permet de calculer une proportion de sites  $Q^3$  de 7,1 %, ce qui est cohérent avec la valeur de ~7 % mesurée par BULTEEL [183].

Les échantillons de silice dégradé à différentes échéances avec les quatre milieux réactionnels étudiés ont également été soumis à la cure thermique, permettant d'accéder aux fractions molaires de silanols  $Q^3$  pour chaque échantillon. Les résultats, exposés en Figure IV.5 page suivante, montrent que de manière générale, la proportion de  $Q^3$  présente dans le granulats à l'état 2 augmente avec la durée de l'attaque alcaline (sauf dans le cas de la dégradation avec le milieu CaC2, où une diminution est observée entre 3 et 8 jours).

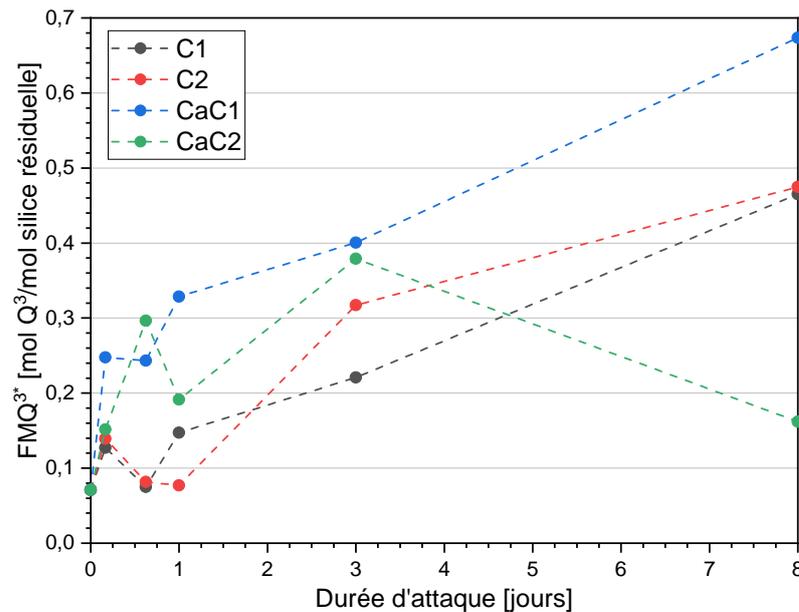


FIGURE IV.5 – Évolution de la fraction molaire de défauts  $Q^3$  au sein du granulat à l'état 2 ( $FMQ^{3*}$ ) pour les quatre milieux réactionnels de l'étude

Cette observation est concordante avec la formation progressive de défauts de type  $Q^3$  au sein du réseau siliceux, suite à la rupture des liaisons siloxane sous l'action des ions hydroxyde. La non-monotonie observée pour les échéances inférieures à 1 jour pourrait résulter :

- des incertitudes inhérentes à la détermination de la proportion de  $Q^3$  par ATG ;
- d'une compétition entre la dissolution du granulat et la formation de  $Q^3$  en son sein.

L'ajout de calcium au milieu alcalin de dégradation favorise la formation de  $Q^3$  au sein du granulat, ce qui est attribué à la formation de précipités autour des grains de silex qui limite la dissolution de la silice hors du grain et favorise la formation de défauts  $Q^3$  au sein du granulat. La formation favorisée de précipités dans le cas des milieux avec ajout de calcium sera mise en évidence dans la suite de cette section (partie IV.2.4 page 200). Ce résultat a également été observé par RICHE [185] dans le cas de milieux de dégradation plus faiblement alcalins (solutions de KOH à 0,1 mol/L et 0,79 mol/L).

La diminution de la proportion de  $Q^3$  dans le granulat à l'état 2 entre 3 et 8 jours de dégradation par le milieu CaC2 peut résulter de la dissolution avancée et de l'épuisement du granulat, le solide résiduel étant alors presque exclusivement composé de grains mieux cristallisés n'ayant pas été dégradés par les alcalins. Cette hypothèse sera examinée de manière plus détaillée en partie IV.2.3.2 page 199.

#### IV.2.2.2 Diffraction des rayons X

La formation de défauts de type  $Q^3$  précédemment mise en évidence suggère que la structure du réseau siliceux du granulat est modifiée. Dans le but d'investiguer les modifications structurales subies par le réseau siliceux constitutif du granulat silex au cours de l'attaque alcaline, les échantillons dégradés avec le milieu d'attaque CaC1 ont été analysés par DRX. Il est à noter que seuls les échantillons ayant subi jusqu'à 3 jours de dégradation ont été analysés, au vu des faibles masses d'échantillon récupérées après 8 jours de dégradation. Les échantillons  $3j\_C1$  et  $3j\_C2$  ont également été analysés pour

étudier l'influence de la présence de calcium et de la composition de la solution d'attaque.

Les diffractogrammes ont été obtenus grâce à un diffractomètre X'pert Pro (Malvern Panalytical) muni d'un générateur de 1800 W (45 kV et 40 mA), utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  d'une anticathode au cuivre ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). La détection est réalisée avec un détecteur linéaire X'Celerator composé de 128 détecteurs ponctuels alignés. Du silicium est ajouté aux échantillons dans l'état 2 à une teneur de 10 %mass. en tant qu'étalon interne. L'ensemble est ensuite broyé et tamisé sans refus à 100  $\mu\text{m}$  avant d'être introduit dans un capillaire en verre borosilicaté de 0,7 mm de diamètre. Les diffractogrammes sont alors acquis en transmission, entre  $5^\circ$  et  $70^\circ 2\theta$ , avec une densité de comptage de 2,112 s par pas de  $0,013^\circ$ . Les lignes de base des diffractogrammes sont corrigées au moyen du logiciel HighScore Plus [188] et la contribution de la raie  $K_{\alpha 2}$  du cuivre est éliminée au moyen de la méthode de Rachinger [189] avec un rapport  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  égal à 0,5. Des affinements de Rietveld sont alors réalisés afin de déterminer la proportion de phase amorphe, la taille moyenne des cristallites ainsi que la proportion de déformations dans chaque échantillon.

Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de silex non dégradé et dégradé jusqu'à 3 jours par le milieu CaC1 (échantillons après nettoyage acide, état 2) sont donnés en Figure IV.6. Ils présentent des pics de Bragg attribués au quartz cristallin (fiche ICDD - PDF 00-046-1045), ainsi qu'une large bosse centrée autour de  $22,7^\circ 2\theta$  se distinguant de mieux en mieux du bruit de fond avec la durée d'attaque qui augmente, suggérant la présence de phases amorphes dont la proportion augmente avec cette dernière.

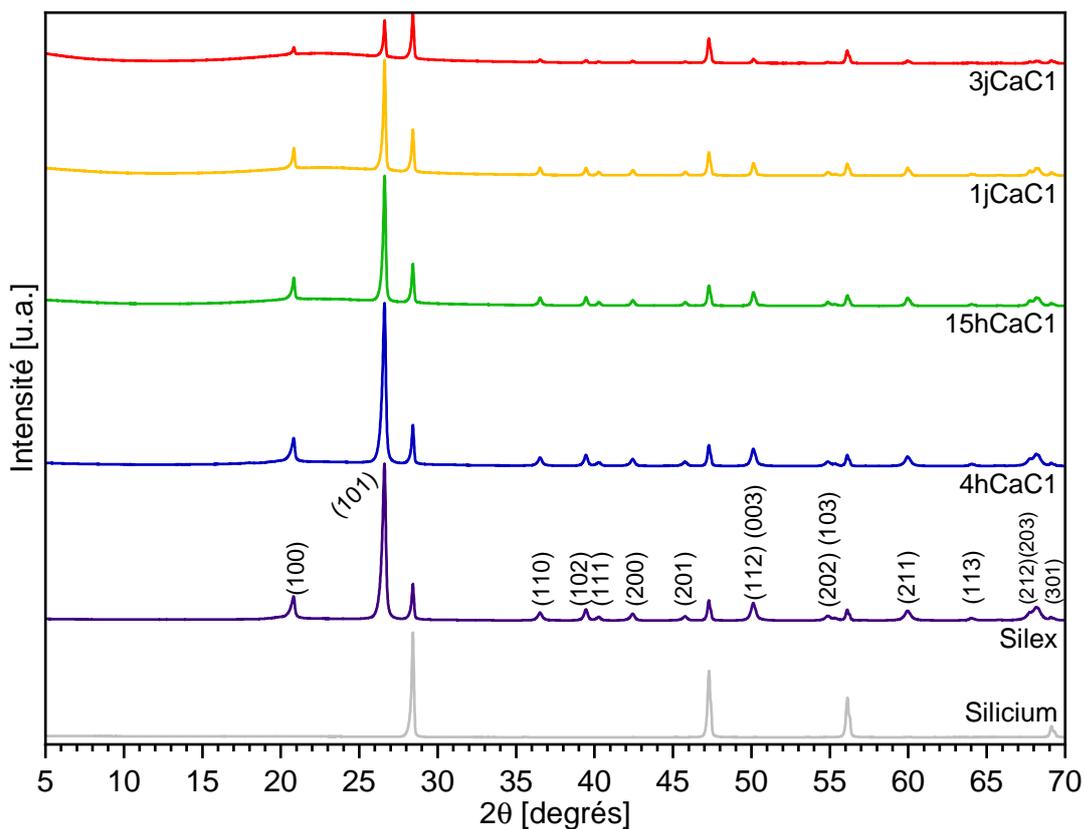


FIGURE IV.6 – Diffractogrammes des échantillons de silex avant et après dégradation à  $90^\circ\text{C}$  avec la solution C1 et en présence de portlandite, aux échéances de 4 h, 15 h, 1 j et 3 j – Analyses réalisées après ajout de silicium aux échantillons (10 %mass.)

La proportion de phase amorphe est quantifiée par affinement de Rietveld, permettant de représenter son évolution avec la durée d'attaque (Figure IV.7). Les incertitudes résultant de l'affinement sont représentées par les fuseaux bleues sur la figure. Cette quantification indique que le silex naturel comprend une part amorphe à hauteur de  $(58,9 \pm 0,5) \%$ . Cette valeur augmente progressivement avec la durée d'attaque au détriment du quartz et atteint  $(96,0 \pm 0,1) \%$  après 3 jours de dégradation avec le milieu CaC1. Cette observation est concordante avec la proportion de  $Q^3$  qui augmente au sein du granulat avec la durée d'attaque : les silanols  $Q^3$  formés constituent des défauts au sein du réseau silicaté, ce qui diminue son ordre à grande distance et se traduit comme une amorphisation progressive du matériau visible par DRX.

Les dégradations menées avec les milieux C1 et C2 semblent accroître cette proportion de phase amorphe de manière plus modérée, ce qui est également concordant avec les plus faibles proportions de  $Q^3$  déterminées pour les échantillons dégradés sans ajout de calcium.

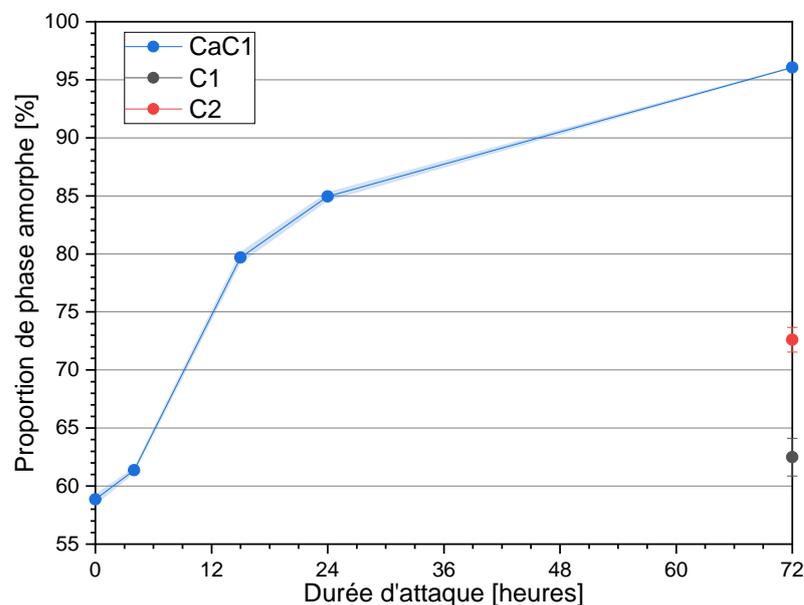


FIGURE IV.7 – Évolution de la proportion de phase amorphe au sein du granulat avec la durée d'attaque pour le milieu CaC1 et à 3 jours avec C1 et C2, déterminée par affinement de Rietveld

Les affinements de Rietveld permettent également d'évaluer la taille moyenne des cristallites qui constituent le granulat silex ainsi que les micro-déformations présentes au sein de leur réseau.

La taille moyenne des cristallites pour le silex naturel est de  $(29 \pm 5) \text{ nm}$  et augmente jusqu'à  $(84 \pm 43) \text{ nm}$  lorsque le silex est dégradé avec le milieu CaC1 durant 3 jours (voir Figure IV.8 page suivante).

Des échantillons de quartz cristallin soumis à une dégradation alcaline dans des conditions similaires ne présentent aucune évolution de leur taille moyenne de cristallites [190]. L'augmentation observée ici corrobore donc la proportion importante de défauts (et donc de phase amorphe) dans le matériau étudié. Une telle augmentation a également été observée par HAMOUDI [190] pour un granulat silex dégradé dans des conditions d'alcalinité similaires. Une hypothèse expliquant cette tendance serait que les cristallites préférentiellement amorphisés sont ceux qui sont les plus petits et qui présentent une

surface réactionnelle plus élevée que les cristallites les plus gros. Cette hypothèse est appuyée par l'investigation de la morphologie du silex avant et après dégradation par MEB avec couplage EDX, qui est présentée en annexe C.2 page 268.

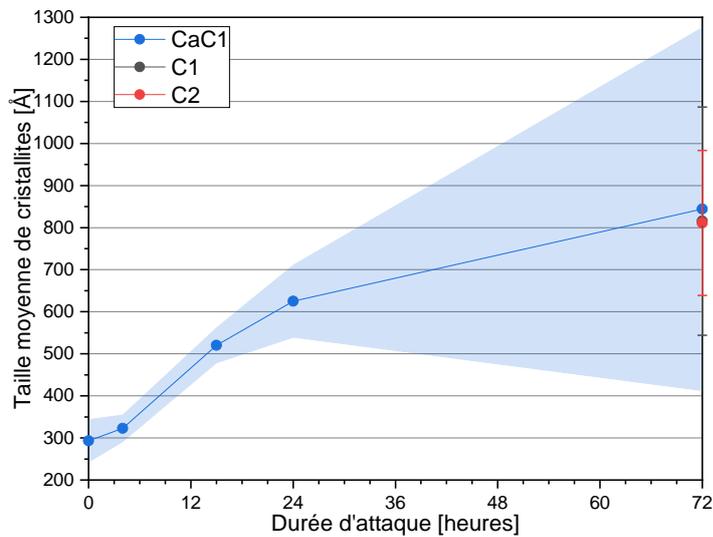


FIGURE IV.8 – Évolution de la taille moyenne des cristallites au sein du granulat avec la durée d'attaque pour le milieu CaC1 et à 3 jours avec C1 et C2, déterminée par affinement de Rietveld

La nature du milieu d'attaque a montré une influence limitée sur l'évolution de la taille moyenne des cristallites de l'échantillon après 3 jours de dégradation.

La décroissance globalement observée pour les déformations au sein du réseau siliceux (Figure IV.9) peut trouver son origine dans l'élévation de température (90 °C) subie par l'échantillon durant l'étape d'attaque alcaline, qui pourrait permettre la relaxation de ce réseau et la recombinaison de dislocations.

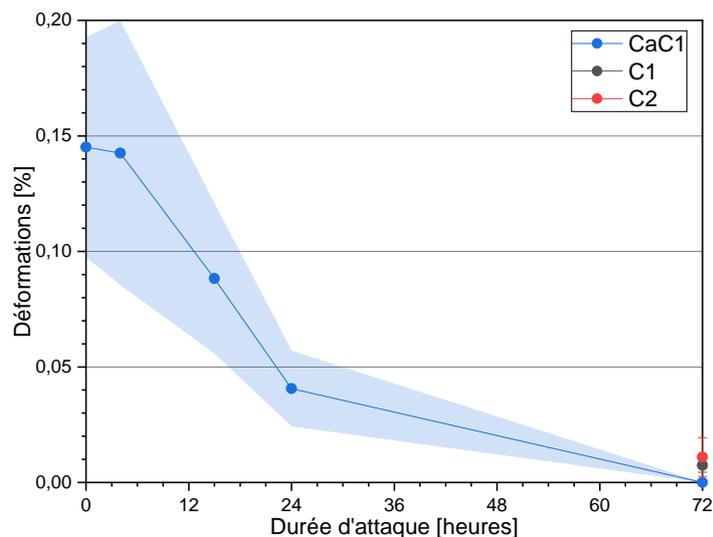


FIGURE IV.9 – Évolution de la proportion de déformations au sein du granulat avec la durée d'attaque pour le milieu CaC1 et à 3 jours avec C1 et C2, déterminée par affinement de Rietveld

### IV.2.2.3 Résonance magnétique nucléaire du $^{29}\text{Si}$

L'analyse de composés par RMN du  $^{29}\text{Si}$  en phase solide permettant d'obtenir des informations fines sur le degré de connectivité et l'environnement des espèces silicatées présentes, cette technique a été utilisée afin de caractériser les granulats altérés.

Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  en phase solide ont été acquis avec un spectromètre Varian VNMR400 (400 MHz – 9,4 T). L'échantillon est introduit dans un rotor en zircone  $\text{ZrO}_2$  de 7,5 mm de diamètre, puis l'analyse est réalisée avec une rotation à l'angle magique (MAS) de 5 kHz dans le but de moyennner les interactions dipolaires hétéronucléaires. Les déplacements chimiques ont été préalablement calibrés au moyen d'une référence secondaire ( $Q_8M_8^H$  : Octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane).

Les mesures de temps de relaxation  $T_1$  ont été réalisées par la méthode de saturation récupération. Le spectre issu de l'acquisition en impulsion unique a été obtenu avec un pulse de  $\pi/6$ , un délai de relaxation  $D_1$  de 2800 s et l'accumulation de 20 scans. Les spectres issus des acquisitions en polarisation croisée  $^1\text{H}$ – $^{29}\text{Si}$  ont été obtenus avec un temps de contact de 3 ms et un délai de relaxation  $D_1$  de 3 s.

Le spectre du silex non dégradé obtenu en impulsion unique, présenté en rouge sur la Figure IV.10, montre que celui-ci présente une unique raie fine centrée autour de  $-107,2$  ppm. La gamme de déplacements chimiques dans laquelle se trouve cette raie permet de l'attribuer aux espèces  $Q^4$  du réseau silicaté qui constituent le silex [22, 115].

Elle présente une faible largeur à mi-hauteur, qui est évaluée à 1,8 ppm par un ajustement au moyen d'une fonction lorentzienne. La RMN étant une technique sensible au voisinage des noyaux observés, un environnement varié pour une population de silicates se traduit par un élargissement des raies. Cette faible largeur à mi-hauteur suggère donc un environnement relativement homogène pour les noyaux observés.

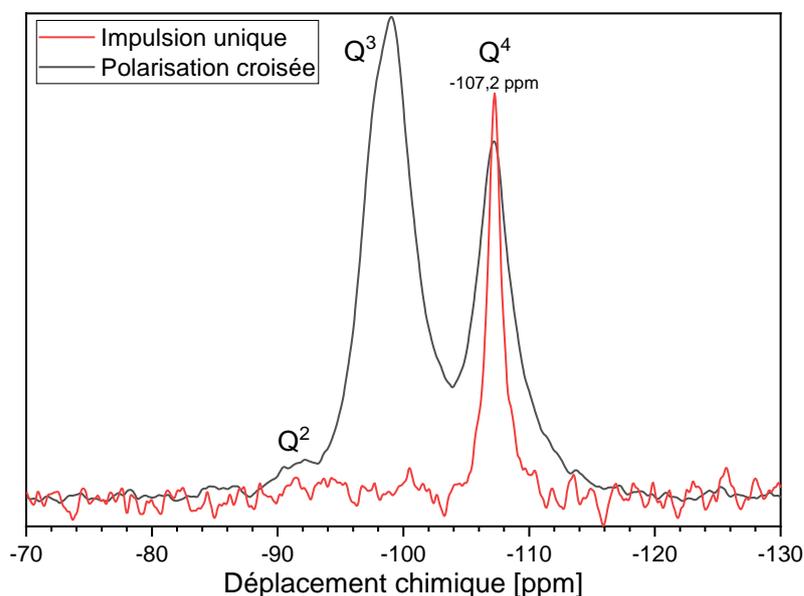


FIGURE IV.10 – Spectres RMN du silex naturel, obtenus en impulsion unique et en polarisation croisée  $^1\text{H}$ – $^{29}\text{Si}$

Ce même échantillon de silex naturel, analysé en polarisation croisée  $^1\text{H}$ – $^{29}\text{Si}$  (spectre gris, Figure IV.10), montre que la raie fine centrée autour de  $-107,2$  ppm associée aux silicates  $Q^4$  du silex est toujours présente. Elle est toutefois accompagnée de raies attri-

buées à la présence d'espèces silicatées moins condensées  $Q^3$  (deux gaussiennes centrées en  $-99,1$  ppm et  $-97,8$  ppm) et  $Q^2$  ( $-91,3$  ppm) qui correspondent aux défauts (silanols) naturellement présents dans le silex.

Le fait que ces espèces  $Q^3$  et  $Q^2$  ne soient pas observables en impulsion unique signifie qu'elles sont présentes dans le silex en faible proportion, à hauteur de quelques pour cent. Cette observation est concordante avec les essais menés en  $\text{ATG}$ , qui ont mis en évidence la présence naturelle de 7 % de défauts ( $Q^3$ ,  $Q^2$  et  $Q^1$  confondus) au sein du silex.

Ce volet de l'étude portant sur le suivi de l'évolution de la quantité de défauts  $Q^3$  créés au sein du réseau silicaté du silex, des mesures quantitatives en impulsion unique sur des échantillons de silex dégradé à différentes échéances sont envisagées.

La réalisation de mesures quantitatives requiert toutefois l'utilisation d'un  $D1$  suffisamment grand pour permettre la relaxation de la totalité des espèces silicatées, c'est-à-dire que toutes les espèces silicatées puissent disposer d'un délai suffisant entre deux scans pour retrouver leur état d'équilibre. La détermination de cette durée est donc réalisée par la mesure du  $T1$  de l'échantillon. Cette mesure a été réalisée avec le silex non dégradé et est donnée en Figure IV.11

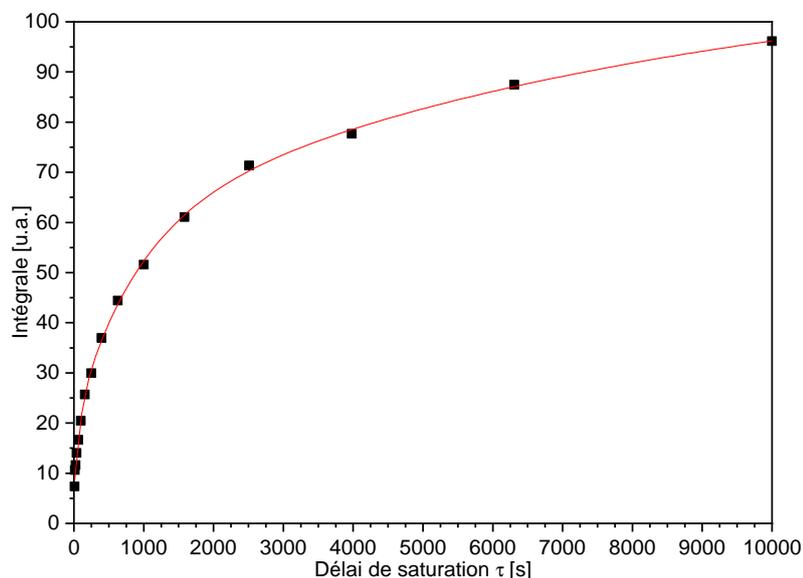


FIGURE IV.11 – Mesure du  $T1$  de l'échantillon de silex naturel par la méthode de saturation récupération – Intégrale de la raie centrée autour de  $-107,2$  ppm

Les résultats montrent qu'aucun plateau n'est atteint pour des délais de saturation  $\tau$  atteignant 10 000 s, signifiant que certains noyaux de silicium nécessitent un  $D1$  plus long pour relaxer totalement.

La courbe est correctement ajustée avec une fonction exponentielle décroissante à trois composantes, indiquant que le  $T1$  le plus long est de 8289 s. Ainsi, la valeur de  $D1$  nécessaire pour restaurer 99 % de l'aimantation initiale est de  $5 \times T1$ , soit 41 444 s. Cette valeur inhabituellement élevée (les analyses RMN du  $^{29}\text{Si}$  sont généralement réalisées avec un  $D1$  de l'ordre de plusieurs dizaines de secondes) signifie que l'obtention d'un spectre avec l'accumulation de 20 scans (valeur faible qui ne garantit pas un rapport signal/bruit satisfaisant pour le spectre) nécessiterait une durée d'analyse d'environ 13 jours.

Cette valeur de  $T1$  excessivement élevée peut être imputée au manque de défauts au sein du réseau silicaté constitutif du silex naturel. La présence de tels défauts permet

en effet une relaxation plus facile et donc plus rapide des noyaux de silicium. Cette hypothèse est appuyée par la diminution du  $T_1$  des échantillons avec l'augmentation de la durée d'attaque, puisque l'échantillon *1j\_C1* (contenant davantage de  $Q^3$  que le silex non dégradé) présente un  $T_1$  égal à 7234 s. L'analyse quantitative d'échantillons de silex par RMN du  $^{29}\text{Si}$  ne semble donc envisageable que pour des matériaux ayant subi une dégradation alcaline très avancée.

L'étude menée sur les échantillons de silex dégradés en milieu alcalin a donc été restreinte à l'analyse qualitative de ces échantillons par des techniques de polarisation croisée  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ .

Les spectres qualitatifs obtenus pour les échantillons de silex naturel et dégradé avec le milieu C1 aux échéances de 1 j, 3 j et 8 j sont donnés en Figure IV.12. Ces spectres suggèrent la formation d'espèces  $Q^3$  et  $Q^2$  avec la durée d'attaque, au détriment des espèces  $Q^4$  dans l'environnement « silex » (raie à  $-107,2$  ppm).

La large bosse qui apparaît entre  $-110$  ppm et  $-120$  ppm à partir de 1 jour de dégradation est attribuée aux espèces  $Q^4$  qui possèdent un environnement différent du réseau silicaté type « silex », c'est-à-dire les  $Q^4$  présents dans les zones de silex amorphisées. Pour la même raison, un décalage est observé pour la raie associée aux espèces  $Q^3$  : les silanols étant formés en proportion de plus en plus importante avec la dégradation, leur environnement s'en trouve également modifié.

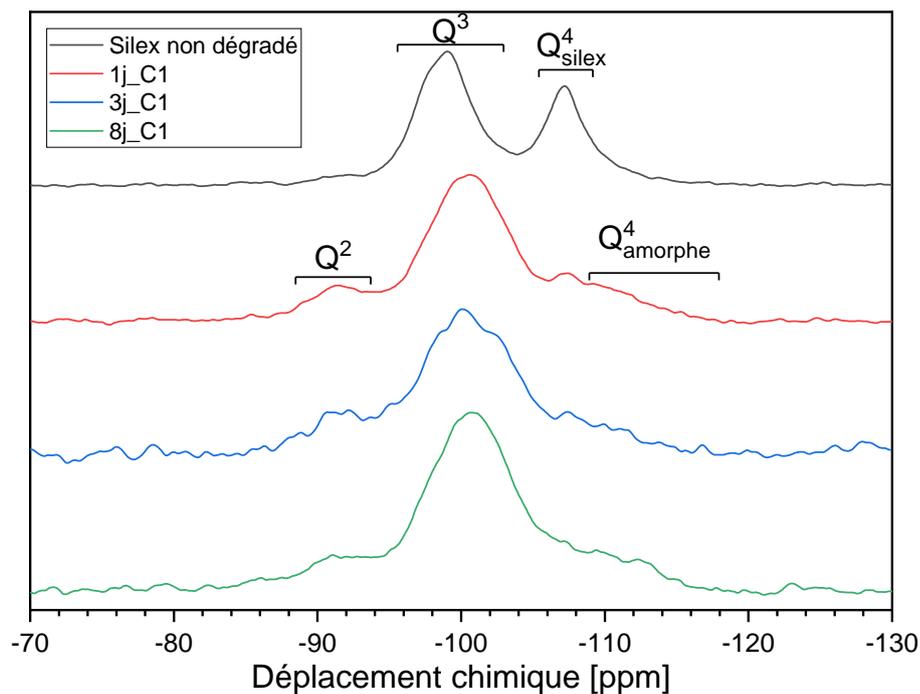


FIGURE IV.12 – Spectres RMN du silex naturel et dégradé par le milieu C1 durant 1 j, 3 j et 8 j, obtenus en polarisation croisée  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$

### IV.2.3 Évolution des propriétés physiques du silex

La dégradation du silex en milieu alcalin se traduisant par la création de défauts au sein du réseau silicaté qui le constitue, sa structure – et donc ses propriétés physiques – sont susceptibles d'évoluer. Les échantillons de granulat silex soumis aux différents milieux modèles seront donc caractérisés dans cette partie afin de suivre l'évolution de leur surface

spécifique ainsi que de leur masse volumique au cours de la dégradation.

### IV.2.3.1 Surface spécifique

Les mesures de surface spécifique sont réalisées par adsorption d'azote au moyen d'un appareil ASAP 2020 (Micromeritics). Les échantillons sont préalablement refroidis dans l'azote liquide, puis lyophilisés à une pression de  $30 \mu\text{bar}$  pendant au moins 4 jours. Ils sont ensuite dégazés à  $90^\circ\text{C}$  et  $3 \mu\text{bar}$  pendant 40 heures. Après ce prétraitement, les isothermes de sorption d'azote sont obtenues pour des pressions relatives  $P/P^0$  comprises entre 0,05 et 0,30, permettant ainsi d'appliquer la théorie BET et d'accéder à la surface spécifique des échantillons.

Les résultats, obtenus pour le granulat silex détérioré avec les quatre milieux réactionnels, sont donnés en Figure IV.13.

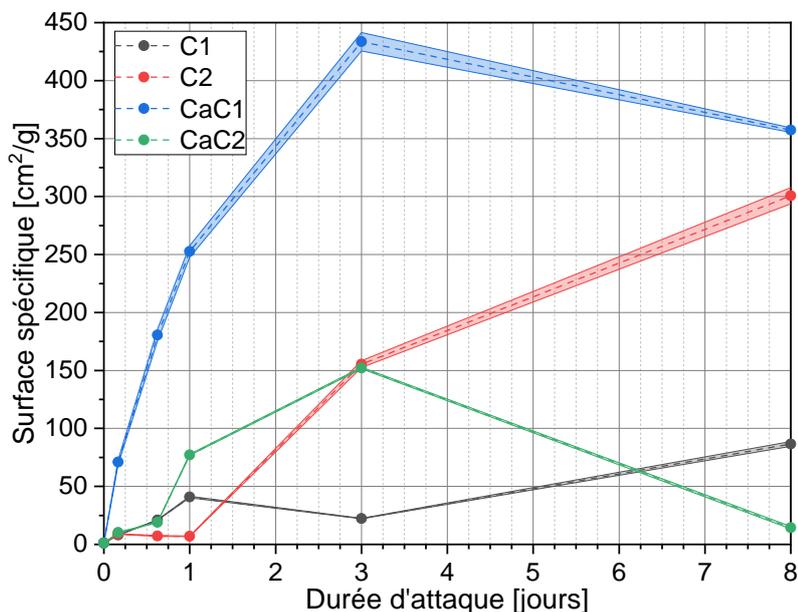


FIGURE IV.13 – Évolution de la surface spécifique du granulat silex (état 2), dégradé avec les quatre milieux réactionnels

Une surface spécifique de  $(1,0 \pm 0,1) \text{ m}^2/\text{g}$  est mesurée pour le granulat silex non dégradé, ce qui est concordant avec la valeur de  $(0,97 \pm 0,05) \text{ m}^2/\text{g}$  obtenue par BULTEEL et al. [184] et RICHE [185] pour la même distribution granululaire (entre 0,16 et 0,63 mm).

Le développement de surface spécifique au sein du silex résulte de :

- la formation de  $Q^3$  au sein du réseau silicaté, qui occupent un plus grand volume que les  $Q^4$  et qui peuvent induire une ouverture de la porosité du granulat ;
- la dissolution de la silice pour former des entités  $Q^0$ , qui augmente la surface spécifique par la formation de puits de dissolution.

Dans les milieux de dégradation sans ajout d'une source de calcium, la présence d'une plus grande variété d'anions dans la solution C2 limite le développement de surface spécifique jusqu'à 1 jour et le favorise considérablement au delà. La tendance observée jusqu'à 1 jour de dégradation est attribuée aux formations légèrement plus limitée de  $Q^3$  et accrue de  $Q^0$  dans le silex dégradé avec C2. Après cette échéance, la formation favorisée de  $Q^3$  engendre un développement de surface accru pour le granulat dégradé avec C2. La

surface spécifique plus élevée et la remontée de masse (Figure IV.3 page 188) observées pour cet échantillon à 8 jours suggèrent que la fraction de  $Q^3$   $FMQ^{3*}$  déterminée pour l'échantillon  $8j\_C2$  est sous-estimée.

Dans les milieux avec ajout de portlandite, la surface spécifique présente une évolution en « cloche », typiquement observée lors de la dissolution d'espèces minérales [191]. Jusqu'à 3 jours, la création de puits de dissolution et la formation simultanée de  $Q^3$  contribuent à augmenter la surface spécifique [185]. Pour le milieu CaC1, la dissolution plus limitée et la forte proportion de  $Q^3$  créée au sein du silex accroît fortement le développement de surface. Au delà de 3 jours, la poursuite de la dissolution engendre la coalescence de ces puits de dissolution et donc une diminution de la surface spécifique, qui reste modérée au vu de la quantité élevée de  $Q^3$  précédemment formée. Le silex dégradé avec le milieu CaC2 voit sa surface fortement diminuer, ce qui est imputé à la dissolution très avancée du silex et à la récupération presque exclusive des grains de silex les mieux cristallisés (Figure IV.5 page 191).

### IV.2.3.2 Masse volumique

Les mesures de masse volumique ont été réalisées au moyen d'un pycnomètre à hélium AccuPyc II 1330 (Micromeritics), équipé d'une chambre d'analyse de volume nominal de  $1\text{ cm}^3$  préalablement étalonnée. Chaque valeur de masse volumique considérée par la suite est issue de la moyenne réalisée sur 20 mesures stables.

Les résultats donnés en Figure IV.14 montrent que la valeur de masse volumique mesurée pour le silex naturel est de  $(2,627 \pm 0,006)\text{ g/cm}^3$ , ce qui est concordant avec les mesures réalisées par BULTEEL et al. [184] et RICHE [185]. Cette valeur est légèrement inférieure à celle d'un quartz cristallin ( $2,65\text{ g/cm}^3$  [147]), ce qui reflète la présence naturelle de défauts  $Q^3$  dans le silex.

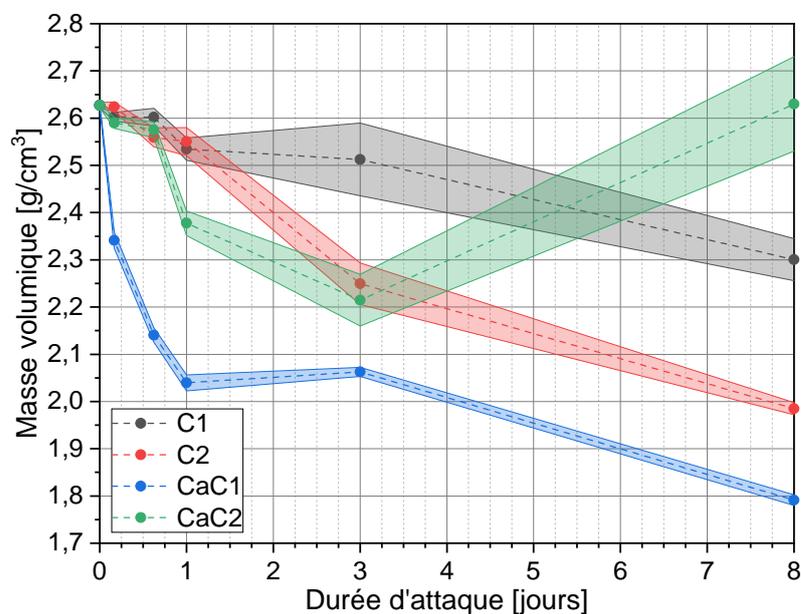


FIGURE IV.14 – Évolution de la masse volumique du silex à l'état 2, dégradé avec les quatre milieux réactionnels

Quel que soit le milieu alcalin utilisé, une diminution de la masse volumique du granulat est observée au cours de la dégradation. L'attaque du granulat silex par les ions

alcalins engendre la formation de silanols  $Q^3$  au sein de son réseau silicaté (Figure IV.5 page 191), qui occupent un volume plus grand que les  $Q^4$  qui le constituent initialement, résultant en un gonflement granulaire [186]. Considérant la forte alcalinité du milieu de dégradation, la majorité des silanols créés est sous forme ionisée. Leur neutralisation est alors assurée par les alcalins et le calcium présents en solution, ce qui contribue également au gonflement des grains [185]. L'évolution du volume massique du granulat silex au cours de la dégradation alcaline est représentée en annexe C.3 page 270.

La masse volumique atteinte par les granulats après 8 jours de dégradation est de l'ordre de grandeur de celles observées pour des formes de silice amorphe telles que des opales [192].

La valeur de  $(2,6 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$  mesurée pour l'échantillon *8jCaC2* est proche des valeurs obtenues pour des silices bien cristallisées. Ce résultat est attribué à la dissolution très avancée de la phase silex qui constitue le granulat (comme évoqué précédemment), tout en laissant intacte la part de grains constituée de silice mieux cristallisée (qui est moins réactive).

L'ajout de calcium au milieu réactionnel semble accentuer la diminution de masse volumique, ce qui trouve son origine dans :

- la plus forte proportion de sites  $Q^3$  formée au sein du granulat soumis aux milieux réactionnels avec ajout de portlandite ;
- la neutralisation des silanols par les ions calcium et les alcalins, qui possède un caractère plus délétère en termes d'expansion granulaire que dans le cas d'alcalins seuls [185].

La diminution de masse volumique la plus significative est observée pour le granulat dégradé avec le milieu *CaC1*, observation cohérente avec la dissolution beaucoup plus limitée du granulat ainsi que la formation accrue de  $Q^3$  en son sein.

Les allures similaires observées pour le granulat dégradé avec les milieux *C2* et *CaC2* sont attribuées à la plus faible disponibilité du calcium pour participer aux mécanismes de dégradation au vu de la complexité chimique de la solution *C2*. L'influence plus notable de l'ajout de calcium à la solution *C1* appuie cette hypothèse.

#### IV.2.4 Précipitation de la silice dissoute

La silice solubilisée sous forme d'entités  $Q^0$  suite à l'attaque du réseau siliceux par les ions hydroxyde peut précipiter au cours de l'attaque avec les ions calcium et les ions apportés par la solution d'attaque alcaline, pour former des composés de type  $C-S-H$  ou  $C-N-S-H$ . La formation de telles phases influençant considérablement le déroulement de la dégradation, la présente partie vise à montrer si certains milieux réactionnels favorisent leur précipitation.

Les pesées réalisées à l'état 2 permettent de déterminer la masse de silex qui a été dissoute durant la dégradation, ce qui peut être exprimé en termes de quantité de silicium mis en solution. L'analyse par ICP-AES du prélèvement de surnageant réalisé à l'état 1 permet quant à elle de déterminer la quantité de silicium effectivement présente en solution à chaque échéance de dégradation.

L'analyse ICP-AES des prélèvements de surnageant a été réalisée à l'aide d'un spectromètre iCAP 6000 (Thermo). Préalablement aux analyses, les échantillons sont dilués dans de l'eau ultra pure  $18,2 \text{ M}\Omega$  (afin d'éviter la précipitation d'espèces silicatées) à raison d'un taux de dilution de 2000. Les solutions diluées sont ensuite filtrées à l'aide

de seringues équipées de filtres à  $0,45\ \mu\text{m}$ , puis leur teneur en silicium est déterminée au moyen d'un étalonnage externe.

La solution C2 contenant du silicium (concentration de  $138\ \text{mmol/kg}$  déterminée par ICP-AES), les valeurs mesurées par ICP-AES considérées par la suite pour les milieux C2 et CaC2 sont issues de la différence entre la teneur en silicium du surnageant après dégradation et la teneur en silicium initiale de la solution d'attaque C2.

Les évolutions des quantités de silicium dissous et en solution, respectivement déterminées par pesée des granulats à l'état 2 et par analyse ICP-AES du surnageant à l'état 1, sont exprimées pour 1 g de silex initialement introduit dans l'autoclave et sont données en Figure IV.15. Les incertitudes associées aux analyses ICP-AES sont représentées par les zones de couleur encadrant les valeurs associées. Celles associées aux pesées ne sont pas représentées car difficilement quantifiables au vu des différentes étapes du protocole qui peuvent engendrer une sous-estimation de la masse de solide récupérée.

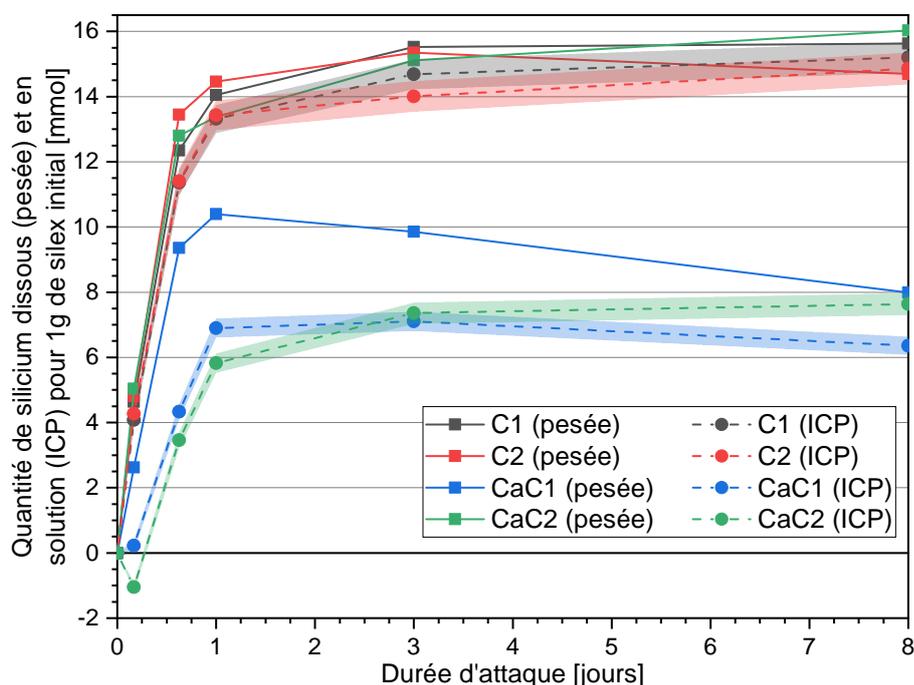


FIGURE IV.15 – Évolution des quantités de silicium dissous (déterminée par pesée) et de silicium en solution (déterminée par ICP-AES) au cours de la dégradation alcaline – Quantités exprimées en mmol de silicium par gramme de silex introduit dans l'autoclave

Une différence entre ces deux grandeurs suggère qu'une certaine quantité de silicium, qui aurait dû être en solution suite à la dissolution du granulat, n'est pas observée par ICP-AES. Le silicium « manquant » dans la phase liquide est donc présent dans une phase solide qui n'est pas prise en compte dans la pesée à l'état 2 : il est donc présent dans des phases solides qui ont été détruites lors du nettoyage acide.

Cette différence est représentée en Figure IV.16 page suivante, pour chaque milieu réactionnel étudié.

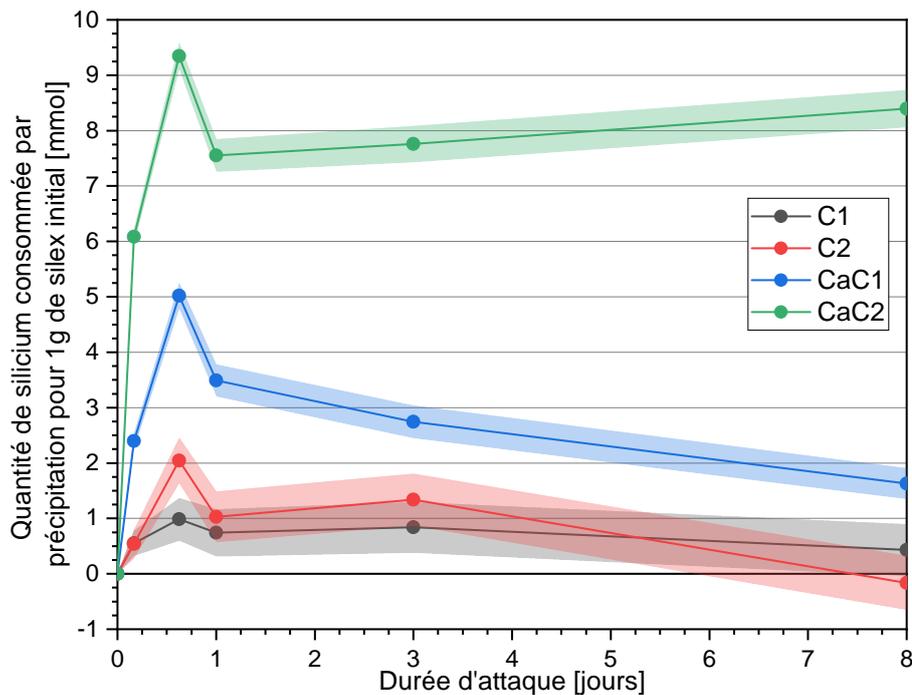


FIGURE IV.16 – Quantité de silicium solubilisé consommé par les réactions de précipitation – Quantités exprimées en mmol de silicium par gramme de silex introduit dans l'autoclave

L'ajout de calcium au milieu réactionnel semble favoriser la formation de ces précipités, suggérant qu'ils incorporent du calcium, ce qui est concordant avec la formation de composés de type C-S-H ou C-N-S-H. Les valeurs de l'ordre de 1 mmol observées pour les milieux C1 et C2 (qui ne contiennent pas de calcium) sont considérées comme liées aux incertitudes inhérentes aux analyses ICP-AES ainsi qu'aux pesées.

Les allures des courbes suggèrent que la précipitation de ces phases se produit de manière rapide, puisque la majorité des précipités semble se former au cours des 15 premières heures de dégradation. Les variations plus minimales observées après cette échéance sont considérées comme étant de l'ordre de grandeur des incertitudes.

#### IV.2.5 Discussion

La dégradation du granulat siliceux est le résultat de trois phénomènes concomitants : la dissolution du granulat avec la formation d'espèces  $Q^0$ , la formation de silanols  $Q^3$  au sein de son réseau silicaté ainsi que la précipitation de phases incorporant le silicium solubilisé.

La dissolution du granulat (lorsqu'elle n'est pas très avancée) et la formation de défauts en son sein engendrent une augmentation de sa surface spécifique ainsi qu'une diminution de sa masse volumique.

L'amorphisation progressive du granulat avec la durée d'attaque a été mise en évidence par DRX et confirmée par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Les proportions d'amorphe au sein du granulat dégradé avec les différents milieux sont concordantes avec la proportion de  $Q^3$  au sein de ces échantillons, ainsi qu'avec les quantités de silex dissous : l'absence de calcium dans le milieu C1 favorise la dissolution du granulat, qui se produit préférentiellement pour sa fraction amorphe.

Dans les milieux n'incluant pas de source de calcium, la dissolution du granulat reste très élevée quelle que soit la solution d'attaque. La complexité anionique de la solution C2 semble tout de même limiter très légèrement la dissolution du silex et favoriser la formation de  $Q^3$  au sein de son réseau silicaté au delà de 3 jours. Cela se traduit par un développement accru de surface spécifique et une plus forte diminution de sa masse volumique (les  $Q^3$  occupant un volume plus grand que les  $Q^4$ ) lorsqu'il est dégradé avec la solution C2.

Dans le cas des milieux contenant de la portlandite, la dégradation avec la solution C1 engendre la formation de précipités qui limitent la dissolution du granulat et favorisent fortement la création de  $Q^3$  en son sein dès le début de la dégradation. La formation d'une grande quantité de  $Q^3$  engendre un développement de surface spécifique ainsi qu'une diminution de masse volumique considérables.

L'ajout de calcium à la solution C2 possède une influence plus limitée sur la dégradation des granulats que lors de son ajout au milieu C1. Cette observation pourrait trouver son origine dans la disponibilité plus limitée du calcium avec la solution C2 pour participer à la dégradation du silex, qui résulterait de :

- la complexité chimique de la solution, qui peut déplacer les équilibres de solubilité de la portlandite et en défavoriser la dissolution ;
- la consommation du calcium solubilisé par la formation de précipités avec les espèces apportées par les concentrats.

Malgré la précipitation de phases, le granulat est très fortement dissous et quelques  $Q^3$  sont simultanément formés en son sein (plus que sans ajout de calcium), ce qui se traduit par un développement de surface spécifique et une diminution de masse volumique plus importantes que sans ajout de calcium. Au delà de 3 jours, la dissolution presque totale du granulat ne laisse comme résidu que les grains les mieux cristallisés (moins réactifs vis-à-vis des alcalins), qui possèdent une surface spécifique faible et une masse volumique élevée proche de celles de silices bien cristallisées.

Il est également possible d'exprimer des variables d'avancement « globales » de réaction, qui représentent les fractions molaires (normalisées par les quantités de  $Q^3$  et  $Q^4$  naturellement présentes dans le granulat) :

- $FMQ^0$ , relative aux  $Q^0$  formés (dissolution de la silice) ;
- $FMQ^3$ , relative aux  $Q^3$  formés (défauts créés, comprenant les  $Q^1$  et  $Q^2$ , à distinguer de  $FMQ^{3*}$  qui est normalisée par les quantités de  $Q^3$  et  $Q^4$  résiduelles dans le granulat à l'état 2) ;
- $FMQ^4$ , relative aux  $Q^4$  restants (silice résiduelle) ;

La définition de ces variables est détaillée en annexe C.4 page 271. La représentation de ces variables d'avancement au sein de diagrammes ternaires, présentés en Figure IV.17 page suivante, permet de s'affranchir de la dimension temporelle de la dégradation. Ces grandeurs sont également représentées en fonction de la durée de dégradation en Figure C.4 page 272.

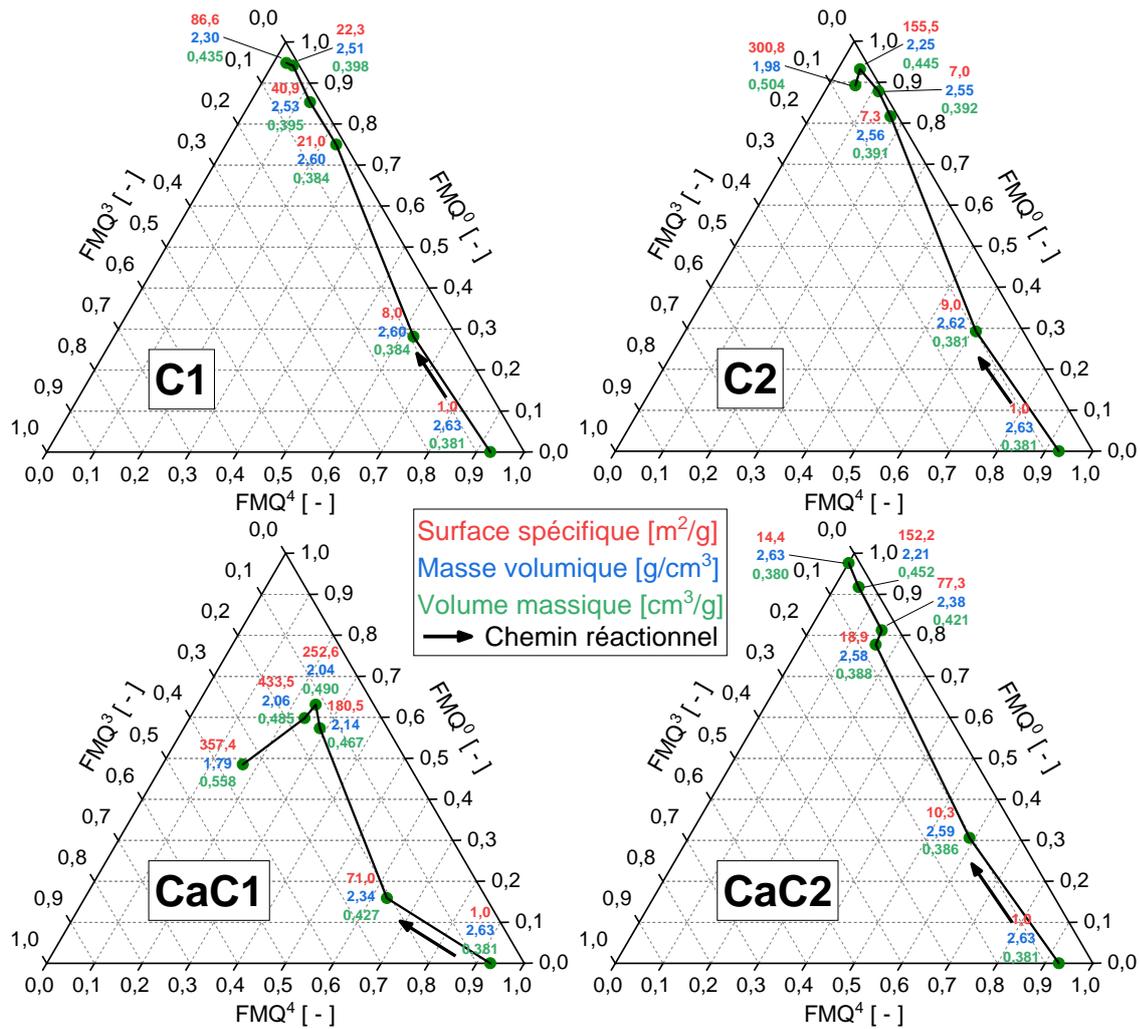


FIGURE IV.17 – Chemins réactionnels suivis par le granulat silex au cours de sa détérioration par les différents milieux étudiés

Cette représentation permet de mettre en évidence que la dégradation du silex avec les milieux C1 et CaC2 est essentiellement pilotée par les phénomènes de dissolution avec la formation majoritaire de  $Q^0$ .

Dans les milieux CaC1 et – dans une moindre mesure – C2, la dissolution du granulat est initialement prédominante sur la formation de  $Q^3$ . Lorsque des avancements de dégradation plus élevés sont atteints, cette tendance est inversée.

Le milieu CaC1 se distingue donc des autres systèmes par la création beaucoup plus importante de défauts  $Q^3$  au sein du granulat au cours du processus de dégradation. Ce résultat peut être rapproché des expansions les plus fortes observées pour le béton BC1 dans le chapitre II. En effet, en postulant que le milieu CaC1 est représentatif de celui du béton BC1, la dégradation des granulats dans ce matériau pourrait impliquer un processus dans lequel l'accumulation de défauts  $Q^3$  jouerait un rôle plus important que dans les autres matériaux. L'augmentation du volume apparent des granulats qui résulte de la formation de  $Q^3$  pourrait donc contribuer à expliquer le gonflement important observé pour ces éprouvettes.

## IV.3 Étude des phases néoformées

Les phases précipitées dans le milieu modèle possèdent une influence sur les mécanismes de dégradation, notamment en termes de compétition entre la dissolution du granulat et la formation de défauts en son sein. Il est donc d'intérêt de les caractériser afin de déterminer si la complexité chimique accrue de la solution C2 influence la nature des phases formées.

Les phases formées au cours de la dégradation alcaline sont étudiées pour le granulat silex dégradé durant 8 jours avec le milieu CaC2, étant donné que :

- l'ajout de calcium au sein du milieu réactionnel favorise la précipitation du silicium (en particulier avec la solution C2);
- la solution C2 est composée d'espèces « exotiques » (notamment le bore en concentration notable) par rapport au cas du génie civil, qui peuvent influencer la nature des phases précipitées;
- la masse résiduelle de granulat silex est très faible à cette échéance et dans ce milieu, garantissant la récupération presque exclusive de précipités.

### IV.3.1 Récupération des phases

La récupération des phases précipitées est mise en œuvre en appliquant la méthodologie du milieu modèle jusqu'à atteindre l'état 1 (avant nettoyage acide), pour un autoclave dans lequel ont été introduits 3 g de silex, 1,5 g de portlandite et 30 mL de solution C2. Après 8 jours, le surnageant est récupéré de l'autoclave et le solide résiduel est nettoyé à l'aide d'isopropanol, puis séché.

Ce nettoyage à l'isopropanol a pour but de garder les phases néoformées intactes, tout en lixiviant les ions résiduels provenant de la solution pour éviter leur recristallisation lors du séchage. Il permet également de remplacer une partie de l'eau au sein du solide et d'accélérer son séchage.

Après séchage, une masse de solide d'environ 10 g est récupérée, qui est constituée de :

- portlandite résiduelle, qui n'a pas été solubilisée (environ 1,5 g);
- silex résiduel, essentiellement constitué de silice cristalline (environ 80 mg);
- phases précipitées durant la dégradation (qui constituent donc environ 84 % de la masse totale de solide).

### IV.3.2 Caractérisation

Les phases formées sont caractérisées par diverses techniques dans le but de préciser leur nature (fluorescence X, DRX, MEB-EDX). La composition élémentaire des phases précipitées est dans un premier temps déterminée par fluorescence des rayons X, à l'aide d'un spectromètre Pioneer S4 (Bruker) après préparation d'une pastille avec l'échantillon.

Les résultats, exposés en Tableau IV.2 page suivante, montrent que ces précipités sont majoritairement composés de sodium, de silicium et de calcium (une partie du calcium provient cependant de la portlandite résiduelle). Il est à noter que le bore ne peut être analysé avec la méthode utilisée.

La présence de carbone en quantité non négligeable est également mise en évidence, de manière qualitative uniquement, suggérant que certaines des phases précipitées récupérées sont carbonatées.

Élément	Teneur	Élément	Teneur
C	présent	P	≤0,1
O	52,00	S	0,93
Na	26,89	Cl	0,93
Al	0,09	K	≤0,1
Mg	≤0,1	Ca	7,21
Si	11,72	Fe	≤0,1

TABLEAU IV.2 – Composition de la phase néoformée au cours de la dégradation avec le milieu CaC2, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X – Teneurs exprimées en pourcentages massiques

Cette hypothèse est confirmée par l'analyse de l'échantillon par DRX, dont le diffractogramme est donné en Figure IV.18, qui montre la présence de carbonates de sodium tels que la natrite  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (fiche ICDD 00-037-0451) et la thermonatrite  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (fiche ICDD 01-070-0845).

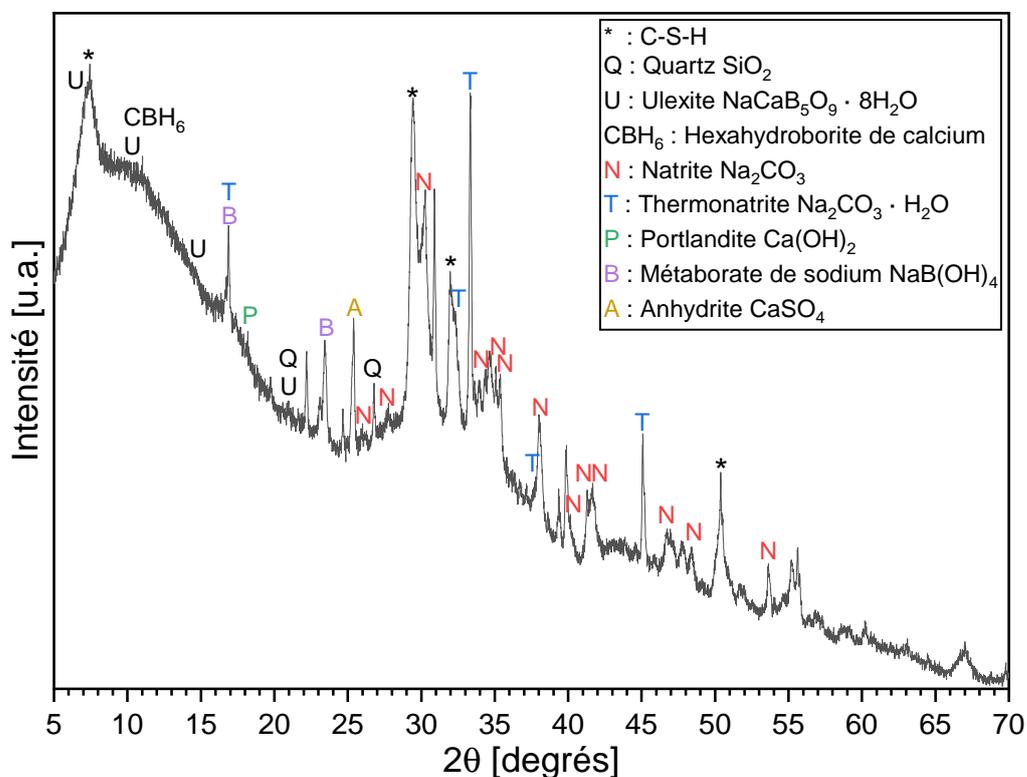


FIGURE IV.18 – Diffractogramme des précipités formés durant la dégradation du granulat avec le milieu CaC2

D'autres phases sont également présentes, notamment une proportion de phases amorphes qui semble considérable étant donné le décalage de ligne de base important observé. Cette part amorphe peut résulter de la contribution du silex amorphe dégradé, malgré sa faible proportion mais aussi de celle des phases précipitées durant la dégradation.

Cette partie amorphe est susceptible de masquer les pics de diffraction de certaines phases formées en faible quantité. En effet, bien que la portlandite soit présente dans

l'échantillon dans des proportions massiques de l'ordre de plusieurs pour cent, un seul pic de diffraction est observé pour cette phase (fiche ICDD 00-004-0733) avec un faible rapport signal/bruit.

La présence de C-S-H est également mise en évidence, avec des réflexions typiquement observées pour ces matériaux [173].

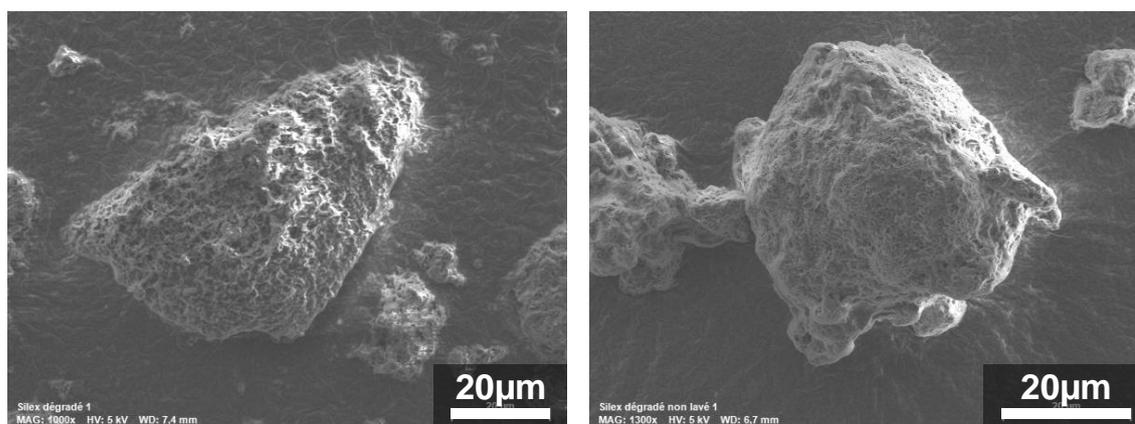
Enfin, la présence de phases boratées est également observée, avec des pics de diffraction attribués au métaborate de sodium  $\text{NaB(OH)}_4$  (fiche ICDD 01-081-1512). Cette observation suggérerait que le bore, deuxième constituant principal de la solution C2, est incorporé dans les phases précipitées et possède potentiellement un rôle dans les phénomènes de dégradation.

La présence de phases de type borate de calcium cristallisées n'a pu être mise en évidence, toutefois la remontée de ligne de base observée à des angles de diffraction inférieurs à  $15^\circ 2\theta$  pourrait également résulter de la présence de borates de calcium mal cristallisés ou amorphes tels que l'ulexite ou l'hexahydroborite de calcium ( $\text{CBH}_6$ ) [193].

De plus, plusieurs pics de diffraction n'ont pu être indexés :  $22,2^\circ$  ;  $23,1^\circ$  ;  $24,7^\circ$  ;  $30,9^\circ$  ;  $39,4^\circ$  ;  $39,9^\circ$  ;  $51,8^\circ$  et ceux présents à un angle de diffraction supérieur à  $54,3^\circ 2\theta$ .

La morphologie des phases précipitées est investiguée par la réalisation de clichés au MEB de l'échantillon rincé à l'isopropanol (protocole détaillé en annexe C.2 page 268). Des pointés EDX qualitatifs sont également réalisés dans le but de vérifier la composition élémentaire des phases observées. Il est nécessaire de noter à nouveau que le bore est un élément léger présent en trop faible quantité pour être détecté par cette technique.

Les clichés montrant la morphologie globale d'un grain de silex dégradé et nettoyé à l'acide ou à l'isopropanol sont donnés en Figure IV.19.



(a) Granulat dégradé durant 3 jours avec le milieu CaC1 et rincé à l'acide (état 2)

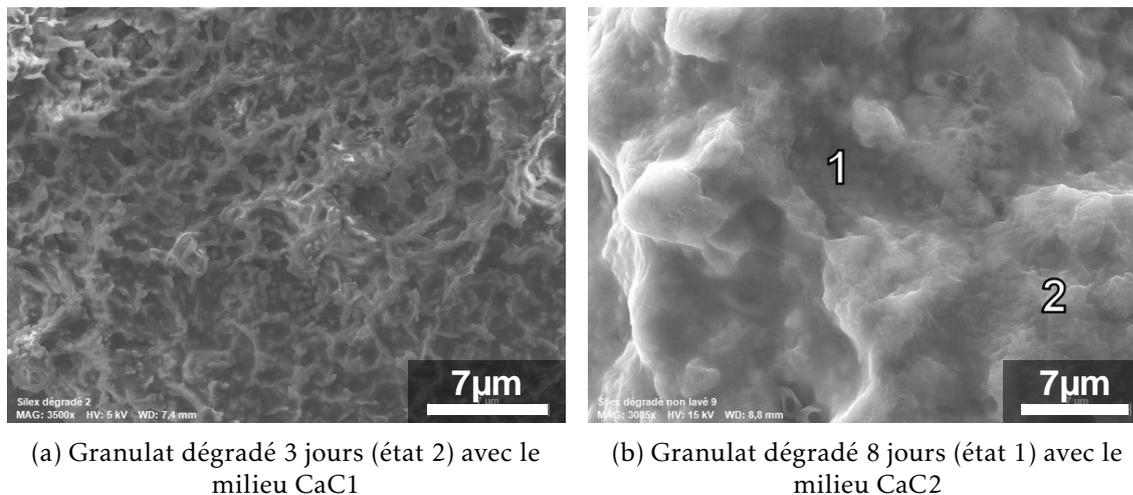
(b) Granulat dégradé durant 8 jours avec le milieu CaC2 et rincé à l'isopropanol (état 1)

FIGURE IV.19 – Clichés MEB du granulat silex dégradé pendant 3 jours (état 2) et 8 jours (état 1) (électrons secondaires)

Le silex ayant subi l'attaque alcaline et nettoyé à l'acide, qui est donc exempt des phases précipitées (Figure IV.19a), présente une topographie avec de nombreux reliefs, attribués à la dissolution de la silice du granulat sous l'action de l'attaque alcaline. Le granulat traité à l'isopropanol, qui contient toujours des résidus de phases néoformées (Figure IV.19b), présente une morphologie beaucoup plus lisse, qui suggère la présence de phases qui le recouvrent dans son intégralité.

La réalisation d'un agrandissement confirme la présence d'une couche qui recouvre le granulat silex (Figure IV.20b page suivante). Cette couche apparaît relativement fine,

puisque la texture de la surface du granulat est toujours visible en dessous de celle-ci. La composition élémentaire de ces précipités est évaluée par la réalisation de pointés EDX dans les zones marquées sur la Figure IV.20b.

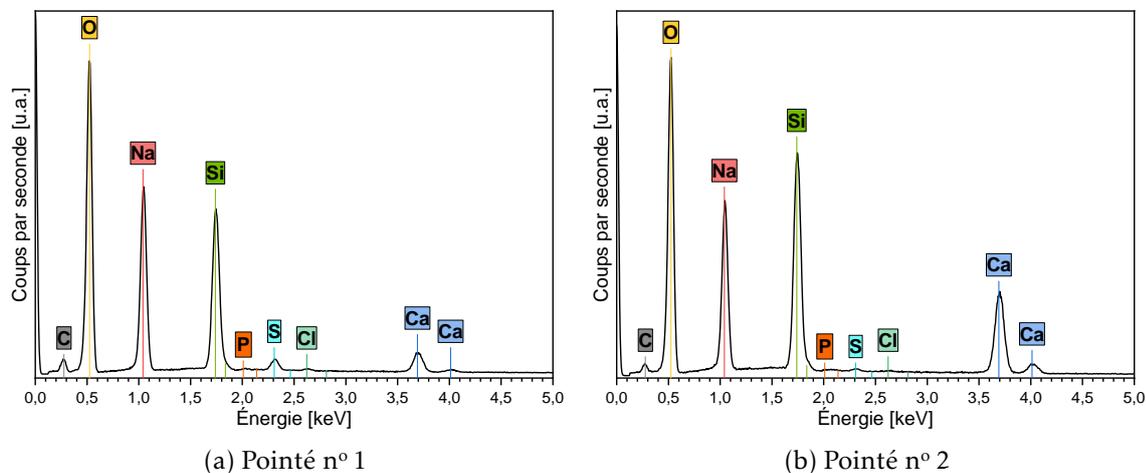


(a) Granulat dégradé 3 jours (état 2) avec le milieu CaCl

(b) Granulat dégradé 8 jours (état 1) avec le milieu CaCl2

FIGURE IV.20 – Clichés MEB du granulat silex dégradé pendant 3 jours (état 2) et 8 jours (état 1) (électrons secondaires)

Les spectres obtenus, présentés en Figure IV.21, corroborent l'analyse élémentaire réalisée par fluorescence X puisque les présences de Na, Si, Ca, S, P et Cl sont mises en évidence. Seule la teneur en calcium de ces phases semble varier légèrement selon l'endroit où elles sont formées.



(a) Pointé n° 1

(b) Pointé n° 2

FIGURE IV.21 – Spectres EDX des pointés 1 et 2 de la figure IV.20b

### IV.3.3 Récapitulatif

Les différentes caractérisations réalisées sur les phases précipitées semblent indiquer que celles-ci sont majoritairement composées de silicium, de sodium et de calcium, suggérant la formation de composés de type C-S-H et C-N-S-H. La présence de bore en forte concentration dans la solution d'attaque (1136 mmol/kg) engendre la formation de précipités boratés observables par DRX.

La solution C2 contenant également du soufre, du phosphore et des chlorures en concentration non négligeable (~130 mmol/kg), ces espèces sont également retrouvées dans les précipités formés. Toutefois, les phases les incorporant n'ont pu être identifiées par DRX.

La présence d'espèces « exotiques » dans la solution de dégradation possède donc une influence sur la nature des précipités formés au cours de la dégradation et donc sur les mécanismes de dégradation, les résultats suggérant une dissolution plus avancée pour les granulats exposés à une solution contenant ces espèces.

La dissolution avancée observée avec le milieu réactionnel CaC2 pourrait résulter de la mobilisation du calcium par les espèces – notamment boratées – apportées par la solution d'attaque C2, rapprochant ainsi la dégradation du silex de celle observée dans le cadre du milieu réactionnel C2 sans ajout d'une source de calcium.

## IV.4 Lien avec le milieu réel

Dans le but de comparer les avancements de la réaction alcali-silice en milieu modèle et en éprouvette de béton, des granulats sont extraits des éprouvettes de béton BC2 (représentatives des enrobés de concentrats) qui ont été étudiées dans le chapitre II.

Ces éprouvettes de béton cylindriques (11 × 11 cm) ont été soumises ou non au cycle thermique et les granulats en sont extraits 24 heures ou 18 mois après la gâchée.

Les éprouvettes sont concassées et une méthode de dissolution sélective de la pâte est mise en œuvre pour récupérer les seuls granulats. Ceux-ci sont ensuite caractérisés par DRX, ATG et BET, de façon analogue au silex dégradé en milieu modèle, afin de comparer les avancements de dégradation entre le milieu réel (béton) et le milieu modèle CaC2 (autoclaves).

### IV.4.1 Extraction des granulats

Le protocole d'extraction présenté dans cette partie est inspiré du protocole utilisé par RICHE [185] pour extraire des granulats siliceux d'un béton de génie civil.

Les éprouvettes de béton sont dans un premier temps concassées afin d'obtenir plusieurs grammes d'échantillons centimétriques. Ils sont ensuite broyés au moyen d'un broyeur à boulets et tamisés pour récupérer un passant d'une granulométrie inférieure à 250 µm. Le solide obtenu, composé d'un mélange granulat + poudre cimentaire, subit ensuite un traitement chimique s'effectuant en trois étapes, dans le but de ne récupérer que le granulat silex. Ces trois étapes sont réalisées en bain de glace afin d'éviter la précipitation d'un gel de silice.

La première étape consiste en la solubilisation de la pâte de ciment broyée et des produits issus de la dégradation des granulats.

Elle est mise en œuvre par une attaque acide à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L dans un rapport liquide/solide de 20. Une fois la solution acide et les granulats en contact, des ultrasons sont appliqués pendant 2 minutes puis le milieu est agité durant 2 heures. Le milieu est alors filtré sous pression réduite avec un filtre de 0,45 µm, puis le solide est récupéré et rincé à l'eau déminéralisée.

La deuxième étape du nettoyage a pour but d'améliorer la pureté du granulat récupéré, en éliminant les impuretés difficilement solubilisables apportées par le ciment (MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...).

Elle est réalisée en introduisant le solide récupéré à la première étape dans une solution de sel disodique d'EDTA à 0,1 mol/L, à raison d'un rapport liquide/solide égal à 20. Le milieu est ensuite soumis aux ultrasons durant 2 minutes avant d'être agité durant 45 minutes. Le solide est alors récupéré par filtration à 0,45 µm sous pression réduite puis rincé à l'eau déminéralisée.

La troisième et dernière étape du traitement chimique permet d'éliminer les impuretés résiduelles et de protoner les silanols Q<sup>3</sup> formés dans le granulat sous l'action de l'attaque alcaline.

Le solide récupéré est introduit dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L avec un rapport liquide/solide égal à 20. L'ensemble est alors soumis aux ultrasons pendant 2 minutes avant d'être laissé sous agitation pendant 30 minutes. Le granulat est alors récupéré par filtration à 0,45 µm sous pression réduite puis est rincé à l'acétone afin de le sécher.

### IV.4.2 Caractérisation

Le granulats silex récupéré suite au traitement chimique est donc exempt des produits issus de la réaction alcali-silice et est constitué de silanols exclusivement protonés. Il est ainsi dans un état identique à l'état 2 du milieu réactionnel modèle.

Les granulats extraits sont désignés comme suit :

- *CT – 24 h* pour le granulats extrait de l'éprouvette BC2 soumise au cycle thermique pendant 24 heures ;
- *CT – 18 mois* pour le granulats extrait de l'éprouvette BC2 soumise au cycle thermique et conservée à 20 °C pendant 18 mois ;
- *TA – 18 mois* pour le granulats extrait de l'éprouvette BC2 conservée à 20 °C directement après gâchée, pendant 18 mois.

Les échantillons sont analysés par les techniques utilisées précédemment pour suivre la dégradation du silex en milieu modèle.

L'efficacité du protocole d'extraction est tout d'abord vérifiée par DRX. Les diffractogrammes obtenus confirment la présence exclusive de phases initialement présentes dans le granulats silex (voir annexe C.5 page 272).

La proportion de défauts  $Q^3$  contenue dans les granulats extraits des éprouvettes de béton est déterminée par ATG, selon le même protocole qu'utilisé en partie IV.2.2.1 page 188. Les résultats, donnés en Figure IV.22a, montrent que les proportions de  $Q^3$  présents au sein des granulats dans les bétons sont comprises entre 7 % et 11 %, suggérant que les avancements atteints sont bien inférieurs à ceux du milieu modèle.

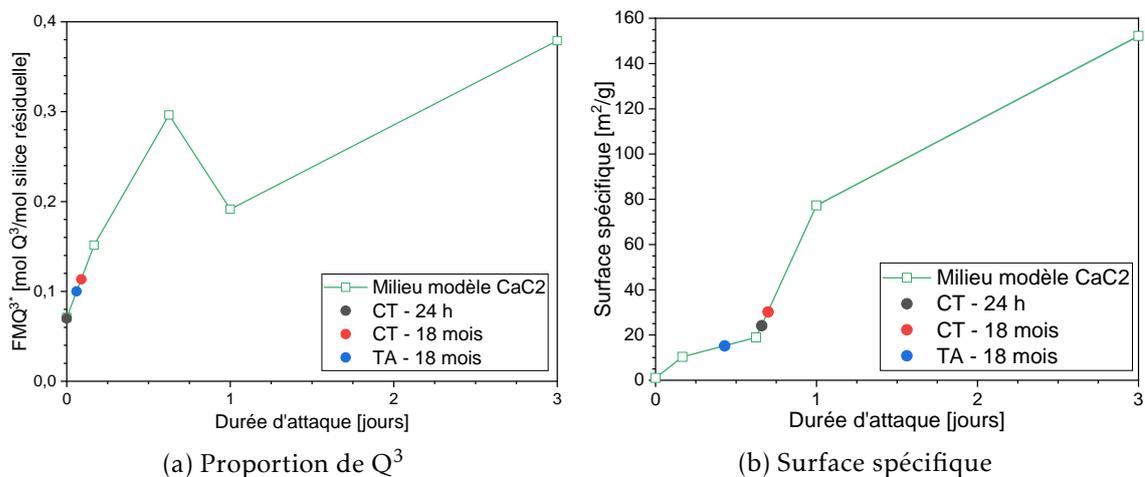


FIGURE IV.22 – Propriétés physiques des granulats extraits d'éprouvettes de béton BC2 mises en regard des résultats obtenus pour le granulats dégradé avec le milieu CaC2

La valeur proche de celle du silex non dégradé observée pour l'échantillon *CT – 24 h* montre qu'une très faible proportion de défauts  $Q^3$  est formée au sein des granulats durant l'étape isotherme, bien que du gel soit déjà exsudé en surface des bétons à cette échéance. Ces résultats suggèrent qu'au jeune âge des bétons, la formation du gel et son exsudation sont essentiellement pilotées par la dissolution des granulats.

Les granulats extraits ont également été caractérisés en termes de surface spécifique, selon le protocole précédemment utilisé pour l'analyse du silex dégradé en milieu modèle.

Les résultats, présentés en Figure IV.22b, montrent que les surfaces spécifiques développées pour les granulats au sein de bétons de formulation BC2 sont comprises entre

$15,2 \pm 0,1$  et  $(30,2 \pm 0,1) \text{ m}^2/\text{g}$ . Ces valeurs de surface spécifique sont atteintes en environ 15 heures avec le milieu modèle CaC2, suggérant à nouveau que les cinétiques de dégradation sont fortement exacerbées par ce milieu réactionnel.

Les surfaces spécifiques plus élevées observées pour les granulats issus des éprouvettes ayant subi le cycle thermique suggèrent que la température possède une influence sur la surface développée. La faible proportion de  $Q^3$  déterminée dans ces granulats suggère que l'augmentation de surface résulte essentiellement de la dissolution de la silice sous forme de  $Q^0$ .

### IV.4.3 Récapitulatif

#### En résumé...

Le protocole d'extraction des granulats siliceux de la matrice cimentaire établi dans cette section a permis la récupération de grains de silex.

La caractérisation des granulats extraits indique que les avancements de réaction atteints avec le milieu modèle CaC2 sont très élevés et que ce milieu permet d'atteindre des états de dégradation observés dans des enrobés de concentrats âgés de 18 mois en seulement quelques heures.

Ce milieu réactionnel modèle pourrait donc être adapté à l'étude du comportement à long terme des enrobés de concentrats vis-à-vis de la réaction alcali-silice.

## IV.5 Conclusion

La réaction alcali-silice a été étudiée dans ce chapitre au moyen d'essais de dégradation du granulat siliceux en milieu alcalin modèle. Initialement établi par BULTHEEL et al. [22] pour l'étude de ce granulat, il a été utilisé dans plusieurs travaux pour simuler des avancements de réaction alcali-silice élevés dans le cadre de matériaux de génie civil [185, 186, 190].

Ce milieu modèle repose sur un mécanisme réactionnel en trois étapes, établies à partir de la littérature :

1. Création de défauts  $Q^3$  dans le réseau silicaté du granulat ;
2. Dissolution de la silice sous forme de  $Q^0$  ;
3. Précipitation de composés de type C-(N)-S-H.

Le milieu réactionnel utilisé dans le cadre du génie civil consiste en la dégradation du granulat en présence d'une solution alcaline à 0,79 ou 0,1 mol/L et de calcium, à une température de 80 °C. Dans le but de rendre les conditions de dégradation plus représentatives des enrobés de concentrats cimentés de Doel, le milieu modèle étudié dans ce chapitre a été adapté :

- en utilisant une solution de dégradation représentative des concentrats cimentés (d'alcalinité plus élevée), puisque ceux-ci constituent une approximation de la composition de la solution interstitielle et donc du milieu avec lequel les granulats sont en contact au sein des enrobés au tout début de l'hydratation des phases cimentaires ;
- en augmentant la température de dégradation à 90 °C, qui est la température maximale atteinte au jeune âge par les enrobés de Doel.

Ce milieu réactionnel modèle est donc susceptible d'accroître les cinétiques de dégradation par rapport au milieu modèle utilisé dans le cadre du génie civil.

Les essais ont été menés jusqu'à 8 jours de dégradation avec quatre milieux réactionnels différents, dans l'objectif d'étudier les influences de :

- la présence d'une source de calcium qui permet de simuler l'influence de la matrice cimentaire, par la réalisation de milieux modèles avec ou sans ajout de portlandite ;
- la complexité chimique de la solution d'attaque, avec l'utilisation de deux solutions de même alcalinité et de complexité anionique variable (une simulant le concentrat et l'autre simplifiée).

Les quantités de granulat dissous (sous forme de  $Q^0$ ) et de défauts créés au sein de son réseau silicaté ( $Q^3$ ) montrent que la majeure partie des granulats est dissoute quel que soit le milieu d'attaque et qu'une forte proportion de  $Q^3$  est créée en leur sein. La surface spécifique des granulats dépend de l'avancement de la dégradation. La formation de puits de dissolution conduit initialement à une augmentation de la surface spécifique du silice. Ensuite, lorsque les puits coalescent, cette surface diminue. Seul le premier régime (augmentation de la surface spécifique) est observé avec les milieux C1 et C2. En revanche, en présence de calcium, le second régime est bien observé à l'échéance de 8 jours.

Cette dégradation possède également une influence sur la masse volumique du silice, qui diminue lorsque la durée de dégradation augmente, suite à la formation de silanols qui résulte en un gonflement granulaire et l'ouverture du réseau siliceux. Pour les avancements de dégradation les plus poussés, les valeurs de masses volumiques tendent vers celles de formes de silice mal cristallisées, sauf dans le cas du milieu CaC2 où la dissolution avancée du granulat ne laisse comme résidu que la part de grains les mieux cristallisés.

L'amorphisation progressive du granulat a été mise en évidence et la quantification de la proportion de phase amorphe au sein du granulat suggère qu'il peut être amorphisé en quasi-totalité sous l'action des alcalins en présence de calcium. Cette amorphisation est accompagnée de la diminution de la taille moyenne des cristallites et des déformations présentes au sein de celles-ci. Elle se traduit par une modification de l'environnement des atomes de silicium qui est mise en évidence par RMN du  $^{29}\text{Si}$  en phase solide.

De manière globale, l'ajout de calcium dans le milieu réactionnel possède une influence relativement limitée pour les dégradations réalisées avec la solution de composition anionique complexe (C2), alors qu'une influence considérable est observée pour les milieux élaborés avec la solution simplifiée (C1). Ce comportement peut trouver son origine dans la solubilité limitée de la portlandite ou dans la précipitation de phases calciques de faible solubilité en présence des multiples anions de C2 (notamment le bore), rendant alors le calcium moins disponible pour participer aux mécanismes de dégradation.

La complexité de la solution de dégradation a montré une influence limitée sur la quantité de silice dissoute dans les milieux sans ajout de calcium. Elle semble toutefois avoir une influence sur l'évolution des propriétés physiques du granulat, avec un effet délétère de la présence des multiples anions sur la surface spécifique ainsi que la masse volumique du granulat altéré, qui suggèrent qu'une plus grande proportion de défauts  $Q^3$  est formée au sein du silex dans ces conditions.

En parallèle de la dégradation du granulat, la silice dissoute sous forme d'entités  $Q^0$  précipite, donnant lieu à des phases dont la formation est favorisée en présence d'une source de calcium dans le milieu.

La caractérisation de ces phases néoformées suggère qu'il s'agit de composés majoritairement amorphes, essentiellement composés de calcium, de silicium et de sodium. Les éléments tels que le chlore, le phosphore et le soufre, apportés par la solution d'attaque, y sont également observés. La présence de phases cristallisées est mise en évidence, qui peuvent également incorporer les espèces « exotiques » présentes dans la solution d'attaque comme le bore. La présence de ces phases peut avoir une influence sur les mécanismes de dégradation (notamment sur la dissolution du granulat), ce qui éloigne davantage l'étude du cadre du génie civil.

La dégradation du silex avec le milieu réactionnel modèle CaC1 a engendré une évolution considérable de ses propriétés physiques. En effet, la formation de  $Q^3$  la plus considérable a été observée avec ce milieu modèle, ce qui se traduit par un gonflement granulaire (diminution de masse volumique) le plus élevé. Dans l'hypothèse où ce milieu est représentatif du béton BC1 étudié au chapitre II, ces observations corroborent l'endommagement mécanique et l'expansion accrues observés sur les éprouvettes de béton de cette formulation.

Des granulats silex ont été extraits de bétons représentatifs des enrobés de concentrats ayant subi ou non le cycle thermique et d'âges différents. Ils ont été caractérisés par les mêmes techniques que le silex dégradé avec le milieu modèle CaC2, dans le but de comparer les avancements de réaction atteints dans le béton avec ceux atteints en milieu modèle. Les avancements de réaction atteints avec le milieu modèle CaC2 (le plus représentatif des enrobés de concentrats) sont très élevés, puisque celui-ci permet d'atteindre en quelques heures un état de dégradation observé pour des granulats issus de bétons âgés de 18 mois.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion

La réaction alcali-silice se déroulant dans les enrobés de concentrats issus de la centrale de Doel engendre l'exsudation d'un gel qui remet en cause la conformité des colis produits vis-à-vis des critères définis par les spécifications d'agrément des colis de déchets en stockage. Les bétons incorporant les concentrats constituent des milieux fortement alcalins, éloignés de ceux classiquement observés dans le cadre d'ouvrages du génie civil où cette réaction est parfois observée. Aussi est-il d'intérêt pour l'ONDRAF d'approfondir les mécanismes de cette formation de gel afin d'envisager des moyens de la limiter durant le stockage en surface des colis. Par ailleurs, l'investigation de la composition des gels formés et son influence sur leur structure et leurs propriétés représente une donnée importante, permettant à terme de considérer des voies de récupération et de reconditionnement de ces gels.

## Obtention de gel d'alcali-réaction au laboratoire

La réaction alcali-silice se développant habituellement sur des temps longs (les premiers dommages peuvent apparaître plusieurs dizaines d'années après la réalisation d'un ouvrage), le premier objectif de ce travail de thèse a été de produire du gel au laboratoire de manière rapide afin de permettre son étude. Deux voies d'obtention du gel ont été mises en œuvre :

- des éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats ont été élaborées à partir de ciment Portland, de granulats siliceux de type silex réactifs vis-à-vis de la réaction alcali-silice et d'un déchet simulé de composition représentative des concentrats cimentés de Doel qui apporte l'eau nécessaire à l'hydratation des phases cimentaires ;
- des gels synthétiques de composition contrôlée ont été préparés par mélange de solutions salines concentrées avec une solution commerciale de silicates de sodium, puis ajustement de la teneur en eau par évaporation sous pression réduite.

Ces deux approches ont permis d'obtenir des gels en quelques heures et leurs compositions ont été vérifiées par dissolution dans de l'eau et analyse des solutions résultantes par ICP-AES. Les produits obtenus possèdent des compositions représentatives de celles des gels observés en surface des enrobés de concentrats, avec des produits montrant notamment un rapport Na/Si proche de 1 et un rapport Ca/Si de l'ordre de  $10^{-3}$ . La caractérisation de ces produits par différentes techniques telles que la DRX et la RMN du  $^{29}\text{Si}$  en phase solide a permis de montrer que les gels synthétisés présentent une structure proche de celle des gels radioactifs, avec un caractère amorphe et des espèces silicatées présentant un degré de connectivité moyen similaire.

## Propriétés du gel

L'investigation du comportement du gel synthétique représentatif de ceux observés en surface des enrobés de concentrats a montré qu'il est très sensible à l'environnement auquel il est exposé. Soumis à une atmosphère contenant du dioxyde de carbone, il se carbonate et forme des phases cristallines de type carbonate de sodium (trona et thermonatrite). Il présente également de forts caractères efflorescent et hygroscopique lorsqu'il est exposé à une atmosphère respectivement sèche ou humide. Le séchage ou la reprise d'eau montrent tous deux des cinétiques initialement très rapides, qui ralentissent ensuite, si bien que le gel peut continuer à évoluer sur des périodes de plusieurs centaines de jours. La forte sensibilité de la composition du gel à l'environnement dans lequel il est placé nécessite de prendre des précautions importantes pour sa manipulation et sa caractérisation afin d'éviter son altération.

Le caractère amorphe du gel synthétique simulant les gels réels a été confirmé par des analyses de fonction de distribution de paires, qui suggèrent un ordre très local allant jusqu'à 7 Å. L'établissement d'un protocole de caractérisation rhéologique a permis de mettre en évidence un comportement de fluide newtonien (purement visqueux) pour ce composé, qui présente une viscosité de l'ordre de la dizaine de Pa·s à température ambiante.

La caractérisation de gels de composition simplifiée indique une influence limitée de leur composition chimique sur leur structure dans les fenêtres étudiées. Seules l'augmentation de la concentration en aluminium – et, en moindre mesure, du bore – et la diminution de la teneur en eau induisent une condensation du réseau silicaté et une augmentation de la viscosité du produit. L'ajout de calcium en proportion très supérieure à celle des gels issus des enrobés de concentrats (à un rapport Ca/Si de 0,231 proche de ceux des gels d'alcali-réaction classiques du génie civil), confère un caractère nanocristallin au produit, dont la structure se rapproche de celles des silicates de calcium hydratés (C–S–H) cimentaires de faible rapport Ca/Si.

Les gels formés au sein des éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats ont montré des compositions très variables selon leur localisation au sein d'une même éprouvette. Toutefois, leur composition tend à s'enrichir en calcium au cours du temps. Un écart de composition notable a également été observé entre les gels au sein du béton et ceux exsudés en surface de l'éprouvette, les premiers présentant un rapport Ca/Si plus élevé que les seconds, et à contrario, un rapport Na/Si plus faible.

## Processus de formation du gel

Les mécanismes mis en jeu lors de la formation du gel ont été investigués par la mise en œuvre de milieux modèles de dégradation déjà utilisés dans le cadre du génie civil. Ces milieux modèles ont été adaptés au cas de l'étude, en dégradant le granulats siliceux réactif par des concentrats simulés, à une température de 90 °C représentative de la température maximale atteinte par les enrobés au jeune âge. Dans ces conditions, la cinétique de dégradation est considérablement accélérée, puisque la quasi-totalité des grains de silice (à l'exception des nodules les plus cristallins) est dissoute dès le troisième jour d'attaque. L'observation au microscope électronique à balayage de sections polies de bétons incorporant ces concentrats simulés et le silice a également montré la dégradation sélective des grains de silice ainsi que l'attaque non uniforme des grains par les alcalins.

La dégradation des granulats résulte de deux processus en compétition :

- la formation de silanols  $Q^3$  au sein du réseau silicaté, qui provoque une amorphisation progressive des cristallites les plus petits, une augmentation de la porosité et de la surface spécifique des granulats et une diminution de leur densité par

expansion granulaire ;

- la dissolution de la silice sous forme d'entités  $Q^0$ , qui peuvent ensuite reprécipiter pour former des composés de type C–(N)–S–H à la surface des grains. L'effet de la dissolution sur la surface spécifique des granulats dépend de son avancement : augmentation initiale suite à la création de puits de dissolution, puis diminution ultérieure lorsque ces derniers coalescent.

Dans tous les systèmes étudiés, la dissolution de la silice sous forme d'entités  $Q^0$  est prédominante dans les premiers stades de la dégradation des granulats. L'ajout de calcium à la solution d'attaque, lorsque celle-ci est un concentrat simplifié NaOH+NaNO<sub>3</sub>, favorise ensuite la formation d'espèces  $Q^3$  au sein des granulats au détriment de la formation d'espèces  $Q^0$  par dissolution. Cet effet n'est cependant pas retrouvé lorsque l'attaque est réalisée avec le concentrat complet, possiblement en raison d'une réaction de certains de ses constituants avec les ions calcium.

Les espèces boratées apportées par la solution simulant les concentrats prennent part aux réactions de précipitation, engendrant la formation simultanée de phases de type borate de sodium.

### Conséquences de la formation du gel sur l'endommagement du béton

La formation du gel au sein du béton engendre un endommagement mécanique de la matrice cimentaire qui se traduit par la formation de fissures au sein du matériau et un affaiblissement de sa résistance mécanique. Cet endommagement progressif a pu être mis en évidence par différentes techniques non destructives (propagation d'ondes acoustiques et mesures de fréquence de résonance).

L'élévation de température subie par le béton au jeune âge semble toutefois atténuer les conséquences délétères à moyen terme de la réaction alcali-silice. Le gel, qui se forme dès le début de l'hydratation des phases cimentaires, voit sa viscosité diminuer sous l'action de la température. Son exsudation est alors facilitée et l'endommagement ultérieur du béton est limité.

## Perspectives

### Structure du gel

L'apport d'éléments de connaissance sur la structure ainsi que les propriétés des gels d'alcali-réaction permettra à terme de définir une stratégie de gestion des colis appropriée.

L'investigation de la structure des gels pourra être poussée par l'utilisation de la RMN d'autres noyaux que le <sup>29</sup>Si, tels que <sup>11</sup>B ou <sup>27</sup>Al. La RMN du <sup>1</sup>H pourra également être utilisée pour caractériser l'eau contenue dans les gels de manière plus approfondie.

### Réactivité des granulats

Les granulats siliceux étudiés dans ce travail, définis comme potentiellement réactifs ou potentiellement réactifs avec effet de pessimum par les tests de génie civil, présentent une réactivité très importante dans les enrobés de concentrats. Ce résultat soulève la question de la possible réactivité de granulats classés comme non réactifs par les normes actuelles dans de tels environnements très agressifs. De nouveaux tests de qualification des granulats, adaptés à ces milieux, devront être définis.

Ces tests pourront être développés par l'affinement du milieu modèle de dégradation, en modifiant la solution d'attaque pour la rendre représentative non plus des concentrats cimentés, mais de la solution interstitielle des bétons qui les incorporent. Pour ce faire, l'extraction de la solution interstitielle de bétons incorporant un concentrat simulé sera

nécessaire afin d'en déterminer la composition chimique. La distribution granulaire du granulats, qui possède une influence non négligeable sur la cinétique de la réaction alcali-silice, pourra être adaptée afin d'être davantage représentative de celle des granulats introduits dans les colis. Au vu des cinétiques de dégradation très rapides dans les conditions de dégradation étudiées dans ce manuscrit, il pourra également être judicieux d'investiguer des échéances intermédiaires à celles retenues dans ce travail.

### **Influence de la température**

La température apparaît comme un paramètre clé, puisque son augmentation accélère la formation du gel, mais facilite aussi son exsudation. Il pourra donc être d'intérêt de suivre des éprouvettes de béton soumises à différentes températures au jeune âge, afin d'approfondir son influence sur la quantité de gel exsudée et l'endommagement subi par le béton à plus long terme.

### **Endommagement du béton à long terme**

Il sera également judicieux de poursuivre le suivi des éprouvettes de béton incorporant les concentrats simulés. Bien que la réaction semble fortement ralentie à une échéance d'environ 2 ans, l'enrichissement progressif en calcium du gel au sein du béton observé au microscope électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie n'écarte pas la possibilité d'une reprise du gonflement libre et de l'endommagement du béton à plus long terme. Dans cet objectif, les essais de gonflement à contrainte imposée mis en œuvre dans ce travail de thèse pourront être poursuivis à plus long terme, voire adaptés pour réaliser ce suivi sur des éprouvettes ayant subi un échauffement initial.

### **Limitation de la réaction alcali-silice dans les colis d'enrobés**

Dans le cadre du génie civil, il a été montré que lorsque des éprouvettes sont conservées à une humidité relative inférieure à 80 %, leur endommagement par la réaction alcali-silice reste limité. Le contrôle des conditions d'humidité relative dans lesquelles sont entreposés les enrobés de concentrats à Dessel pourrait offrir une piste pour limiter le développement de la réaction alcali-silice en leur sein. Toutefois, l'incorporation de concentrats fortement alcalins favorisant le développement de la réaction alcali-silice, l'humidité relative « critique » pourrait voir sa valeur diminuer. Cette dernière pourra être déterminée en reproduisant des éprouvettes de béton incorporant des concentrats simulés et en les soumettant à différentes humidités relatives, puis en suivant leur état de dégradation par les différentes techniques présentées dans ce manuscrit. De manière analogue, il pourra être d'intérêt de déterminer si un apport d'eau ultérieur à un béton séché résulte en une reprise de la réaction alcali-silice.

### **Suivi de la réaction alcali-silice dans les colis d'enrobés**

L'avancement de la réaction alcali-silice dans les colis d'enrobés de concentrats pourra être suivi par l'utilisation de techniques de caractérisation non destructives telles que des mesures de fréquence de résonance. En effet, cette technique est facilement nucléarisable et s'est avérée efficace pour suivre la dégradation de bétons sous l'action de la réaction alcali-silice. Dans ce même objectif, il sera envisageable d'extraire des granulats issus d'éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats à différentes échéances, afin de suivre l'évolution et l'avancement de la dégradation des granulats par la réaction alcali-silice.

Un élément important pour juger de l'acceptabilité en stockage des colis touchés par la réaction alcali-silice sera de déterminer comment le gel peut interagir avec les matériaux

qui seraient dans son champ proche (mortier de complétion des colis, fût en acier, béton de la barrière ouvragée). Ces interactions pourront être investiguées sous l'angle :

- physique, en étudiant la migration du gel au travers d'un milieu poreux : les données rhéologiques acquises dans ce travail pourront constituer des données d'entrée intéressantes pour de futures modélisations ;
- chimique, en étudiant les réactions éventuelles du gel avec les hydrates cimentaires de bétons à base de ciment Portland ou composé ;
- radiologique, en s'intéressant plus particulièrement à la migration du césium contenu dans le gel.

### **Reconditionnement du gel produit par les colis**

Enfin, le reconditionnement du gel silico-alcalin déjà produit par les colis d'enrobés de concentrats pourra être envisagé en le valorisant comme source d'espèces silico-alcalines. L'ajout d'aluminates permettra ainsi de former un matériau géopolymère, qui est une matrice d'immobilisation déjà utilisée pour l'immobilisation de substances faiblement contaminées.



# Bibliographie

- [1] ONDRAF/NIRAS. *Sortes de déchets radioactifs*. 2018. URL : <https://www.ondraf.be/sortes-de-dechets-radioactifs> (cf. p. 1).
- [2] FANC. *National report - Fifth meeting of the Contracting Parties to the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management*. Belgium : Federal Agency for Nuclear Control, oct. 2014, p. 160. URL : <https://www.belv.be/images/pdf/2015-jointconv-public.pdf> (cf. p. 2).
- [3] T. STANTON. « Expansion of Concrete through Reaction between Cement and Aggregate ». In : *American Society of Civil Engineers* 66.10 (1940), p. 1781-1811 (cf. p. 7).
- [4] H. HORNAIN. « Mécanismes physico-chimiques d'alcali-réactions ». In : *Annales de l'ITBTP* 29.517 (11 oct. 1993), p. 97-113. ISSN : 0020-2568 (cf. p. 7, 19, 20, 27).
- [5] F. GLASSER. « Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction ». In : R. SWAMY. *The Alkali-Silica Reaction in Concrete*. New York : Blackie and Son, 1992. ISBN : 978-0-203-03663-1 978-0-203-20033-9. URL : [http://www.engnetbase.com/books/1375/tf6912\\_fm.pdf](http://www.engnetbase.com/books/1375/tf6912_fm.pdf) (cf. p. 7).
- [6] S. DIAMOND. « A Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms 2. Reactive Aggregates ». In : *Cement and Concrete Research* 6.4 (juil. 1976), p. 549-560. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(76)90083-1 (cf. p. 7).
- [7] M. THOMAS, B. FOURNIER, K. FOLLIARD, J. IDEKER et M. SHEHATA. « Test Methods for Evaluating Preventive Measures for Controlling Expansion Due to Alkali-Silica Reaction in Concrete ». In : *Cement and Concrete Research* 36.10 (oct. 2006), p. 1842-1856. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2006.01.014 (cf. p. 7).
- [8] M. THOMAS, B. FOURNIER et K. FOLLIARD. *Report on Determining the Reactivity of Concrete Aggregates and Selecting Appropriate Measures for Preventing Deleterious Expansion in New Concrete Construction*. FHWA-HIF-09-001. Washington D.C. : Federal Highway Administration, avr. 2008, p. 28. URL : <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/concrete/asr/hif09001/hif09001.pdf> (cf. p. 7).
- [9] L. DENT-GLASSER et N. KATAOKA. « The Chemistry of 'Alkali-Aggregate' Reaction ». In : *Cement and Concrete Research* 11.1 (jan. 1981), p. 1-9. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(81)90003-X (cf. p. 8, 14, 26).
- [10] S. CHATTERJI, A. JENSEN, N. THAULOW et P. CHRISTENSEN. « Studies of Alkali-Silica Reaction. Part 3. Mechanisms by Which NaCl and Ca(OH)<sub>2</sub> Affect the Reaction ». In : *Cement and Concrete Research* 16.2 (mar. 1986), p. 246-254. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(86)90141-9 (cf. p. 8, 12, 14, 21, 22).

- [11] A. POOLE. « Alkali-Silica Reactivity Mechanisms of Gel Formation and Expansion ». In : 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. London, 1992, p. 782-789 (cf. p. 8, 12, 14).
- [12] H. WANG et J. GILLOTT. « Mechanism of Alkali-Silica Reaction and the Significance of Calcium Hydroxide ». In : *Cement and Concrete Research* 21.4 (juil. 1991), p. 647-654. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(91)90115-X (cf. p. 8, 9, 21).
- [13] R. DRON. « Thermodynamique de la réaction alcali-silice ». In : *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. T. 166. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, mar. 1990, p. 55-59 (cf. p. 9, 10, 15).
- [14] É. M. L'HÔPITAL. « Aluminium and Alkali Uptake in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) ». Lausanne, Suisse : EPFL, 2014. URL : <http://infoscience.epfl.ch/record/203121> (cf. p. 10).
- [15] B. LOTHENBACH et A. NONAT. « Calcium Silicate Hydrates : Solid and Liquid Phase Composition ». In : *Cement and Concrete Research* 78 (déc. 2015), p. 57-70. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2015.03.019 (cf. p. 10).
- [16] Z. SHI, G. GENG, A. LEEMANN et B. LOTHENBACH. « Synthesis, Characterization, and Water Uptake Property of Alkali-Silica Reaction Products ». In : *Cement and Concrete Research* 121 (juil. 2019), p. 58-71. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2019.04.009 (cf. p. 10, 11, 15, 30, 34, 40, 41, 136).
- [17] Z. SHI et B. LOTHENBACH. « The Role of Calcium on the Formation of Alkali-Silica Reaction Products ». In : *Cement and Concrete Research* 126 (déc. 2019), p. 105898. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2019.105898 (cf. p. 10, 11, 15, 30, 34, 35, 40).
- [18] Z. SHI et B. LOTHENBACH. « The Combined Effect of Potassium, Sodium and Calcium on the Formation of Alkali-Silica Reaction Products ». In : *Cement and Concrete Research* 127 (jan. 2020), p. 105914. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2019.105914 (cf. p. 10-12, 15, 30, 34, 40).
- [19] Z. SHI, A. LEEMANN, D. RENTSCH et B. LOTHENBACH. « Synthesis of Alkali-Silica Reaction Product Structurally Identical to That Formed in Field Concrete ». In : *Materials & Design* 190 (mai 2020), p. 108562. ISSN : 02641275. DOI : 10.1016/j.matdes.2020.108562 (cf. p. 10, 11, 15, 16, 30, 34, 40).
- [20] G. GENG et al. « Atomistic Structure of Alkali-Silica Reaction Products Refined from X-Ray Diffraction and Micro X-Ray Absorption Data ». In : *Cement and Concrete Research* 129 (mar. 2020), p. 105958. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2019.105958 (cf. p. 10, 30).
- [21] S. CHATTERJI et N. THAULOW. « Some fundamental aspects of alkali-silica reaction ». In : 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Quebec, 2000, p. 21-30. ISBN : 2-9806762-0-9 (cf. p. 13, 14, 21).
- [22] D. BULTEEL, E. GARCIA-DIAZ, C. VERNET et H. ZANNI. « Alkali-Silica Reaction : A Method to Quantify the Reaction Degree ». In : *Cement and Concrete Research* 32.8 (août 2002), p. 1199-1206. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/S0008-8846(02)00759-7 (cf. p. 13, 178, 195, 213).
- [23] M. REGOURD et H. HORNAIN. « Microstructure of Reaction Products ». In : 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Ottawa, 1986, p. 375-380. ISBN : 978-0-8155-1142-7 (cf. p. 13).

- [24] H. TAYLOR. *Cement Chemistry*. 2<sup>e</sup> éd. Thomas Telford Publishing, jan. 1997. ISBN : 978-0-7277-3945-2. DOI : 10.1680/cc.25929 (cf. p. 13).
- [25] H. HORNAIN et J. BOURNAZEL. « Réaction alcali-silice : Point sur les mécanismes de gonflement ». In : Journée scientifique AFGC-DRAST sur l'alcali-réaction. Paris, 1999 (cf. p. 13, 16).
- [26] J. LOMBARDI, A. PERRUCHOT, P. MASSARD et C. LARIVE. « Study of Ca-Si Gels Products of Alkali-Silica Reaction : A Comparison between Hydraulic Concretes and Synthetic Ca-Si Gels ». In : 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Melbourne, 1996, p. 934-941 (cf. p. 13).
- [27] R. HELMUT et D. STARK. « Alkali-Silica Reactivity Mechanism ». In : *Materials Science of Concrete*. T. 3. Westerville : American Ceramic Society, 1992, p. 131-208 (cf. p. 13).
- [28] S. DIAMOND, R. BARNEYBACK et L. STRUBLE. « Physics and Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction ». In : 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Cape Town, 1981, p. 1-11 (cf. p. 13).
- [29] S. URHAN. « Alkali Silica and Pozzolanic Reactions in Concrete. Part 1 : Interpretation of Published Results and an Hypothesis Concerning the Mechanism ». In : *Cement and Concrete Research* 17.1 (1987), p. 141-152. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(87)90068-8 (cf. p. 13, 14, 28).
- [30] W. WIECKER, C. HUBERT, D. HEIDEMAN et R. EBERT. « Some Experiences in Chemical Modelling of the Alkali-Silica Reaction ». In : 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Quebec, 2000, p. 119-128 (cf. p. 13, 14).
- [31] A. PERRUCHOT, P. MASSARD et J. LOMBARDI. « Experimentation and Volume Variability of Ca-Si Gels, First Products of Alkali-Silica Reaction ». In : 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Quebec, 2000, p. 81-87 (cf. p. 13).
- [32] M. TAGUCHI, S. CHATTERJI et M. KAWAMURA. « On the Specific Effect of Ions on the Rate of Alkali-Silica Reaction ». In : *Cement and Concrete Research* 22.4 (juil. 1992), p. 609-611. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(92)90012-K (cf. p. 13, 14).
- [33] D. BRETON, A. CARLES-GIBERGUES, G. BALLIVY et J. GRANDET. « Contribution to the Formation Mechanism of the Transition Zone between Rock-Cement Paste ». In : *Cement and Concrete Research* 23.2 (mar. 1993), p. 335-346. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(93)90099-U (cf. p. 13).
- [34] L. DENT-GLASSER. « Osmotic Pressure and the Swelling of Gels ». In : *Cement and Concrete Research* 9.4 (juil. 1979), p. 515-517. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(79)90050-4 (cf. p. 14).
- [35] S. DIAMOND. « ASR : Another Look of Mechanisms ». In : 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Kyoto, 1989, p. 83-94 (cf. p. 14).
- [36] L. STRUBLE. « The Influence of Cement Pore Solution on Alkali-Silica Reaction ». Thèse de doctorat. Purdue University, mai 1987. 290 p. (cf. p. 14, 22, 28).
- [37] L. STRUBLE et S. DIAMOND. « The Influence of Cement Pore Solution on Expansion ». In : 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Kyoto, 1989, p. 167-172 (cf. p. 14).
- [38] V. MICHAUD. « Simulation Expérimentale de l'alcali-Réaction Des Bétons. Étude de l'influence Des Ions Sulfate ». Thèse de doctorat. Dijon : Université de Bourgogne, 1995. 231 P. URL : <http://www.theses.fr/1995DIJ05067> (cf. p. 14).

- [39] M. KAWAMURA et K. IWAHORI. « ASR Gel Composition and Expansive Pressure in Mortars under Restraint ». In : *Cement and Concrete Composites* 26.1 (jan. 2004), p. 47-56. ISSN : 09589465. DOI : 10.1016/S0958-9465(02)00135-X (cf. p. 14).
- [40] S. CHATTERJI. « An Accelerated Method for the Detection of Alkali-Aggregate Reactivities of Aggregates ». In : *Cement and Concrete Research* 8.5 (sept. 1978), p. 647-649. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(78)90047-9 (cf. p. 14).
- [41] S. CHATTERJI. « The Role of Ca(OH)<sub>2</sub> in the Breakdown of Portland Cement Concrete Due to Alkali-Silica Reaction ». In : *Cement and Concrete Research* 9.2 (mar. 1979), p. 185-188. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(79)90024-3 (cf. p. 14).
- [42] S. CHATTERJI. « A Critical Review of the Recent Danish Literature on Alkali-Silica Reaction ». In : 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Kyoto : Elsevier Alied Science, 1989, p. 37-42 (cf. p. 14).
- [43] S. CHATTERJI. « Mechanisms of Alkali-Silica Reaction and Expansion ». In : 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Kyoto : Elsevier Alied Science, 1989, p. 101-105 (cf. p. 14).
- [44] S. CHATTERJI et N. CLAUSSEON-KAAS. « Prevention of Alkali-Silica Expansion by Using Slag-Portland Cement ». In : *Cement and Concrete Research* 14.6 (sept. 1984), p. 816-818. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(84)90006-1 (cf. p. 14).
- [45] S. CHATTERJI, N. THAULOW et A. JENSEN. « Studies of Alkali-Silica Reaction. Part 4. Effect of Different Alkali Salt Solutions on Expansion ». In : *Cement and Concrete Research* 17.5 (sept. 1987), p. 777-783. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(87)90040-8 (cf. p. 14).
- [46] S. CHATTERJI, N. THAULOW et A. JENSEN. « Studies of Alkali-Silica Reaction, Part 6. Practical Implications of a Proposed Reaction Mechanism ». In : *Cement and Concrete Research* 18.3 (mai 1988), p. 363-366. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(88)90070-1 (cf. p. 14).
- [47] G. DAVIES et R. OBERHOLSTER. « Alkali-Silica Reaction Products and Their Development ». In : *Cement and Concrete Research* 18.4 (juil. 1988), p. 621-635. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(88)90055-5 (cf. p. 14).
- [48] R. DRON et F. BRIVOT. « Le gonflement ettringitique ». In : *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. T. 161. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, mai 1989, p. 25-32 (cf. p. 15).
- [49] R. DRON et F. BRIVOT. « A Discussion of the Paper "Study of Some Synthetically Prepared Hydrous Alkali Calcium Silicates" by S.J. Way and A. Shayan ». In : *Cement and Concrete Research* 23.4 (juil. 1993), p. 1001-1002. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(93)90058-H (cf. p. 15).
- [50] R. DRON et F. BRIVOT. « Thermodynamic and Kinetic Approach to the Alkali-Silica Reaction. Part 2 : Experiment ». In : *Cement and Concrete Research* 23.1 (jan. 1993), p. 93-103. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(93)90139-Z (cf. p. 15).
- [51] R. DRON, F. BRIVOT et T. CHAUSSADENT. « Mechanism of the Alkali-Silica Reaction ». In : 10th International Conference on the Chemistry of Cement. Göteborg, 1997 (cf. p. 15).
- [52] R. DRON, F. BRIVOT et T. CHAUSSADENT. « Mécanisme de la réaction alcali-silice ». In : *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. T. 214. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, mar. 1998, p. 61-68 (cf. p. 15).

- [53] E. RIECKE. « Über Das Gleichgewicht Zwischen Einem Festen, Homogen Deformierten Körper Und Einer Flüssigen Phase, Insbesondere Über Die Depression Des Schmelzpunktes Durch Einseitige Spannung ». In : *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 4 (1894), p. 298-304. URL : [https://www.digizeitschriften.de/download/PPN252457811\\_1894/PPN252457811\\_1894\\_\\_log47.pdf](https://www.digizeitschriften.de/download/PPN252457811_1894/PPN252457811_1894__log47.pdf) (cf. p. 15).
- [54] J. BIZZOZERO, C. GOSSELIN et K. L. SCRIVENER. « Expansion Mechanisms in Calcium Aluminate and Sulfoaluminate Systems with Calcium Sulfate ». In : *Cement and Concrete Research* 56 (fév. 2014), p. 190-202. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2013.11.011 (cf. p. 15).
- [55] E. L'HÔPITAL, B. LOTHENBACH, D. KULIK et K. SCRIVENER. « Influence of Calcium to Silica Ratio on Aluminium Uptake in Calcium Silicate Hydrate ». In : *Cement and Concrete Research* 85 (juil. 2016), p. 111-121. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2016.01.014 (cf. p. 15).
- [56] T. JONES. « A New Interpretation of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms in Concrete ». In : *Chemistry and Industry* (1988), p. 40-44 (cf. p. 16, 28).
- [57] M. PREZZI, P. MONTEIRO et G. SPOSITO. « Alkali-Silica Reaction - Part I : Use of the Double-Layer Theory to Explain the Behavior of Reaction-Product Gels ». In : *ACI Materials Journal* 94.1 (1997), p. 10-17. DOI : 10.14359/280 (cf. p. 16).
- [58] F. RODRIGUES, P. MONTEIRO et G. SPOSITO. « The Alkali-Silica Reaction : The Surface Charge Density of Silica and Its Effect on Expansive Pressure ». In : *Cement and Concrete Research* 29.4 (avr. 1999), p. 527-530. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/S0008-8846(98)00220-8 (cf. p. 16).
- [59] R. COUTY. « Réflexions sur la réaction alcali-silice et les problèmes en suspens. Quels sont les résultats de recherche qui peuvent faire l'objet d'un consensus? » In : Journée scientifique AFGC-DRAST sur l'alcali-réaction. Paris, 1999 (cf. p. 17).
- [60] D. BANGHAM et R. RAZOUK. « The Saturation and Immersion Expansions and the Heat of Wetting ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Mathematical and Physical Sciences* 166.927 (1938), p. 572-586. ISSN : 2053-9169. DOI : 10.1098/rspa.1938.0112 (cf. p. 17).
- [61] D. J. C. YATES. « A Note on Some Proposed Equations of State for the Expansion of Rigid Porous Solids on the Adsorption of Gases and Vapours ». In : *Proceedings of the Physical Society. Section B* 65.1 (1952), p. 80-81. DOI : 10.1088/0370-1301/65/1/112 (cf. p. 17).
- [62] D. YATES. « The Expansion of Porous Glass on the Adsorption of Non-Polar Gases ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Section A* 224.1159 (1954), p. 526-544. ISSN : 2053-9169. DOI : 10.1098/rspa.1954.0177 (cf. p. 17).
- [63] T. A. MICHALSKE et S. W. FREIMAN. « A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 66.4 (avr. 1983), p. 284-288. ISSN : 0002-7820, 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1983.tb15715.x (cf. p. 17).
- [64] D. BULTEEL, E. GARCIA-DIAZ, J. DURR, L. KHOUCHEF, C. VERNET et J. M. SIWAK. « Étude d'un Granulat Alcali-Réactif Par Diffraction Des Rayons X ». In : *Le Journal de Physique IV* 10 (PR10 sept. 2000), Pr10-513-Pr10-520. ISSN : 1155-4339. DOI : 10.1051/jp4:20001055 (cf. p. 17, 178, 179, 268).

- [65] V. ADROVER. « Contribution à l'étude de l'attaque de minéraux et de roches par des solutions hyperalcalines ». Thèse de doctorat. Paris : École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995. 250 p. (cf. p. 19).
- [66] A. LE ROUX. « Méthodes pétrographiques d'étude de l'alcali-réaction ». In : *Bulletin of the International Association of Engineering Geology* 44.1 (oct. 1991), p. 47-54. ISSN : 1435-9529, 1435-9537. DOI : 10.1007/BF02602709 (cf. p. 19).
- [67] T. JONES. « Mechanism of Reaction Involving Chert and Flint Aggregate ». In : 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Kyoto, 1989, p. 135-140 (cf. p. 20).
- [68] J. MASO, C. CARDE et N. CHEURFA. « Influence Des Surfaces d'échange Internes et Externes Des Granulats Sur Le Développement de l'alcali-Réaction ». In : Séminaire AFREM/MRT : Prévention Des Désordres Liés Aux Phénomènes d'alcali-Réaction. ESPCI, Paris, 1992 (cf. p. 20).
- [69] A. SUWITO, W. JIN, Y. XI et C. MEYER. « A Mathematical Model for the Pessimum Size Effect of ASR in Concrete ». In : *Concrete Science and Engineering* 4 (2002) (cf. p. 20).
- [70] S. POYET, A. SELLIER, B. CAPRA, G. FORAY, J.-M. TORRENTI, H. COGNON et E. BOURDAROT. « Chemical Modelling of Alkali Silica Reaction : Influence of the Reactive Aggregate Size Distribution ». In : *Materials and Structures* 40.2 (29 jan. 2007), p. 229-239. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. DOI : 10.1617/s11527-006-9139-3 (cf. p. 20).
- [71] M. CYR, P. RIVARD et F. LABRECQUE. « Reduction of ASR-Expansion Using Powders Ground from Various Sources of Reactive Aggregates ». In : *Cement and Concrete Composites* 31.7 (2009), p. 438-446. ISSN : 09589465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2009.04.013 (cf. p. 20).
- [72] AFNOR. *FD P18-542 - Granulats - Critères de Qualification Des Granulats Naturels Pour Béton Hydraulique Vis-à-Vis de l'alcali-Réaction*. Afnor, nov. 2017 (cf. p. 20, 58).
- [73] AFNOR. *NF P18-594 - Granulats - Méthodes d'essai de Réactivité Aux Alcalis*. Afnor, juil. 2015 (cf. p. 21, 24, 58, 64, 65, 178).
- [74] AFNOR. *FD P18-464 - Béton - Dispositions Pour Prévenir Les Phénomènes d'alcali-Réaction*. Afnor, avr. 2014 (cf. p. 21, 23).
- [75] B. GODART et A. LE ROUX. « Alcali-Réaction Dans Les Structures En Béton - Mécanisme, Pathologie et Prévention ». In : *Techniques de l'ingénieur c2252* (10 mai 2008). URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/pathologie-generale-pathologie-du-beton-42240210/alcali-reaction-dans-les-structures-en-beton-c2252/> (cf. p. 21).
- [76] H. MARAGHECHI, F. RAJABIPOUR, C. PANTANO et D. BURGOS. « Effect of Calcium on Dissolution and Precipitation Reactions of Amorphous Silica at High Alkalinity ». In : *Cement and Concrete Research* 87 (sept. 2016), p. 1-13. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2016.05.004 (cf. p. 21).
- [77] J. DUCHESNE et E. REARDON. « Measurement and Prediction of Portlandite Solubility in Alkali Solutions ». In : *Cement and Concrete Research* 25.5 (juil. 1995), p. 1043-1053. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(95)00099-X (cf. p. 21, 22).

- [78] N. ARABI, R. JAUBERTHIE, N. CHELGHOUIM et L. MOLEZ. « Formation of C-S-H in Calcium Hydroxide–Blast Furnace Slag–Quartz–Water System in Autoclaving Conditions ». In : *Advances in Cement Research* 27.3 (mar. 2015), p. 153-162. ISSN : 0951-7197, 1751-7605. DOI : 10.1680/adcr.13.00069 (cf. p. 23).
- [79] T. STANTON. « Expansion of Concrete through Reaction between Cement and Aggregate ». In : *American Society of Civil Engineers Transactions* (1941), p. 54-126 (cf. p. 23).
- [80] B. MICHEL, C. GNAGNE, J. THIEBAUT, C. WACKENHEIM et B. MAURIN. « Flint Reactivity ». In : 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Quebec, 2000, p. 71-80 (cf. p. 24).
- [81] D. W. HOBBS. *Alkali-Silica Reaction in Concrete*. Thomas Telford Publishing, jan. 1988. ISBN : 978-0-7277-4567-5. DOI : 10.1680/ar.ic.13179 (cf. p. 24, 25).
- [82] G. BARISONE et G. RESTIVO. « Alkali-Silica Reactivity of Some Italian Opal and Flints Tested Using a Modified Mortar Bar Test ». In : 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Quebec, 2000, p. 239-245 (cf. p. 26).
- [83] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM C1293-18a - Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction*. West Conshohocken : ASTM International, 2018. DOI : 10.1520/C1293-18A (cf. p. 26, 61).
- [84] A. CARLES-GIBERGUES et H. HORNAIN. *La durabilité des bétons - Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*. Réd. par J.-P. OLLIVIER et A. VICHOT. Paris : Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 2008. 587-611. ISBN : 978-2-85978-434-8 (cf. p. 26).
- [85] P. NIETO. « Étude Par RMN de Gels et de Précipités Formés Par Interaction d'une Solution Alcaline de Silice et de Composés Calciques ». Thèse de doctorat. Paris : Université Paris VI, 1995. 167 p. URL : <http://www.theses.fr/1995PA066176> (cf. p. 26).
- [86] L. DENT-GLASSER et N. KATAOKA. « A Reply to J. Bensted's Discussion of "the Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction" ». In : *Cement and Concrete Research* 11.5-6 (sept. 1981), p. 809-810. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(81)90046-6 (cf. p. 26).
- [87] L. DENT-GLASSER et N. KATAOKA. « On the Role of Calcium in the Alkali-Aggregate Reaction ». In : *Cement and Concrete Research* 12.3 (mai 1982), p. 321-331. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(82)90080-1 (cf. p. 26).
- [88] Z. WEN. « Formation et Caractérisation de Sols Alcalins de Silice. Conditions de Leur Transformation En Gel Au Contact de Sels et d'hydroxydes, Notamment de Ceux Qui Sont Présents Dans Le Béton. Étude Particulière Du Rôle de La Portlandite ». Thèse de doctorat. Dijon : Université de Bourgogne, 1989. 1 vol. (71 p.) URL : <http://www.theses.fr/1989DIJOS037> (cf. p. 26, 27).
- [89] C. LARIVE. « Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques ». Thèse de doctorat. Paris : École Nationale des Ponts et Chaussées, 1997. 327 p. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00520676> (cf. p. 27, 28).

- [90] M.-A. BÉRUBÉ, D. CHOUINARD, M. PIGEON, J. FRENETTE, M. RIVEST et D. VÉZINA. « Effectiveness of Sealers in Counteracting Alkali-Silica Reaction in Highway Median Barriers Exposed to Wetting and Drying, Freezing and Thawing, and Deicing Salt ». In : *Canadian Journal of Civil Engineering* 29.2 (avr. 2002), p. 329-337. ISSN : 0315-1468, 1208-6029. DOI : 10.1139/102-010 (cf. p. 27).
- [91] G. GUÖMUNDSSON et H. ÁSGEIRSSON. « Some Investigation of Alkali Aggregate Reaction ». In : *Cement and Concrete Research* 5.3 (mai 1975), p. 211-219. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(75)90002-2 (cf. p. 28).
- [92] J. BROTSCHI et P. MEHTA. « Test Methods for Determining Potential Alkali-Silica Reactivity in Cements ». In : *Cement and Concrete Research* 8.2 (mar. 1978), p. 191-199. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(78)90008-X (cf. p. 28).
- [93] S. DEHAUDT. « Étude de La Dégradation d'un Béton Soumis à La Réaction Alcali-Granulat ». Thèse de doctorat. Lille : Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002. 215 p. URL : <http://www.theses.fr/2002LIL10090> (cf. p. 28).
- [94] X. HOU, R. KIRKPATRICK, L. STRUBLE et P. M. MONTEIRO. « Structural Investigations of Alkali Silicate Gels ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 88.4 (avr. 2005), p. 943-949. ISSN : 0002-7820, 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1551-2916.2005.00145.x (cf. p. 29, 32-34, 38, 39, 128, 146, 148).
- [95] R. DÄHN, A. ARAKCHEEVA, P. SCHAUB, P. PATTISON, G. CHAPUIS, D. GROLIMUND, E. WIELAND et A. LEEMANN. « Application of Micro X-Ray Diffraction to Investigate the Reaction Products Formed by the Alkali-Silica Reaction in Concrete Structures ». In : *Cement and Concrete Research* 79 (jan. 2016), p. 49-56. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2015.07.012 (cf. p. 29, 34).
- [96] K. KURTIS, P. MONTEIRO, J. BROWN et W. MEYER-ILSE. « Imaging of ASR Gel by Soft X-Ray Microscopy ». In : *Cement and Concrete Research* 28.3 (mar. 1998), p. 411-421. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/S0008-8846(97)00274-3 (cf. p. 29, 30, 32).
- [97] C. TAMBELLI, J. SCHNEIDER, N. HASPARYK et P. MONTEIRO. « Study of the Structure of Alkali-Silica Reaction Gel by High-Resolution NMR Spectroscopy ». In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 352.32-35 (sept. 2006), p. 3429-3436. ISSN : 00223093. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.112 (cf. p. 29, 32, 38, 41).
- [98] W. COLE et C. LANCUCKI. « Products Formed in an Aged Concrete the Occurrence of Okenite ». In : *Cement and Concrete Research* 13.5 (sept. 1983), p. 611-618. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(83)90049-2 (cf. p. 29).
- [99] A. LEEMANN, T. KATAYAMA, I. FERNANDES et M. A. T. M. BROEKMANS. « Types of Alkali-Aggregate Reactions and the Products Formed ». In : *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials* 169.3 (juin 2016), p. 128-135. ISSN : 1747-650X, 1747-6518. DOI : 10.1680/jcoma.15.00059 (cf. p. 30, 40).
- [100] A. LEEMANN et C. MERZ. « An Attempt to Validate the Ultra-Accelerated Microbar and the Concrete Performance Test with the Degree of AAR-Induced Damage Observed in Concrete Structures ». In : *Cement and Concrete Research* 49 (juil. 2013), p. 29-37. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2013.03.014 (cf. p. 30).

- [101] J. LINDGÅRD, P. J. NIXON, I. BORCHERS, B. SCHOUENBORG, B. J. WIGUM, M. HAUGEN et U. ÅKESSON. « The EU “PARTNER” Project — European Standard Tests to Prevent Alkali Reactions in Aggregates : Final Results and Recommendations ». In : *Cement and Concrete Research* 40.4 (avr. 2010), p. 611-635. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2009.09.004 (cf. p. 30).
- [102] A. LEEHMANN. « Raman Microscopy of Alkali-Silica Reaction (ASR) Products Formed in Concrete ». In : *Cement and Concrete Research* 102 (déc. 2017), p. 41-47. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2017.08.014 (cf. p. 30, 34, 35, 39-41).
- [103] P. JUHÁS, T. DAVIS, C. L. FARROW et S. J. L. BILLINGE. « PDFgetX3 : A Rapid and Highly Automatable Program for Processing Powder Diffraction Data into Total Scattering Pair Distribution Functions ». In : *Journal of Applied Crystallography* 46.2 (1<sup>er</sup> avr. 2013), p. 560-566. ISSN : 0021-8898. DOI : 10.1107/S0021889813005190 (cf. p. 31, 148).
- [104] A. GUINIER et G. FOURNET. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. Structure of Matter Series. John Wiley & Sons, 1955. 268 p. URL : [http://stoa.usp.br/fluidoscomplexosic/files/2415/20510/Guinier,+Fournet,+Small+Angle+Scattering+of+X-Rays+\(1955\).pdf](http://stoa.usp.br/fluidoscomplexosic/files/2415/20510/Guinier,+Fournet,+Small+Angle+Scattering+of+X-Rays+(1955).pdf) (cf. p. 31).
- [105] B. E. WARREN, H. KRUTTER et O. MORNINGSTAR. « Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Vitreous SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 19.1-12 (jan. 1936), p. 202-206. ISSN : 0002-7820, 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1936.tb19822.x (cf. p. 31).
- [106] A. WRIGHT. « Longer Range Order in Single Component Network Glasses? » In : *European Journal of Glass Science and Technology, Part B* 49.3 (1<sup>er</sup> juin 2008), p. 103-117 (cf. p. 31).
- [107] C. BENMORE et P. MONTEIRO. « The Structure of Alkali Silicate Gel by Total Scattering Methods ». In : *Cement and Concrete Research* 40.6 (juin 2010), p. 892-897. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2010.02.006 (cf. p. 31-33, 149).
- [108] C. MERAL, C. BENMORE et P. J. MONTEIRO. « The Study of Disorder and Nanocrystallinity in C-S-H, Supplementary Cementitious Materials and Geopolymers Using Pair Distribution Function Analysis ». In : *Cement and Concrete Research* 41.7 (juil. 2011), p. 696-710. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2011.03.027 (cf. p. 32, 33).
- [109] Ç. MERAL. « The Study of Disorder in Amorphous Silica, Alkali-Silica Reaction Gel and Fly Ash ». Thèse de doctorat. Berkeley : University of California, 2012. URL : [http://digitalassets.lib.berkeley.edu/etd/ucb/text/Meral\\_berkeley\\_0028E\\_12994.pdf](http://digitalassets.lib.berkeley.edu/etd/ucb/text/Meral_berkeley_0028E_12994.pdf) (cf. p. 32, 33, 41).
- [110] A. E. MORANDEAU et C. E. WHITE. « In Situ X-Ray Pair Distribution Function Analysis of Accelerated Carbonation of a Synthetic Calcium-Silicate-Hydrate Gel ». In : *Journal of Materials Chemistry A* 3.16 (2015), p. 8597-8605. ISSN : 2050-7488, 2050-7496. DOI : 10.1039/C5TA00348B (cf. p. 32, 33, 149).
- [111] S. GUO, Q. DAI et R. SI. « Effect of Calcium and Lithium on Alkali-Silica Reaction Kinetics and Phase Development ». In : *Cement and Concrete Research* 115 (jan. 2019), p. 220-229. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2018.10.007 (cf. p. 32).

- [112] R. J. KIRKPATRICK, A. G. KALINICHEV, X. HOU et L. STRUBLE. « Experimental and Molecular Dynamics Modeling Studies of Interlayer Swelling : Water Incorporation in Kanemite and ASR Gel ». In : *Materials and Structures* 38.4 (mai 2005), p. 449-458. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. DOI : 10.1007/BF02482141 (cf. p. 33).
- [113] R. D. SHANNON et C. T. PREWITT. « Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides ». In : *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 25.5 (1<sup>er</sup> mai 1969), p. 925-946. ISSN : 0567-7408. DOI : 10.1107/S0567740869003220 (cf. p. 32).
- [114] R. D. SHANNON. « Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides ». In : *Acta Crystallographica Section A* 32.5 (1<sup>er</sup> sept. 1976), p. 751-767. ISSN : 0567-7394. DOI : 10.1107/S0567739476001551 (cf. p. 32, 149).
- [115] L. G. ENGELHARDT, D. ZEIGAN, H. JANCKE, W. WIEKER et D. HOEBBEL. « <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie an Silicatlösungen. II. Zur Abhängigkeit der Struktur der Silicatanionen in wäßrigen Natriumsilicatlösungen vom Na : Si-Verhältnis ». In : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 418.1 (nov. 1975), p. 17-28. ISSN : 0044-2313, 1521-3749. DOI : 10.1002/zaac.19754180103 (cf. p. 36, 195).
- [116] R. K. HARRIS et C. T. G. KNIGHT. « Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Aqueous Silicate Solutions. Part 5. - First-Order Patterns in Potassium Silicate Solutions Enriched with Silicon-29 ». In : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 79.10 (1983), p. 1525-1538. ISSN : 0300-9238. DOI : 10.1039/F29837901525 (cf. p. 36).
- [117] C. T. KNIGHT, R. T. SYVITSKI et S. D. KINRADE. « Aqueous Silicate Chemistry in Zeolite Synthesis ». In : *Studies in Surface Science and Catalysis*. T. 97. Elsevier, 1995, p. 483-488. ISBN : 978-0-444-82130-0. DOI : 10.1016/S0167-2991(06)81927-0 (cf. p. 36).
- [118] C. T. KNIGHT et S. D. KINRADE. « A Primer on the Aqueous Chemistry of Silicon ». In : *Studies in Plant Science*. T. 8. Elsevier, 2001, p. 57-84. ISBN : 978-0-444-50262-9. DOI : 10.1016/S0928-3420(01)80008-2 (cf. p. 36, 37).
- [119] C. T. G. KNIGHT, R. J. BALEC et S. D. KINRADE. « Aqueous Alkali-Metal Silicate Anions Containing Fully Condensed Four-Coordinate Sites ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 51.39 (24 sept. 2012), p. 9900-9903. ISSN : 14337851. DOI : 10.1002/anie.201205606 (cf. p. 36).
- [120] G. ENGELHARDT. « Multinuclear Solid-State NMR in Silicate and Zeolite Chemistry ». In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 8.9 (oct. 1989), p. 343-347. ISSN : 01659936. DOI : 10.1016/0165-9936(89)87043-8 (cf. p. 37).
- [121] R. K. ILER. *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*. Cornell University Press. Ithaca, New-York, juil. 1955. 324 p. URL : <http://journals.lww.com/00010694-195507000-00014> (cf. p. 36, 180).
- [122] S. D. KINRADE et D. L. POLE. « Effect of Alkali-Metal Cations on the Chemistry of Aqueous Silicate Solutions ». In : *Inorganic Chemistry* 31.22 (oct. 1992), p. 4558-4563. ISSN : 0020-1669, 1520-510X. DOI : 10.1021/ic00048a023 (cf. p. 37).
- [123] L. VIDAL, E. JOUSSEIN, M. COLAS, J. CORNETTE, J. SANZ, I. SOBRADOS, J.-L. GELET, J. ABSI et S. ROSSIGNOL. « Controlling the Reactivity of Silicate Solutions : A FTIR, Raman and NMR Study ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 503 (août 2016), p. 101-109. ISSN : 09277757. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2016.05.039 (cf. p. 37).

- [124] V. MORAVETSKI, J.-R. HILL, U. EICHLER, A. K. CHEETHAM et J. SAUER. «  $^{29}\text{Si}$  NMR Chemical Shifts of Silicate Species : Ab Initio Study of Environment and Structure Effects ». In : *Journal of the American Chemical Society* 118.51 (jan. 1996), p. 13015-13020. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja962506g (cf. p. 37).
- [125] C. BALACHANDRAN, J. MUÑOZ et T. ARNOLD. « Characterization of Alkali Silica Reaction Gels Using Raman Spectroscopy ». In : *Cement and Concrete Research* 92 (fév. 2017), p. 66-74. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2016.11.018 (cf. p. 39, 40, 151).
- [126] P. PRINGSHEIM et B. ROSEN. « Über den Ramaneffekt ». In : *Zeitschrift für Physik* 50.11-12 (nov. 1928), p. 741-755. ISSN : 1434-6001, 1434-601X. DOI : 10.1007/BF01339409 (cf. p. 39).
- [127] P. McMILLAN. « Structural Studies of Silicate Glasses and Melts - Applications and Limitations of Raman Spectroscopy ». In : *American Mineralogist* 69 (juil. 1984), p. 622-644 (cf. p. 39).
- [128] P. McMILLAN et B. PIRIOU. « Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure : a review ». In : *Bulletin de Minéralogie* 106.1 (1983), p. 57-75. ISSN : 0180-9210. DOI : 10.3406/bulmi.1983.7668 (cf. p. 39).
- [129] A. BUZATU et N. BUZGAR. « The Raman Study of Single-Chain Silicates ». In : *Analele științifice ale universității "al. i. cuza" iași geologie*. LVI.1 (jan. 2010), p. 107-125. URL : [https://www.researchgate.net/publication/228812383\\_the\\_raman\\_study\\_of\\_single-chain\\_silicates](https://www.researchgate.net/publication/228812383_the_raman_study_of_single-chain_silicates) (cf. p. 39, 40).
- [130] A. GHOLIZADEH-VAYGHAN, F. RAJABIPOUR et J. L. ROSENBERGER. « Composition–Rheology Relationships in Alkali–Silica Reaction Gels and the Impact on the Gel’s Deleterious Behavior ». In : *Cement and Concrete Research* 83 (mai 2016), p. 45-56. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2016.01.011 (cf. p. 41).
- [131] A. GHOLIZADEH-VAYGHAN et F. RAJABIPOUR. « Quantifying the Swelling Properties of Alkali-Silica Reaction (ASR) Gels as a Function of Their Composition ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 100.8 (août 2017), p. 3801-3818. ISSN : 00027820. DOI : 10.1111/jace.14893 (cf. p. 41, 42).
- [132] A. GHOLIZADEH-VAYGHAN et F. RAJABIPOUR. « The Influence of Alkali–Silica Reaction (ASR) Gel Composition on Its Hydrophilic Properties and Free Swelling in Contact with Water Vapor ». In : *Cement and Concrete Research* 94 (avr. 2017), p. 49-58. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2017.01.006 (cf. p. 41, 42, 48, 128, 136).
- [133] A. GHOLIZADEH-VAYGHAN, F. RAJABIPOUR, M. KHAGHANI et M. HILLMAN. « Characterization of Viscoelastic Behavior of Synthetic Alkali–Silica Reaction Gels ». In : *Cement and Concrete Composites* 104 (nov. 2019), p. 103359. ISSN : 09589465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2019.103359 (cf. p. 41, 42).
- [134] W. BLASDALE et C. SLANSKY. « The Solubility Curves of Boric Acid and the Borates of Sodium ». In : *Journal of the American Chemical Society* 61.4 (avr. 1939), p. 917-920. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja01873a043 (cf. p. 44).
- [135] A. SEIDELL et W. F. LINKE. *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds; a Compilation of Quantitative Solubility Data from the Periodical Literature*. New York : Van Nostrand, 1940. URL : <http://catalog.hathitrust.org/Record/001486994> (cf. p. 44).
- [136] LABORELEC. *Problem with Conditioned Waste Drums - Determination of Root Cause*. LBE03316083 - 0.6. Belgium, 8 nov. 2013, p. 109 (cf. p. 44, 47-49).

- [137] M. WOODS et S. COLLINS. « Half-Life Data—a Critical Review of TECDOC-619 Update ». In : *Applied Radiation and Isotopes* 60.2-4 (fév. 2004), p. 257-262. ISSN : 09698043. DOI : 10.1016/j.apradiso.2003.11.026 (cf. p. 45).
- [138] LABORELEC. *Problem with Conditioned Waste Drums - Determination of Scope*. LBE03315679 - 0.4. Belgium, 30 jan. 2014, p. 61 (cf. p. 45).
- [139] AFNOR. *NF EN 197-1 - Ciment - Partie 1 : Composition, Spécifications et Critères de Conformité Des Ciments Courants*. Afnor, avr. 2012 (cf. p. 45, 53).
- [140] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM C150-19a- Standard Specification for Portland Cement*. West Conshohocken : ASTM International, jan. 2019. DOI : 10.1520/C0227-10 (cf. p. 45, 53).
- [141] LABORELEC. *PKD Doel : Metallurgical Examination of Conditioned Waste Drums*. LBE03314265 - 0.5. Belgium, 7 nov. 2013, p. 29 (cf. p. 48).
- [142] LERM. *Caractérisation du risque de réaction alcali-silice dans neuf formulations de béton*. 17.39953.001.01.A. Arles, 15 jan. 2017, p. 21 (cf. p. 52).
- [143] AFNOR. *NF EN 196-2 - Méthodes d'essais Des Ciments - Partie 2 : Analyse Chimique Des Ciments*. Afnor, 7 sept. 2013 (cf. p. 53).
- [144] G. LE SAOÛT, V. KOCABA et K. SCRIVENER. « Application of the Rietveld Method to the Analysis of Anhydrous Cement ». In : *Cement and Concrete Research* 41.2 (fév. 2011), p. 133-148. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2010.10.003 (cf. p. 54).
- [145] AFNOR. *NF EN 933-1 - Essais Pour Déterminer Les Caractéristiques Géométriques Des Granulats - Partie 1 : Détermination de La Granularité - Analyse Granulométrique Par Tamisage*. Afnor, 1<sup>er</sup> mai 2012 (cf. p. 54).
- [146] AFNOR. *NF EN 1097-6 (P18-650-6) - Essais Pour Déterminer Les Caractéristiques Mécaniques et Physiques Des Granulats - Partie 6 : Détermination de La Masse Volumique Réelle et Du Coefficient d'absorption d'eau*. Afnor, jan. 2014 (cf. p. 55).
- [147] J. W. ANTHONY, R. A. BIDEAUX, K. W. BLADH et M. C. NICHOLS. *Handbook of Mineralogy*. T. 2. 5 t. Chantilly, VA 20151-1110 : Mineralogical Society of America. URL : <http://www.handbookofmineralogy.org/> (cf. p. 58, 199).
- [148] L. DOUILLARD et J. P. DURAUD. « Amorphization of 03b1-Quartz under Irradiation ». In : *Journal de Physique III* 6.12 (déc. 1996), p. 1677-1687. ISSN : 1155-4320, 1286-4897. DOI : 10.1051/jp3:1996206 (cf. p. 60).
- [149] I. PIGNATELLI, A. KUMAR, K. G. FIELD, B. WANG, Y. YU, Y. LE PAPE, M. BAUCHY et G. SANT. « Direct Experimental Evidence for Differing Reactivity Alterations of Minerals Following Irradiation : The Case of Calcite and Quartz ». In : *Scientific Reports* 6.1 (avr. 2016), p. 20155. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/srep20155 (cf. p. 60).
- [150] T. M. ROSSEEL, I. MARUYAMA, Y. LE PAPE, O. KONTANI, A. B. GIORLA, I. REMEC, J. J. WALL, M. SIRCAR, C. ANDRADE et M. ORDONEZ. « Review of the Current State of Knowledge on the Effects of Radiation on Concrete ». In : *Journal of Advanced Concrete Technology* 14.7 (2016), p. 368-383. ISSN : 1346-8014, 1347-3913. DOI : 10.3151/jact.14.368 (cf. p. 60).
- [151] D. JÓŹWIAK-NIEDŹWIEDZKA, M. GLINICKI, K. GIBAS et T. BARAN. « Alkali-Silica Reactivity of High Density Aggregates for Radiation Shielding Concrete ». In : *Materials* 11.11 (15 nov. 2018), p. 2284. ISSN : 1996-1944. DOI : 10.3390/ma11112284 (cf. p. 60).

- [152] T. ICHIKAWA et T. KIMURA. « Effect of Nuclear Radiation on Alkali-Silica Reaction of Concrete ». In : *Journal of Nuclear Science and Technology* 44.10 (oct. 2007), p. 1281-1284. ISSN : 0022-3131, 1881-1248. DOI : 10.1080/18811248.2007.9711372 (cf. p. 60).
- [153] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM C1260-14 - Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)*. West Conshohocken : ASTM International, 2014. DOI : 10.1520/C1260-14 (cf. p. 61).
- [154] AFNOR. *NF P18-459 - Béton - Essai Pour Béton Durci - Essai de Porosité et de Masse Volumique*. Afnor, mar. 2010 (cf. p. 65).
- [155] AFNOR. *NF EN 12504-4 - Essais Pour Béton Dans Les Structures - Partie 4 : Détermination de La Vitesse de Propagation Du Son*. Afnor, mai 2005 (cf. p. 66).
- [156] AFNOR. *NF P18-414 - Essai Des Bétons - Essais Non Destructifs - Mesure de La Fréquence de Résonance Fondamentale*. Afnor, déc. 2017 (cf. p. 66).
- [157] AFNOR. *NF EN 12390-3 - Essais Pour Béton Durci - Partie 3 : Résistance à La Compression Des Éprouvettes*. Afnor, juin 2019 (cf. p. 66).
- [158] AFNOR. *NF EN 12390-5 - Essais Pour Béton Durci - Partie 5 : Résistance à La Flexion Des Éprouvettes*. Afnor, juin 2019 (cf. p. 66).
- [159] S.-Y. HONG et F. GLASSER. « Alkali Binding in Cement Pastes ». In : *Cement and Concrete Research* 29.12 (déc. 1999), p. 1893-1903. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/S0008-8846(99)00187-8 (cf. p. 73).
- [160] T. CHAPPEX et K. SCRIVENER. « Alkali Fixation of C-S-H in Blended Cement Pastes and Its Relation to Alkali Silica Reaction ». In : *Cement and Concrete Research* 42.8 (août 2012), p. 1049-1054. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2012.03.010 (cf. p. 73).
- [161] G. LI, P. LE BESCOP et M. MORANVILLE. « Expansion Mechanism Associated with the Secondary Formation of the U Phase in Cement-Based Systems Containing High Amounts of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ». In : *Cement and Concrete Research* 26.2 (fév. 1996), p. 195-201. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(95)00199-9 (cf. p. 73).
- [162] P. BENARD. « Étude de l'action Des Phosphates Présents Dans l'eau de Gâchage Sur l'hydratation d'un Ciment Portland ». Thèse de doctorat. Université de Bourgogne, 2005. URL : <http://infoscience.epfl.ch/record/203121> (cf. p. 111).
- [163] K. O. KJELLEN, R. J. DETWILER et O. E. GJØRV. « Development of Microstructures in Plain Cement Pastes Hydrated at Different Temperatures ». In : *Cement and Concrete Research* 21 (jan. 1991), p. 179-189. DOI : 10.1016/0008-8846(91)90044-I (cf. p. 119).
- [164] LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSÉES. *Guide Technique - Recommandations Pour La Prévention Des Désordres Dus à La Réaction Sulfatique Interne*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, août 2007 (cf. p. 119).
- [165] Q. SUN, J. LI et J. WANG. « Effect of Borate Concentration on Solidification of Radioactive Wastes by Different Cements ». In : *Nuclear Engineering and Design* 241.10 (oct. 2011), p. 4341-4345. ISSN : 00295493. DOI : 10.1016/j.nucengdes.2011.08.040 (cf. p. 119).
- [166] ANDRA. *Épreuve technique 064 - Évaluation de la stabilité mécanique d'un bloc de déchets dont la matrice est un liant hydraulique alcalin (ACO.SP.ASRE.00-064)*. ANDRA, nov. 2000 (cf. p. 121, 122).

- [167] M. DEMARCHE, R. GENS et J. LENSSENS. *Note 98-3172 - ACRIA-DC-MAGAL-HOC-127*. ONDRAF, 2000, p. 1-14 (cf. p. 123).
- [168] T. VANDORNE et E. COPPENS. *Note 2015-1604 - Aanpassingen aan de acceptatiecriteria m.b.t. tot de immobilisatiematrix op basis van cement voor heterogeen en homogeen geconditioneerd afval*. ONDRAF, 2016, p. 1-22 (cf. p. 123).
- [169] A. LEEMANN, Z. SHI, M. WYRZYKOWSKI et F. WINNEFELD. « Moisture stability of crystalline alkali-silica reaction products formed in concrete exposed to natural environment ». In : *Materials & Design* 195 (2020), p. 109066. ISSN : 0264-1275. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109066> (cf. p. 136).
- [170] L. T. ZHURAVLEV. « Structurally Bound Water and Surface Characterization of Amorphous Silica ». In : *Pure and Applied Chemistry* 61.11 (1<sup>er</sup> jan. 1989), p. 1969-1976. ISSN : 1365-3075, 0033-4545. DOI : 10.1351/pac198961111969 (cf. p. 143, 189).
- [171] P. BOIVIN, J. C. BERTHELAY, Y. BLANC, A. COULET et R. CASTANET. « Determination of Temperature and Enthalpy of Melting of Alkali Disilicates by Differential Calorimetric Analysis ». In : *Journal of Materials Science* 28.7 (avr. 1993), p. 1834-1838. ISSN : 0022-2461, 1573-4803. DOI : 10.1007/BF00595754 (cf. p. 148).
- [172] E. KAPELUSZNA, Ł. KOTWICA, A. RÓŻYCKA et Ł. GOŁEK. « Incorporation of Al in C-A-S-H Gels with Various Ca/Si and Al/Si Ratio : Microstructural and Structural Characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM Analysis ». In : *Construction and Building Materials* 155 (nov. 2017), p. 643-653. ISSN : 09500618. DOI : 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091 (cf. p. 148).
- [173] G. RENAUDIN, J. RUSSIAS, F. LEROUX, F. FRIZON et C. CAU-DIT-COUMES. « Structural Characterization of C-S-H and C-A-S-H Samples—Part I : Long-Range Order Investigated by Rietveld Analyses ». In : *Journal of Solid State Chemistry* 182.12 (déc. 2009), p. 3312-3319. ISSN : 00224596. DOI : 10.1016/j.jssc.2009.09.026 (cf. p. 148, 207).
- [174] C. E. WHITE, K. PAGE, N. J. HENSON et J. L. PROVIS. « In Situ Synchrotron X-Ray Pair Distribution Function Analysis of the Early Stages of Gel Formation in Metakaolin-Based Geopolymers ». In : *Applied Clay Science* 73 (mar. 2013), p. 17-25. ISSN : 01691317. DOI : 10.1016/j.clay.2012.09.009 (cf. p. 149).
- [175] J. B. JONES. « Al-O and Si-O Tetrahedral Distances in Aluminosilicate Framework Structures ». In : *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 24.3 (1<sup>er</sup> mar. 1968), p. 355-358. ISSN : 0567-7408. DOI : 10.1107/S0567740868002360 (cf. p. 149).
- [176] G. RENAUDIN, R. SEGNI, D. MENDEL, J.-M. NEDELEC, F. LEROUX et C. TAVIOT-GUEHO. « A Raman Study of the Sulfated Cement Hydrates : Ettringite and Monosulfoaluminate ». In : *Journal of Advanced Concrete Technology* 5.3 (2007), p. 299-312. ISSN : 1346-8014, 1347-3913. DOI : 10.3151/jact.5.299 (cf. p. 152).
- [177] D. MASSIOT, F. FAYON, M. CAPRON, I. KING, S. LE CALVÉ, B. ALONSO, J.-O. DURAND, B. BUJOLI, Z. GAN et G. HOATSON. « Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra : Modelling 1D and 2D Solid-State NMR Spectra ». In : *Magnetic Resonance in Chemistry* 40.1 (jan. 2002), p. 70-76. ISSN : 07491581. DOI : 10.1002/mrc.984 (cf. p. 153).

- [178] C. CHANDRAN, S. RADHAKRISHNAN et E. BREYNAERT. *Alkali-silica reaction in concrete encapsulated waste disposal forms*. 4500047132. Heverlee : Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse – Karakterisatie en Applicatie Team (COK-KAT), oct. 2019, p. 6 (cf. p. 157).
- [179] M. MOUAZEN, A. POULESQUEN, F. BART, J. MASSON, M. CHARLOT et B. VERGNES. « Rheological, structural and chemical evolution of bitumen under gamma irradiation ». In : *Fuel Processing Technology* 114 (2013), p. 144-153. ISSN : 0378-3820. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.039> (cf. p. 162).
- [180] S. YANNIOTIS, S. SKALTSI et S. KARABURNIOTI. « Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures ». In : *Journal of Food Engineering* 72.4 (2006), p. 372-377. ISSN : 0260-8774. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.017> (cf. p. 162, 165).
- [181] W. P. COX et E. H. MERZ. « Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities ». In : *Journal of Polymer Science* 28.118 (avr. 1958), p. 619-622. ISSN : 00223832, 15426238. DOI : 10.1002/pol.1958.1202811812 (cf. p. 167).
- [182] C. W. MACOSKO, éd. *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*. Advances in Interfacial Engineering Series. New York : VCH, 1994. 550 p. ISBN : 978-0-471-18575-8 (cf. p. 168).
- [183] D. BULTEEL. « Quantification de la réaction alcali-silice : Application à un silex du Nord de la France ». Thèse de doctorat. Lille : Université des Sciences et Technologies de Lille, 23 oct. 2000. 301 p. URL : <http://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/74dcb36b-0b24-4b6f-bd4b-f72a19cdcb95> (cf. p. 178, 180, 183, 190).
- [184] D. BULTEEL, N. RAFAÏ, P. DEGRUGILLIERS et E. GARCIA-DIAZ. « Petrography Study on Altered Flint Aggregate by Alkali-Silica Reaction ». In : *Materials Characterization* 53.2-4 (nov. 2004), p. 141-154. ISSN : 10445803. DOI : 10.1016/j.matchar.2004.08.004 (cf. p. 178, 198, 199).
- [185] J. RICHE. « La réaction alcali-silice : approche cinétique et mécanisme d'expansion étude du système silex-chaux-potasse à 80°C ». Thèse de doctorat. Lille : Université des Sciences et Technologies de Lille, 18 avr. 2003. 214 p. URL : <http://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/62ea63c6-ae9f-4cfb-992d-76883111feec> (cf. p. 178, 180, 183, 187, 191, 198-200, 210, 213).
- [186] Y. MONNIN. « Méthodologie pour décrire le gonflement multi-échelle de calcaires siliceux soumis à la réaction alcali-silice dans le matériau béton ». Thèse de doctorat. Université d'Artois, 14 oct. 2005. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00097676> (cf. p. 178, 180, 183, 200, 213).
- [187] R. K. ILER. *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. New York : Wiley, 1979. 866 p. ISBN : 978-0-471-02404-0 (cf. p. 180).
- [188] T. DEGEN, M. SADKI, E. BRON, U. KÖNIG et G. NÉNERT. « The HighScore Suite ». In : *Powder Diffraction* 29.S2 (déc. 2014), S13-S18. ISSN : 0885-7156, 1945-7413. DOI : 10.1017/S0885715614000840 (cf. p. 192).
- [189] W. A. RACHINGER. « A Correction for the 03911,03912 Doublet in the Measurement of Widths of X-Ray Diffraction Lines ». In : *Journal of Scientific Instruments* 25.7 (juil. 1948), p. 254-255. ISSN : 0950-7671. DOI : 10.1088/0950-7671/25/7/125 (cf. p. 192).

- [190] A. HAMOUDI. « Réaction alcali-silice dans le béton : étude de la dégradation structurale comparée de composés SiO<sub>2</sub> (silice amorphe, quartz, silex) ». Thèse de doctorat. Université de Lille 1, 2009. 219 p. URL : <http://www.theses.fr/2009LIL10113/document> (cf. p. 193, 213).
- [191] L. NICOLEAU et A. NONAT. « A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration ». en. In : *Cement and Concrete Research* 86 (août 2016), p. 1-11. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2016.04.009. (Visité le 07/10/2020) (cf. p. 199).
- [192] H. GRAETSCH. « Structural Characteristics of Opaline and Microcrystalline Silica Minerals ». In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 29 (jan. 1994), p. 209-232 (cf. p. 200).
- [193] J. CHAMPENOIS. « Étude de l'hydratation des ciments sulfo-alumineux par des solutions de borate de sodium : de la spéciation du bore au retard à l'hydratation ». Thèse de doctorat. Montpellier : Université de Montpellier 2, 23 nov. 2012. 295 p. URL : <http://www.biu-montpellier.fr/florabium/jsp/nnt.jsp?nnt=2012MON20252> (cf. p. 207).
- [194] K. FERRAND, G. LEINDERS, N. BLEYEN et E. VALCKE. *Characterisation of ASR gels*. SCK-CEN/31082228 ER-0459. Belgium : Studiecentrum voor Kernenergie - Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire, fév. 2019, p. 63 (cf. p. 250, 251).
- [195] H. JANSSON, D. BERNIN et K. RAMSER. « Silicate Species of Water Glass and Insights for Alkali-Activated Green Cement ». In : *AIP Advances* 5.6 (juin 2015), p. 10. ISSN : 2158-3226. DOI : 10.1063/1.4923371 (cf. p. 262, 263).

## Annexe du chapitre II

### Sommaire du présent chapitre

---

<b>A.1</b>	<b>Reproduction de la réaction alcali-silice – Caractérisation des matières premières</b>	<b>238</b>
<b>A.2</b>	<b>Influence de la température – Caractérisation microstructurale de bétons)</b>	<b>240</b>
A.2.1	Béton BC2 soumis au cycle thermique âgé de 18 mois . . . .	240
A.2.2	Béton BC2 non soumis au cycle thermique âgé de 28 jours .	240
A.2.3	Béton BC2 non soumis au cycle thermique âgé de 18 mois . .	241

---

## A.1 Reproduction de la réaction alcali-silice – Caractérisation des matières premières

Cette section regroupe les différents diffractogrammes à partir desquels ont été réalisés les affinements de Rietveld permettant de quantifier les différentes phases composant le ciment et les granulats employés pour la formulation d'éprouvettes de béton. Les résultats sont donnés dans le corps du manuscrit en section II.1.1 page 53.

Le diffractogramme obtenu en DRX sur le ciment (incluant un étalon interne ZnO) et permettant la quantification des différentes phases par affinement de Rietveld est donné en Figure A.1.

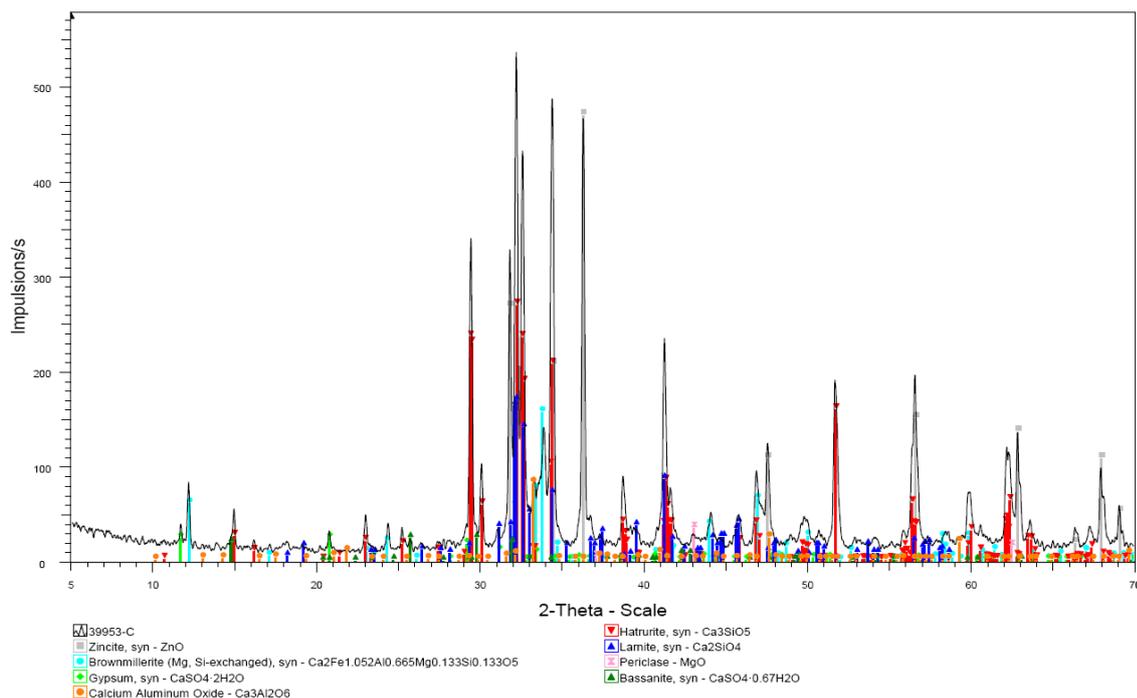


FIGURE A.1 – Diffractogramme du ciment utilisé pour l’affinement de Rietveld

Les diffractogrammes obtenus en DRX sur les granulats siliceux (incluant un étalon interne ZnO) et permettant la quantification des différentes phases par affinement de Rietveld sont donnés en Figures A.2 et A.3.

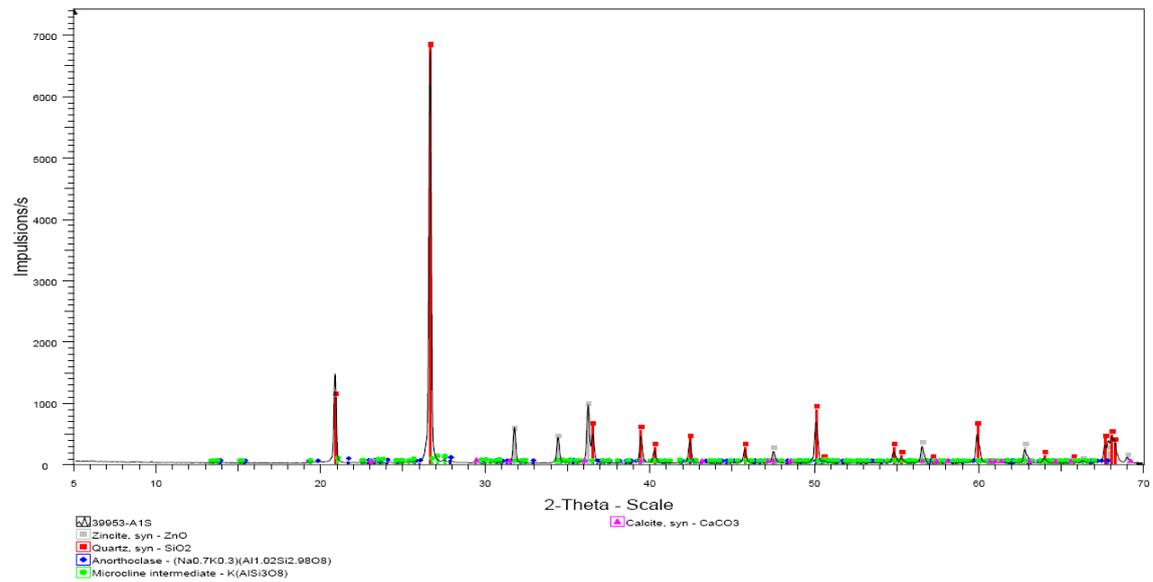


FIGURE A.2 – Diffractogramme du sable utilisé pour l’affinement de Rietveld

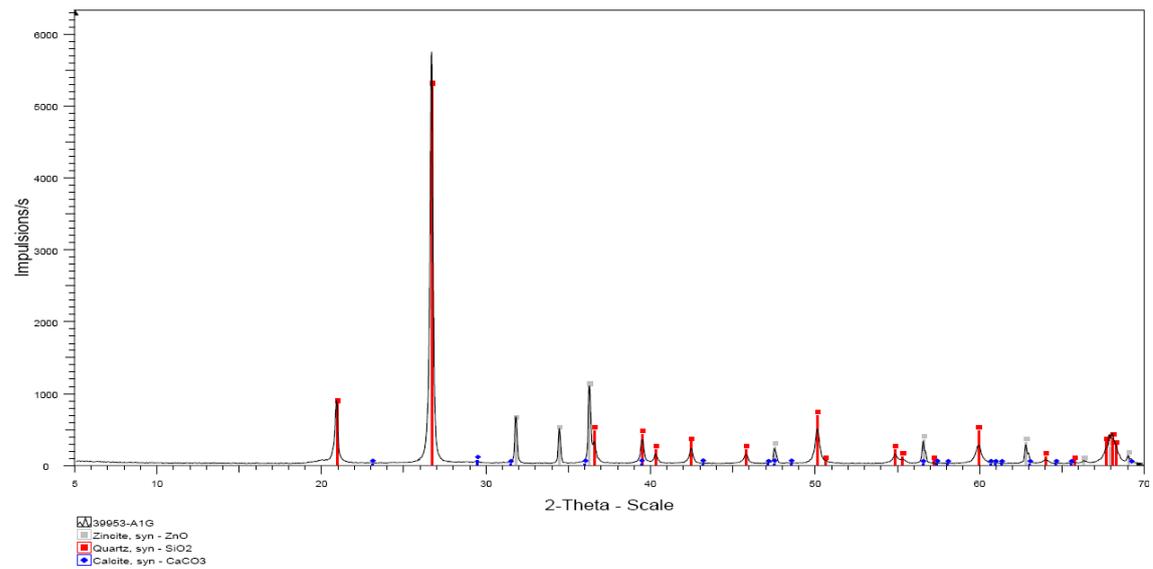


FIGURE A.3 – Diffractogramme du gravillon utilisé pour l’affinement de Rietveld

## A.2 Influence de la température – Caractérisation microstructurale de bétons)

### A.2.1 Béton BC2 soumis au cycle thermique âgé de 18 mois

Cette partie annexe vise à fournir des clichés supplémentaires pour la discussion en partie II.2.3.1 page 77 du corps de ce manuscrit, qui concerne le béton BC2 soumis au cycle thermique après 18 mois de conservation à 20 °C et ~90 %HR.

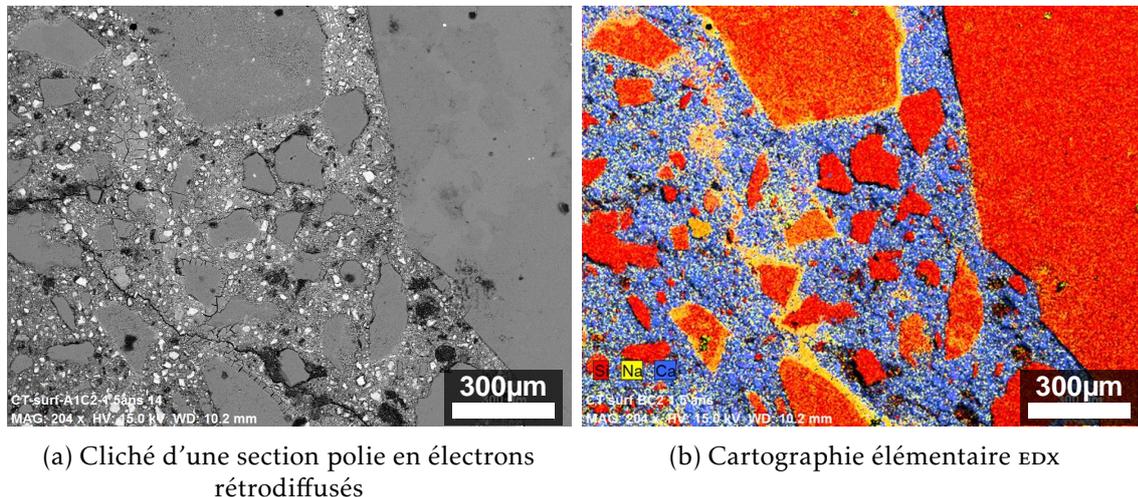


FIGURE A.4 – Clichés MEB avec couplage EDX d'une section polie du béton BC2 soumis au cycle thermique, après 18 mois

### A.2.2 Béton BC2 non soumis au cycle thermique âgé de 28 jours

Cette partie annexe vise à fournir des clichés supplémentaires pour la discussion en partie II.3.3 page 91 du corps de ce manuscrit, qui concerne le béton BC2 non soumis au cycle thermique, après 28 jours de conservation à 38 °C et 100 %HR.

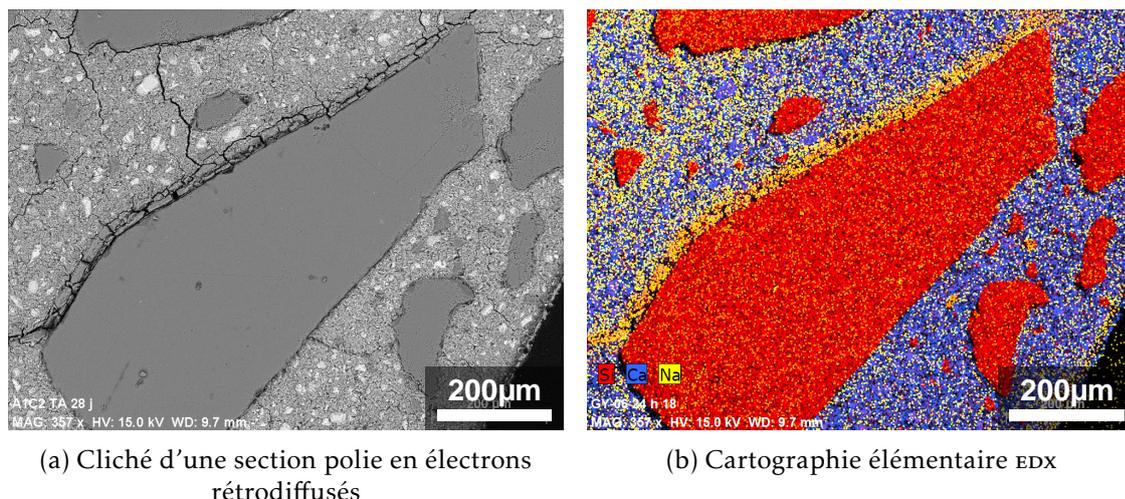


FIGURE A.5 – Clichés MEB avec couplage EDX d'une section polie du béton BC2 non soumis au cycle thermique, après 28 jours

### A.2.3 Béton BC2 non soumis au cycle thermique âgé de 18 mois

Un cliché MEB obtenu sur une section polie de béton BC2 non soumis au cycle thermique et conservé à 20 °C et ~90 %HR pendant 18 mois est donné en Figure A.6. Ce cliché montre que les granulats siliceux présentent des fissures en leur sein et que des fissures sont présentes en leur périphérie.

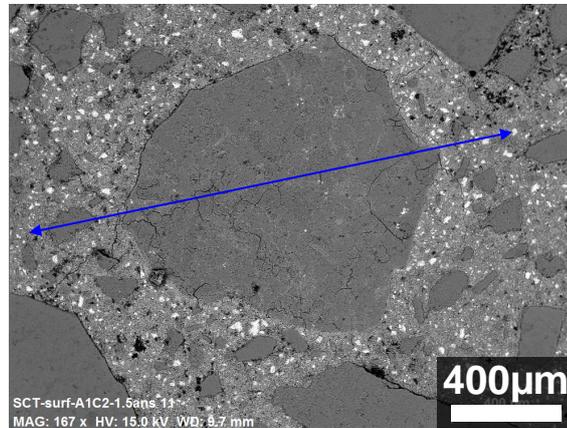


FIGURE A.6 – Cliché MEB du béton BC2 non soumis au cycle thermique âgé de 18 mois

Un profil de composition selon la ligne bleue a été réalisé par analyse EDX, et dont le résultat est donné en Figure A.7.

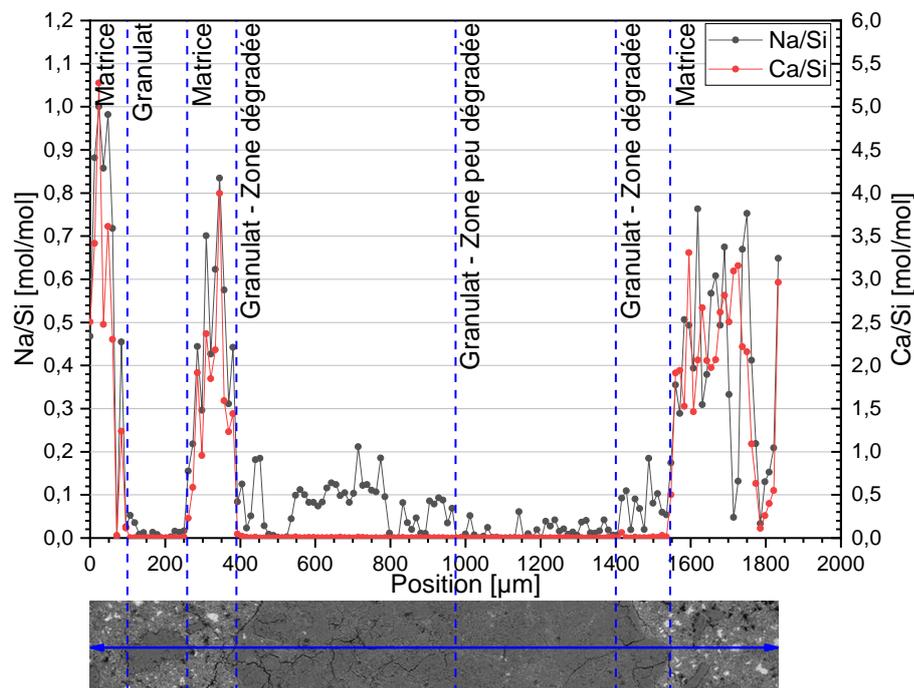


FIGURE A.7 – Profil de composition réalisé par EDX au travers d'un granulat du béton BC2 non soumis au cycle thermique âgé de 18 mois

Ce profil confirme la présence hétérogène des alcalins au sein des granulats, leur présence étant observée dans les zones les plus dégradées des granulats.



# Annexe **B**

## Annexe du chapitre III

### Sommaire du présent chapitre

---

<b>B.1 Vérification de la composition des gels</b>	244
<b>B.2 Mise en évidence de la carbonatation dans le gel complet</b>	245
<b>B.3 Reprise en eau et séchage du gel complet</b>	247
B.3.1 Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau . . . . .	247
B.3.2 Essai en boîte à gants . . . . .	249
<b>B.4 Caractérisations structurales</b>	249
B.4.1 dsc basse température . . . . .	249
B.4.2 Diffraction des rayons X de gels radioactifs . . . . .	250
B.4.3 Fonction de distribution de paires . . . . .	251
B.4.4 Spectroscopie Raman . . . . .	254
B.4.5 Résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup> Si . . . . .	259
<b>B.5 Étude du comportement rhéologique</b>	264
B.5.1 Établissement du protocole de caractérisation . . . . .	264
B.5.2 Influence de la composition . . . . .	264

---

## B.1 Vérification de la composition des gels

Cette section détaille un protocole de dissolution de gels d'alcali-réaction par double dissolution acide-base, discuté dans le corps du manuscrit en section III.1.3 page 132.

Le protocole de dissolution du gel en deux étapes acide-base est le suivant. Une masse d'environ 0,5 g de gel, pesée exactement, est introduite dans un tube à centrifuger de 40 mL. 30 mL d'une solution d'acide nitrique à 5 mol/L préparée à l'aide d'eau ultra-pure sont ajoutés, puis le tube est agité par retournement pendant 24 heures. Le tube est ensuite centrifugé à 4500 rpm pendant 20 minutes.

Le surnageant est récupéré puis 30 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10 mol/L sont ajoutés au culot, constitué d'un solide blanc. Le tube est ensuite de nouveau agité par retournement pendant 24 heures.

La première étape de dissolution acide permet la solubilisation de toutes les espèces, à l'exception du silicium, qui cristallise sous forme d'acide silicique et constitue le culot du tube après centrifugation. La seconde étape de dissolution basique permet la solubilisation du silicium.

Au vu de la composition initiale du gel (Tableau III.6 page 132), la solution résultant de la dissolution acide est donc fortement alcaline, avec des teneurs en sodium 100 à 1000 fois supérieure aux autres espèces (dites « mineures »). Il est donc nécessaire d'analyser cette solution par ICP-AES avec deux taux de dilution :

- un taux de dilution de 1000 pour analyser le sodium ;
- un taux de dilution de 10 pour analyser les espèces mineures (Al, B, Ca, Fe, P, S, Zn). Il reste alors une forte concentration en sodium dans cette solution (environ 209 ppm). Les alcalins engendrant de forts effets de matrice en ICP-AES, le sodium présent dans cette solution doit être pris en compte lors de la préparation de l'étalonnage externe pour la quantification des espèces mineures. Cette matrice est reconstituée en incorporant une solution de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 mol/L dans les différents étalons.

La solution résultant de la dissolution basique est diluée 1000 fois afin de quantifier le silicium. Cependant, la dissolution ayant été effectuée à l'aide de soude concentrée, une matrice en sodium existe toujours après dilution (environ 225 ppm) dont la prise en compte pour l'étalonnage est également indispensable.

L'analyse de ces trois solutions diluées par ICP-AES permet de remonter à la composition des solutions mères, et donc à la composition du gel dissous. La composition de gel estimée grâce à cette méthode est donnée en Tableau B.1 page ci-contre.

Espèce	Formulation [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	Expérimental [mmol/kg <sub>gel</sub> ]	Écart
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	49,0	53 ± 6	+9,1 %
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7,0	6 ± 2	-14,8 %
Al <sup>3+</sup>	22,4	4 ± 2	-82,7 %
Ca <sup>2+</sup>	5,7	8 ± 3	+34,1 %
Fe <sup>3+</sup>	3,3	5 ± 2	+36,3 %
Zn <sup>2+</sup>	32,6	32 ± 3	-3,2 %
B	20,2	20 ± 7	-9,9 %
Na <sup>+</sup>	5958	5571 ± 51	-6,5 %
SiO <sub>2</sub>	5819	8101 ± 55	+39,2 %

TABLEAU B.1 – Compositions basées sur la formulation et sur l'analyse des solutions résultant de la double dissolution acide-base du gel complet

Les résultats montrent que des écarts à la formulation sont présents pour certaines espèces (Al, Ca, Fe et SiO<sub>2</sub>). Les teneurs en calcium et en silicium possédant une influence sur les propriétés des produits d'alcali-réaction, l'écart observé pour ces éléments est problématique pour l'analyse de gels de composition inconnue.

Ce protocole de double dissolution présente également les difficultés de s'opérer en deux étapes, sur une durée de 48 heures et nécessite la préparation de 3 séries d'étalons externes contenant différentes matrices en sodium, rendant cette méthode difficilement nucléarisable.

Un second protocole de dissolution et de vérification de la composition des gels est donc établi, consistant en une dissolution du gel dans l'eau en une unique étape.

## B.2 Mise en évidence de la carbonatation dans le gel complet

Cette section détaille les conditions employées lors de l'analyse par DRX permettant la mise en évidence de la carbonatation d'échantillons de gels synthétiques, discutée dans le corps de ce manuscrit en section III.2.1 page 136.

Après avoir exposé le gel « complet » à une atmosphère humide contenant du CO<sub>2</sub>, la précipitation progressive d'un solide blanc a été observée. Ce solide a été nettoyé, séché, broyé, puis analysé par DRX afin d'identifier la nature des phases le composant et de déterminer si le produit formé est carbonaté.

L'analyse par DRX est menée à l'aide d'un diffractomètre X'pert Pro (Malvern Panalytical) muni d'un générateur de 1800 W (45 kV et 40 mA), utilisant la raie K<sub>α1</sub> d'une anticathode au cuivre (λ=1,54056 Å). L'appareillage est utilisé en réflexion, en position de Bragg-Bentano (θ-2θ). La détection est réalisée avec un détecteur linéaire X'Celerator composé de 128 détecteurs ponctuels alignés. Le diffractogramme est acquis entre 5° et 120° 2θ, avec une densité de comptage de 1,633 s par pas de 0,017° (soit environ 3 heures d'analyse).

Le diffractogramme obtenu est donné en Figure B.1 page suivante.

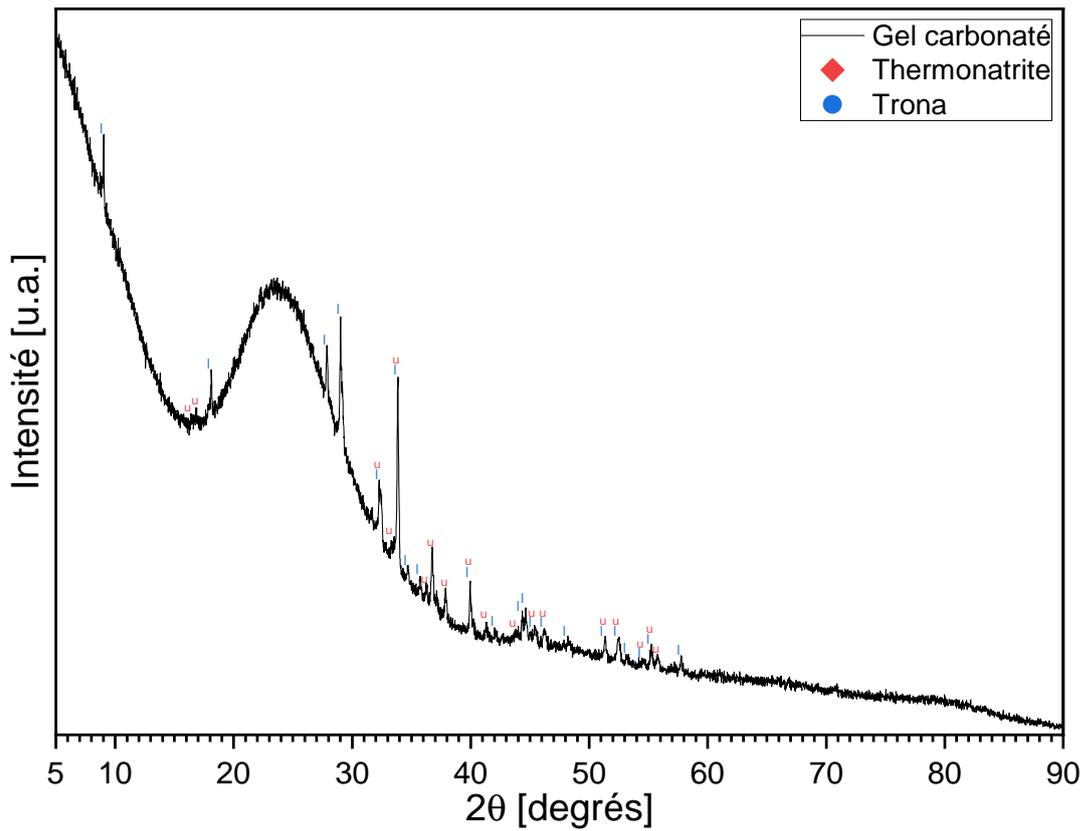


FIGURE B.1 – Diffractogramme du gel soumis à une atmosphère humide (98 %HR) contenant du  $\text{CO}_2$  durant 97 jours

Le diffractogramme présente une large bosse et une forte remontée aux petits angles, qui traduisent la présence de phases amorphes dans l'échantillon analysé. Des pics de Bragg sont également observés, dont l'attribution permet d'identifier deux phases :

- la thermonatrite  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (attribution selon la fiche ICDD 00-008-0048) ;
- le trona  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (attribution selon la fiche ICDD 00-029-1447).

### B.3 Reprise en eau et séchage du gel complet

Cette section détaille les essais menés pour caractériser les comportements efflorescent et hygroscopique du gel synthétique complet, discutés dans le corps de ce manuscrit en section III.2.2 page 138.

#### B.3.1 Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau

Le programme d'humidité relative de la DVS est donné en Figure B.2.

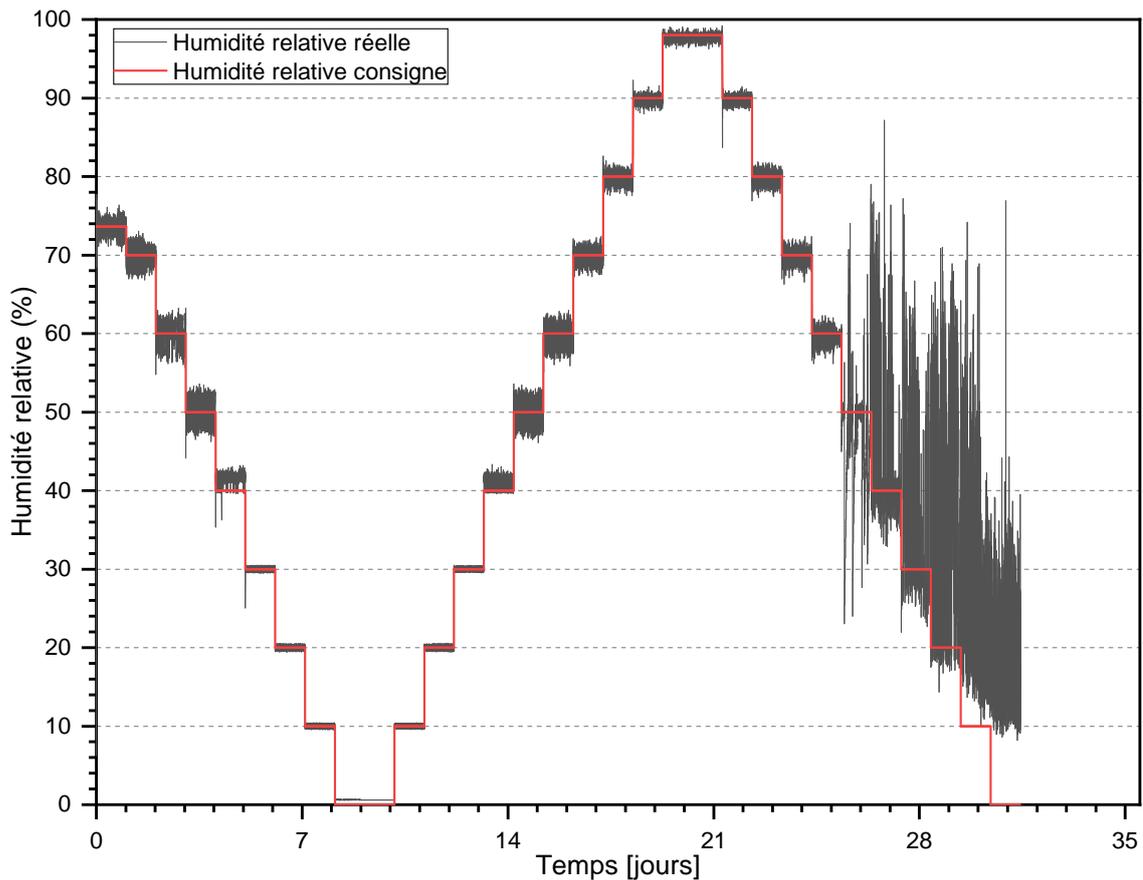


FIGURE B.2 – Programme d'humidité relative de la DVS et suivi pondéral de l'échantillon de gel complet

Il est à noter qu'après 25 jours, l'humidité relative imposée par l'appareil diverge de l'humidité relative de la consigne, ce qui est imputé à un épuisement de la réserve d'eau servant à générer la vapeur. Il n'est pas possible de remplir celle-ci en cours d'analyse étant donné que le réservoir est à la pression de la chambre d'analyse (soit environ 30,7 mbar). Ce phénomène est inévitable puisqu'il n'est pas envisageable de réduire la durée des différents paliers au vu des variations de masse de l'échantillon (plateaux non totalement atteints en 24 heures, voir Figure B.3 page suivante).

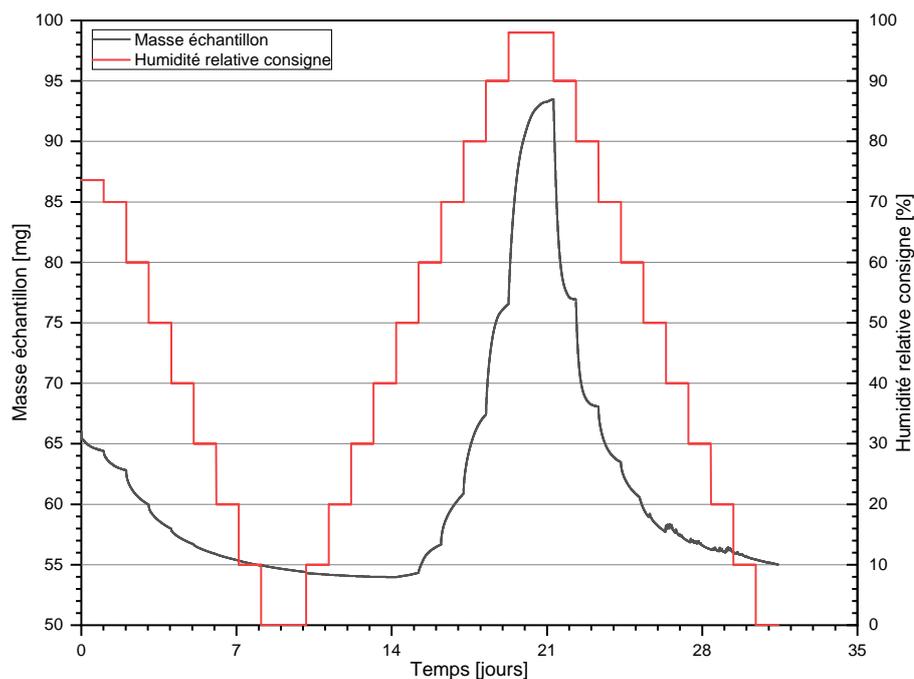


FIGURE B.3 – Évolution de la masse de l'échantillon au cours du programme de la DVS

À partir de 25 jours d'analyse, la masse de l'échantillon présente quelques fluctuations qui sont attribuées à l'épuisement en eau du générateur de vapeur. Ces fluctuations se traduisent par une mauvaise répétabilité des mesures lors de la seconde isotherme de désorption pour des valeurs d'humidité relative inférieures à 50 %HR (Figure B.4).

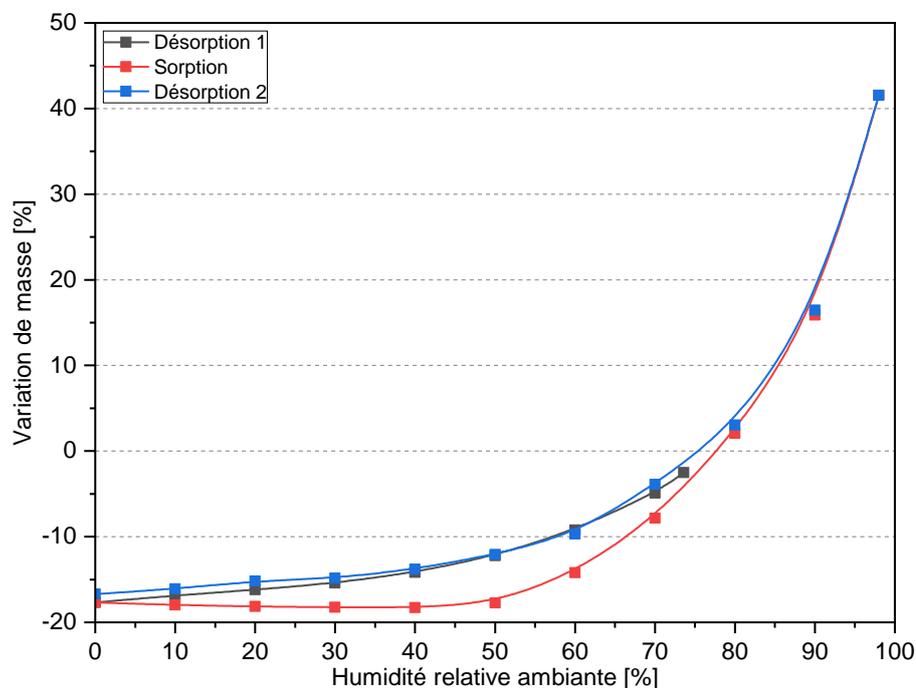


FIGURE B.4 – Isothermes de sorption et de désorption du gel complet, obtenues par DVS

### B.3.2 Essai en boîte à gants

La variation de masse de l'échantillon de gel complet soumis à une atmosphère inerte ( $N_2$ ) humide puis sèche, est donnée en Figure B.5.

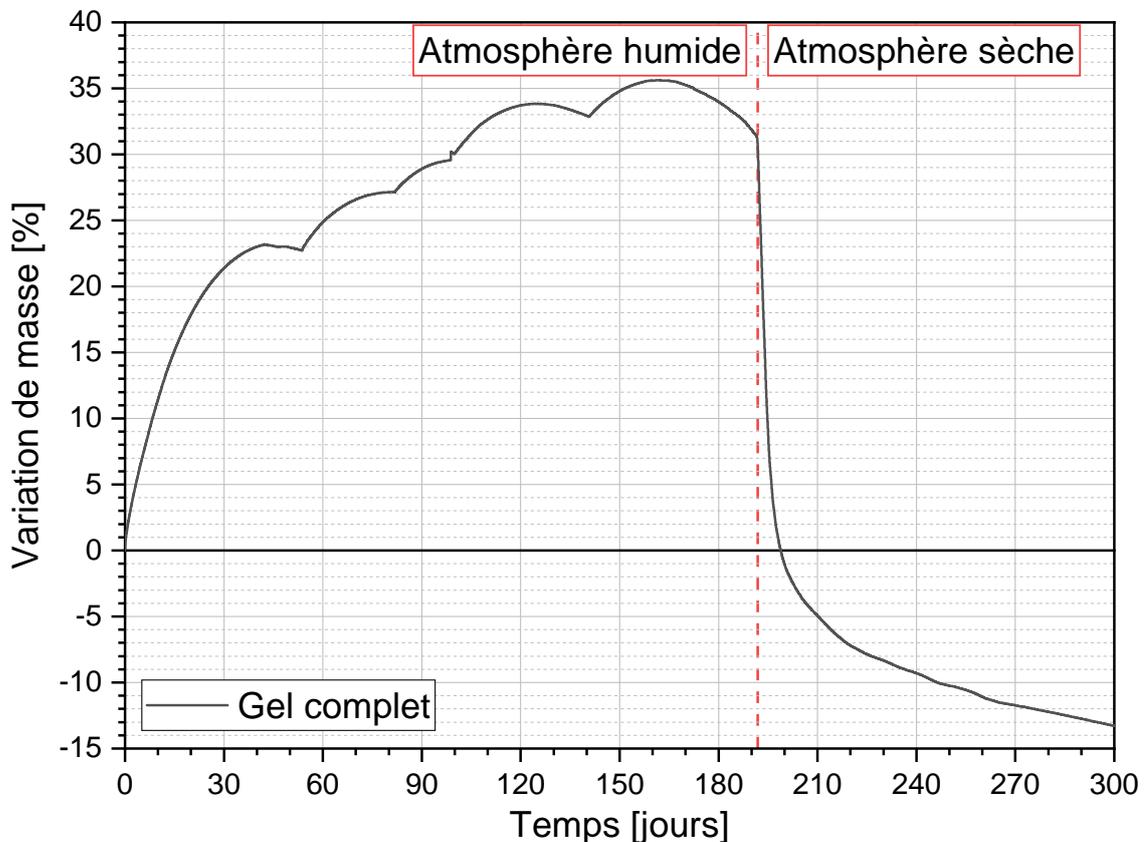


FIGURE B.5 – Variation de masse du gel complet exposé à une atmosphère inerte ( $N_2$ ) humide, puis sèche

## B.4 Caractérisations structurales

### B.4.1 DSC basse température

Cette section détaille les conditions d'analyse ainsi que les résultats obtenus par DSC basse température évoqués dans le corps du manuscrit en section III.3.1.2 page 144.

Le programme de température utilisé pour caractériser le gel synthétique complet consiste en des cycles de chauffage et de refroidissement entre  $80\text{ °C}$  et  $-90\text{ °C}$ . Les montées et descentes en température sont réalisées à une vitesse de  $\pm 0,7\text{ °C/min}$  et sont entrecoupées d'étapes isothermes d'une durée de 10 minutes (voir Figure B.6) :

- descente de  $25\text{ °C}$  à  $-90\text{ °C}$ ;
- montée de  $-90\text{ °C}$  à  $80\text{ °C}$ ;
- descente de  $80\text{ °C}$  à  $-90\text{ °C}$ ;
- montée de  $-90\text{ °C}$  à  $-5\text{ °C}$ ;
- descente de  $-5\text{ °C}$  à  $-90\text{ °C}$ ;
- montée de  $-90\text{ °C}$  à  $80\text{ °C}$ ;

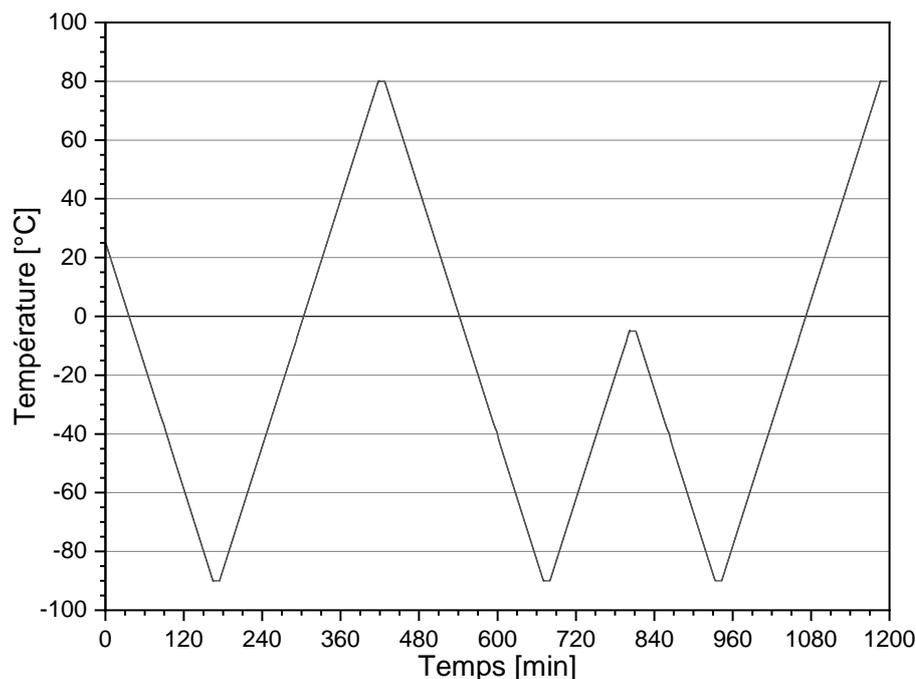


FIGURE B.6 – Programme de température des analyses DSC

#### B.4.2 Diffraction des rayons X de gels radioactifs

Cette partie présente les diffractogrammes obtenus en DRX pour trois échantillons de gels radioactifs prélevés en surface de colis d'enrobés de concentrats issus de la campagne de conditionnement 95-K001 [194].

Ces diffractogrammes, donnés en Figures B.7, B.8 et B.9, présentent deux larges bosses entre  $5^\circ$  et  $15^\circ 2\theta$  (dont le maximum varie légèrement pour le gel 95-0079) et  $15^\circ$  et  $40^\circ 2\theta$ , ainsi qu'une bosse moins intense entre  $40^\circ$  et  $65^\circ 2\theta$ . Ces résultats montrent que les gels actifs possèdent une structure amorphe, suggérant que le gel synthétique (diffractogramme donné en Figure III.12 page 147) élaboré dans le cadre du travail de thèse en est représentatif.

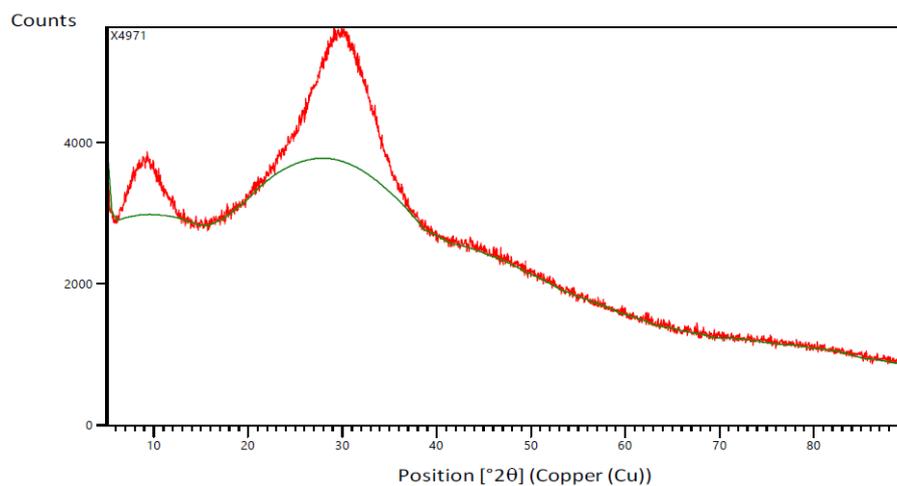


FIGURE B.7 – Diffractogramme du gel radioactif 95-0026 [194]

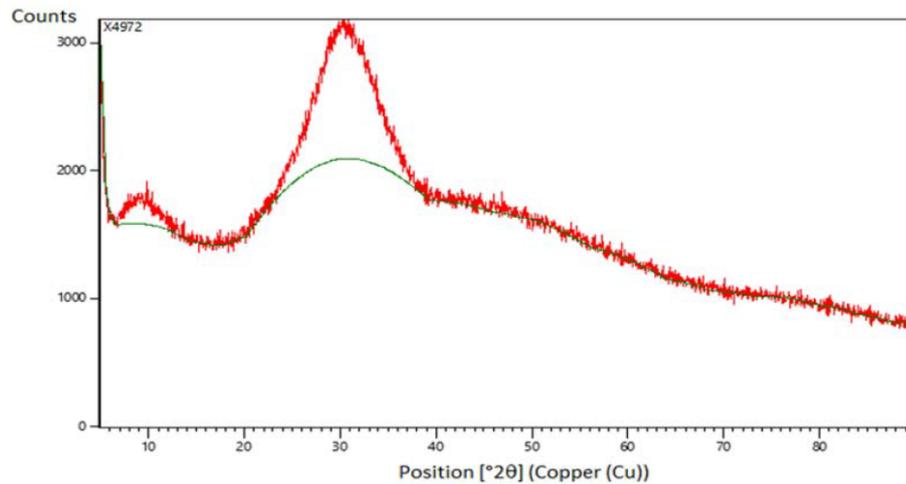


FIGURE B.8 – Diffractogramme du gel radioactif 95-0045 [194]

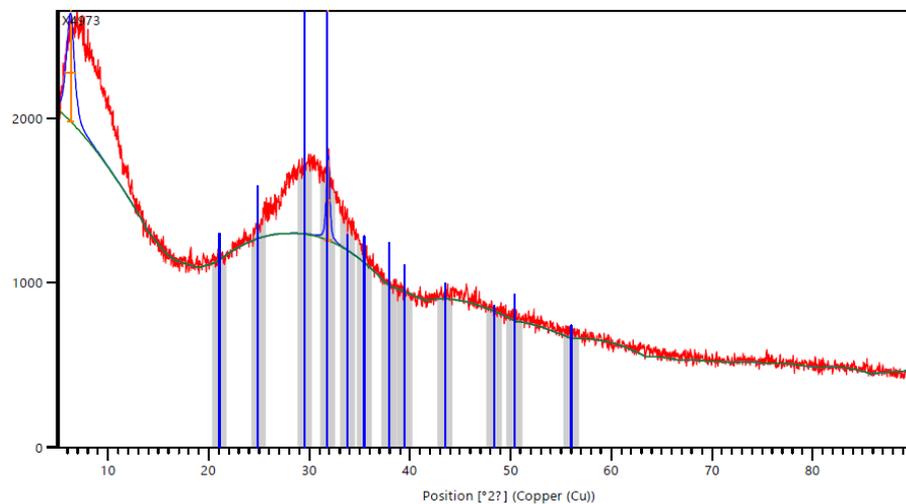


FIGURE B.9 – Diffractogramme du gel radioactif 95-0079 [194]

Quelques pics de diffraction attribués à la présence de calcite  $\text{CaCO}_3$  (fiche ICDD 00-017-0763) ont été observés pour le seul gel 95-0079, suggérant qu'il est carbonaté de manière suffisamment conséquente pour permettre l'observation des pics de diffraction associés à la présence de phases carbonatées. L'absence de certains pics de diffraction (qui peuvent être masqués par la part amorphe de l'échantillon) rendent toutefois cette attribution hypothétique.

### B.4.3 Fonction de distribution de paires

Cette partie a pour but de regrouper les PDF calculées à partir de données de diffraction de rayons X par des gels synthétiques d'alcali-réaction, évoquées dans le corps de ce manuscrit en partie III.3.2.2 page 148.

Les PDF obtenues pour les gels synthétiques à composition variable en aluminium, sodium et eau sont respectivement données en Figures B.10, B.11 et B.12.

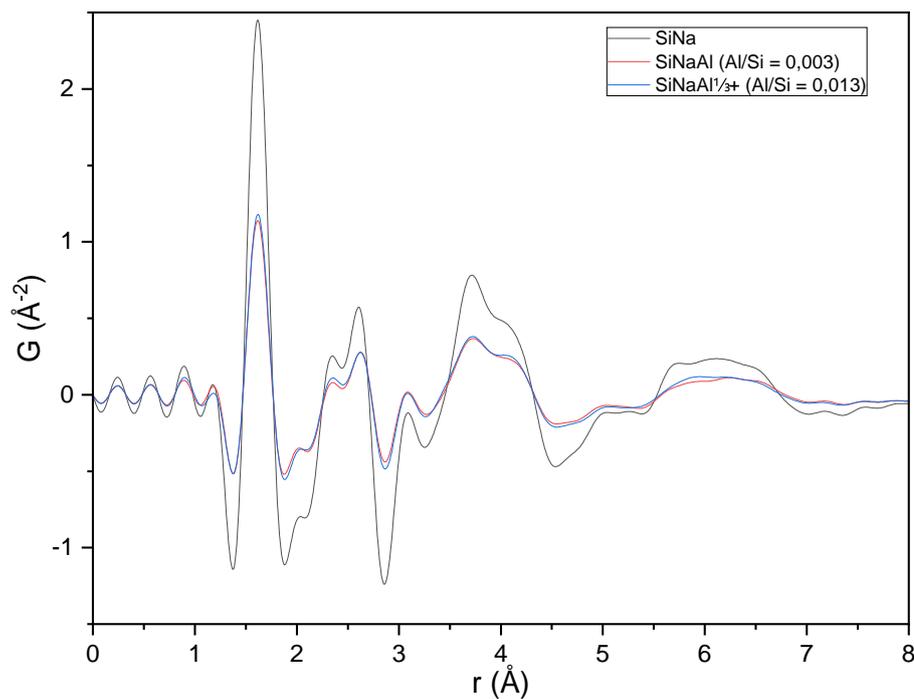


FIGURE B.10 – PDF obtenues pour les gels synthétiques à teneur variable en aluminium –  
 $\text{Na/Si} = 1,024$  et  $\% \text{H}_2\text{O} \approx 40\%$

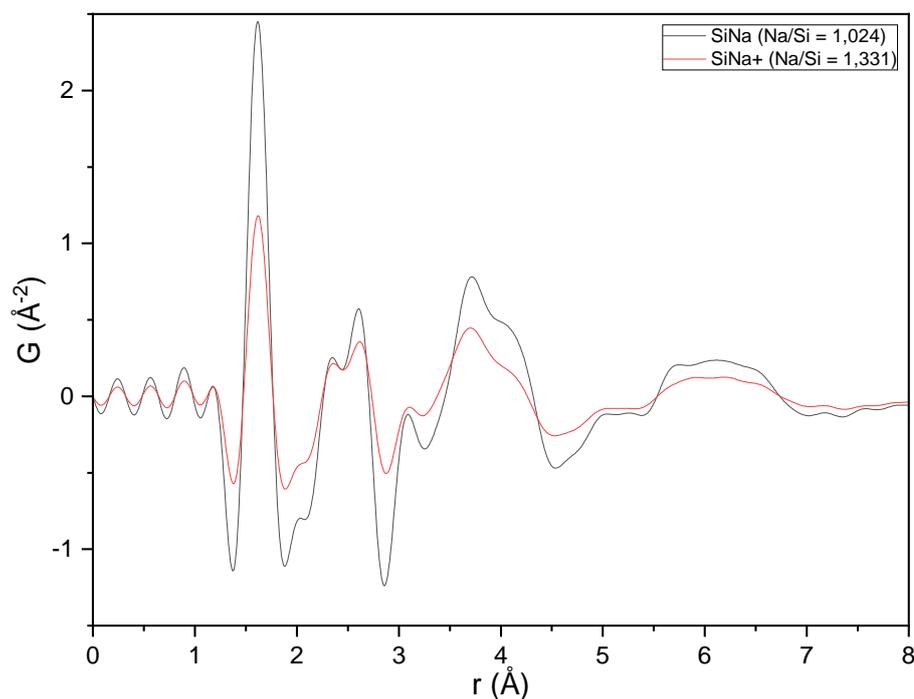


FIGURE B.11 – PDF obtenues pour les gels synthétiques à teneur variable en sodium –  
 $\% \text{H}_2\text{O} \approx 40\%$

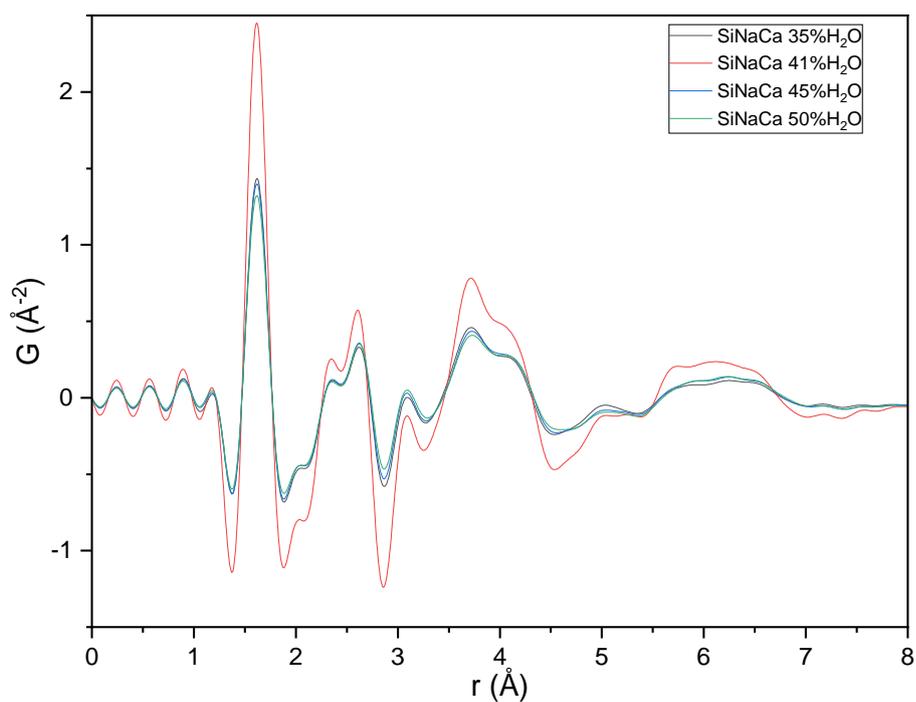


FIGURE B.12 – PDF obtenues pour les gels synthétiques à teneur variable en eau –  $\text{Na/Si} = 1,024$  et  $\text{Ca/Si} = 0,001$

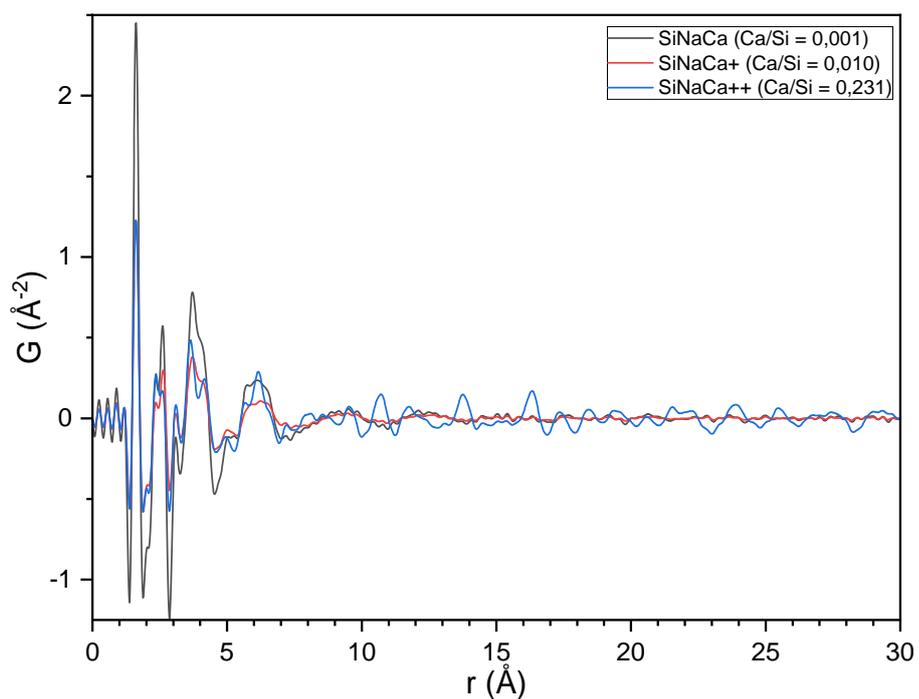


FIGURE B.13 – PDF obtenues pour les gels synthétiques à teneur variable en calcium –  $\text{Na/Si} = 1,024$  et  $\% \text{H}_2\text{O} \approx 40\%$

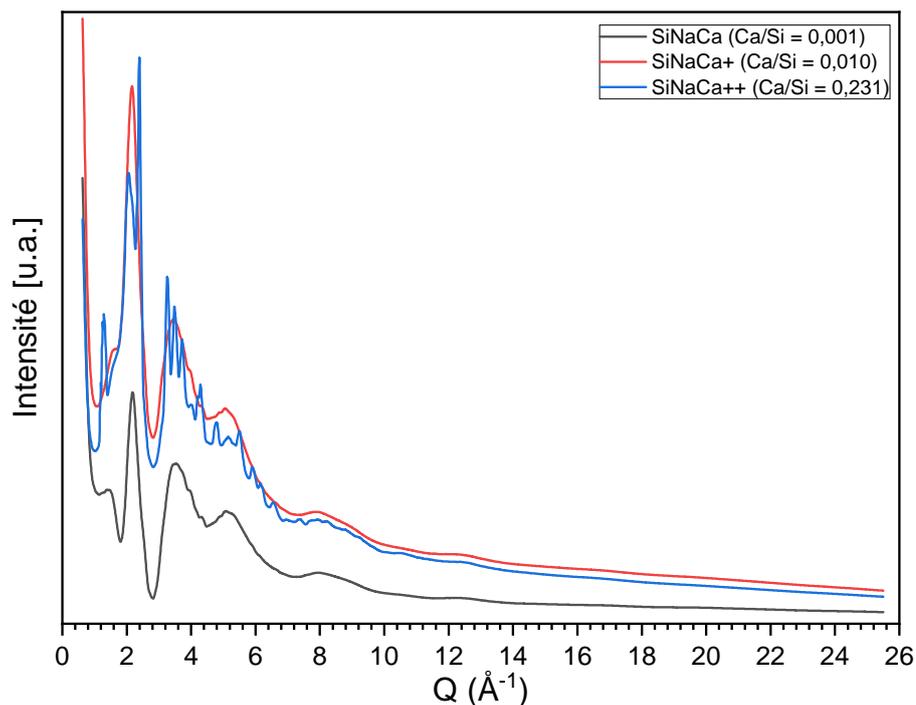


FIGURE B.14 – Intensité diffractée par les gels synthétiques à teneur variable en calcium –  $\text{Na/Si} = 1,024$  et  $\% \text{H}_2\text{O} \approx 40\%$

#### B.4.4 Spectroscopie Raman

Cette partie a pour but de fournir les données complémentaires aux essais détaillés en section III.3.2.3 page 150 de ce manuscrit.

Une photographie de la cuvette contenant l'échantillon, positionnée pour l'analyse est donnée en Figure B.15



FIGURE B.15 – Montage utilisé pour l'analyse des gels par spectroscopie Raman

La détermination de la distance focale nécessaire pour analyser l'échantillon de gel contenu dans la cuvette en quartz est décrite ci-après.

La mise au point du laser est tout d'abord réalisée sur la face externe supérieure de la cuvette, définissant l'origine  $z = 0 \mu\text{m}$ , puis une cartographie d'intensités est réalisée suivant l'axe vertical ( $z$ ). Cette cartographie est réalisée entre  $z = 1000 \mu\text{m}$  (au dessus de

la cuvette) et  $z = -6000\ \mu\text{m}$  (en dessous de la cuvette et de la lame de verre), par pas de  $50\ \mu\text{m}$  (soit un total de 150 spectres). La cartographie consiste en la représentation de l'aire sous un spectre entre deux nombres d'ondes donnés en fonction de la distance  $z$  à laquelle ce spectre a été acquis.

La cartographie obtenue pour des valeurs d'aires calculées entre  $800$  et  $1200\ \text{cm}^{-1}$  (zone des hautes fréquences) est donnée en Figure B.16. Chaque « couche » traversée par le laser (air, cuvette en quartz, échantillon ou lame de verre) étant homogène, les spectres acquis sont identiques au sein d'un même milieu et possèdent des aires identiques : chaque zone est donc constituée d'un plateau horizontal. Il est ainsi possible de distinguer six zones :

1. entre  $1000$  et  $50\ \text{cm}^{-1}$ , l'air au dessus de la face supérieure de la cuvette ;
2. entre  $-50$  et  $-700\ \text{cm}^{-1}$ , la face supérieure de la cuvette en quartz ;
3. entre  $-900$  et  $-1950\ \text{cm}^{-1}$ , l'échantillon ;
4. entre  $-2250$  et  $-2800\ \text{cm}^{-1}$ , la face inférieure de la cuvette en quartz ;
5. entre  $-3100$  et  $-3500\ \text{cm}^{-1}$ , la lame de verre ;
6. entre  $-3750$  et  $-6000\ \text{cm}^{-1}$ , l'air en dessous de la lame de verre.

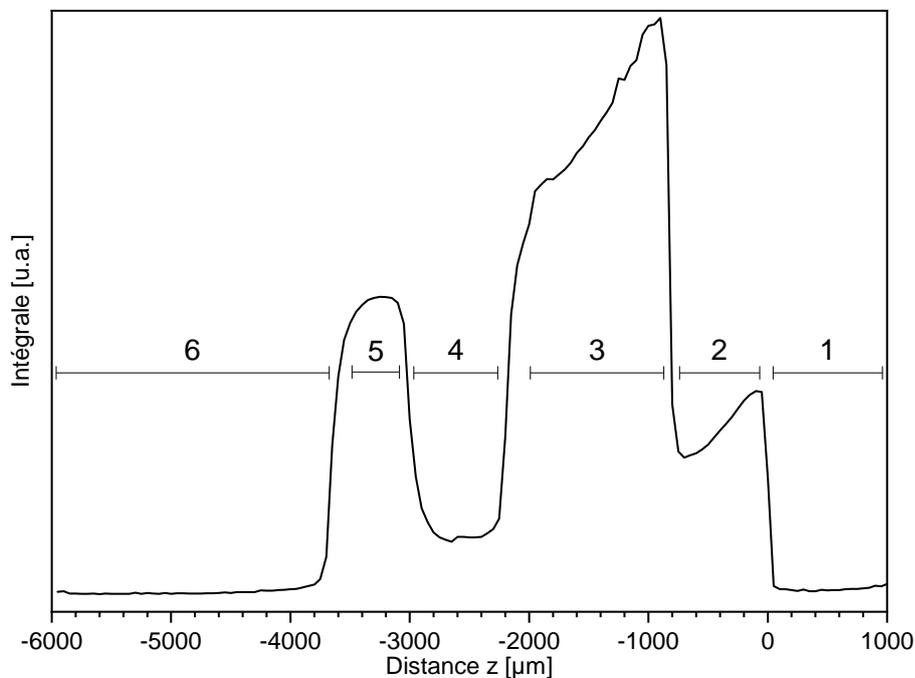


FIGURE B.16 – Cartographie Raman du montage utilisé pour l'analyse du gel synthétique *SiNa* suivant l'axe vertical  $z$

Six spectres représentatifs de la totalité des spectres obtenus pour chaque zone sont donnés en Figure B.17 page 257. Ils permettent notamment de valider les attributions réalisées précédemment :

- les spectres 1 et 6 attribués à l'air sont similaires et le faible rapport signal/bruit observé témoigne du peu de signal récupéré par le détecteur dans ce milieu ;
- les spectres 2 et 4 attribués aux faces de la cuvette en quartz sont identiques, suggérant un même matériau (quartz) pour ces deux zones.

La diminution d'intensité observée au sein des zones 2 et 3 lorsque  $|z|$  augmente, ainsi que l'intensité plus faible de la zone 4 par rapport à la zone 2 sont attribuées aux

phénomènes de diffusion, qui sont de plus en plus présents avec l'augmentation de la profondeur de la zone sondée.

Après définition de l'origine  $z = 0\ \mu\text{m}$  sur la surface supérieure de la cuvette, il est donc possible d'analyser l'échantillon en définissant une distance de travail comprise entre  $-900\ \mu\text{m}$  et  $-1950\ \mu\text{m}$ . Il est toutefois judicieux de choisir une distance proche de  $-900\ \mu\text{m}$  afin de maximiser le rapport signal/bruit du spectre, tout en conservant une distance à l'interface cuvette-échantillon (entre  $-700$  et  $-900\ \mu\text{m}$ ) suffisante pour s'affranchir d'interactions avec le quartz de la cuvette.

Une distance  $z = -1000\ \mu\text{m}$  est donc choisie afin de répondre à ces critères.

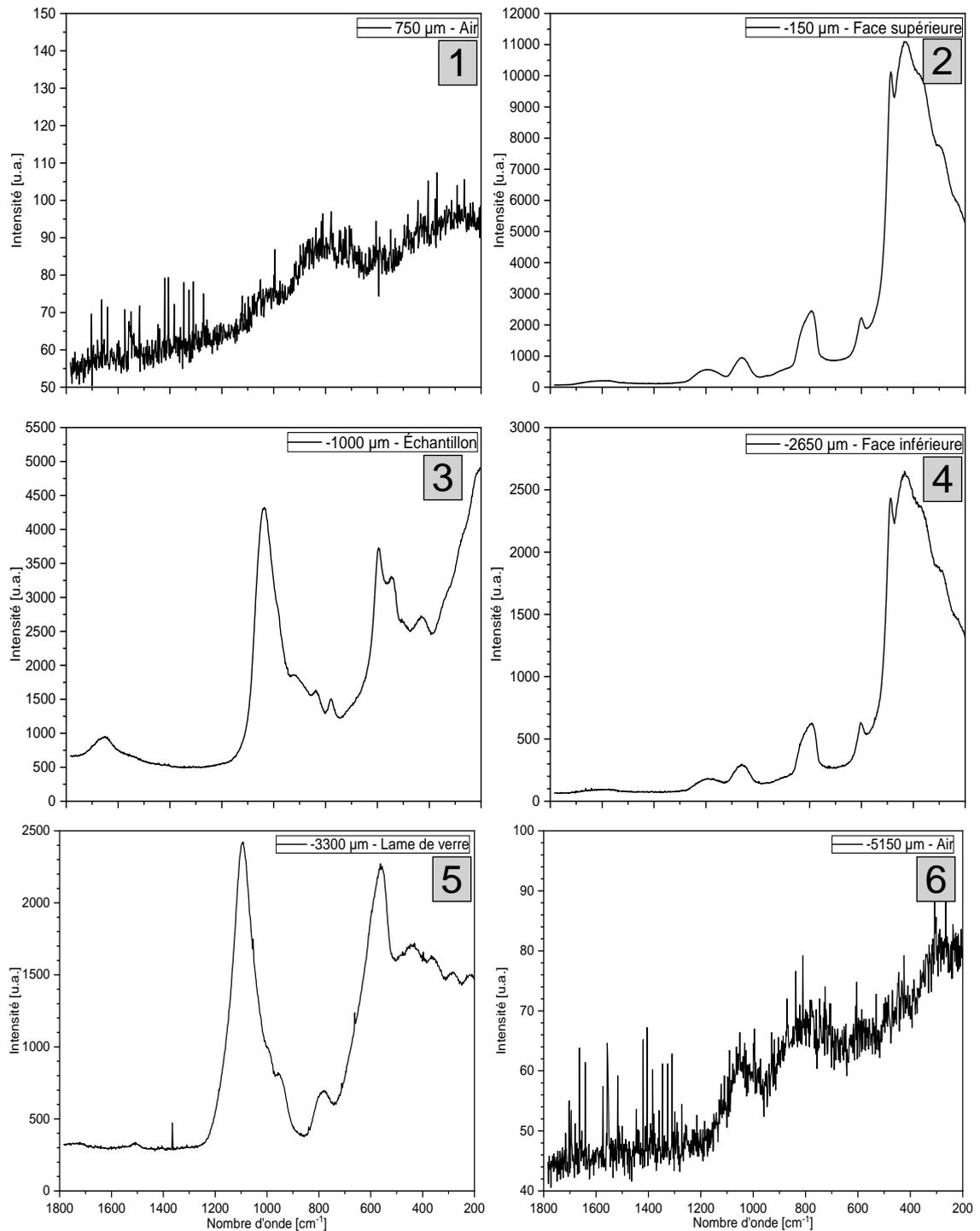


FIGURE B.17 – Spectres Raman acquis durant la cartographie en  $z$  du montage utilisé pour l'analyse du gel synthétique  $SiNa$ , représentatifs des spectres de chaque zone identifiée en figure B.16

Les ajustements réalisés sur les zones des « basses fréquences » et « hautes fréquences » du spectre Raman du gel synthétique  $SiNa$  sont donnés en Figures B.18 et B.19 page suivante.

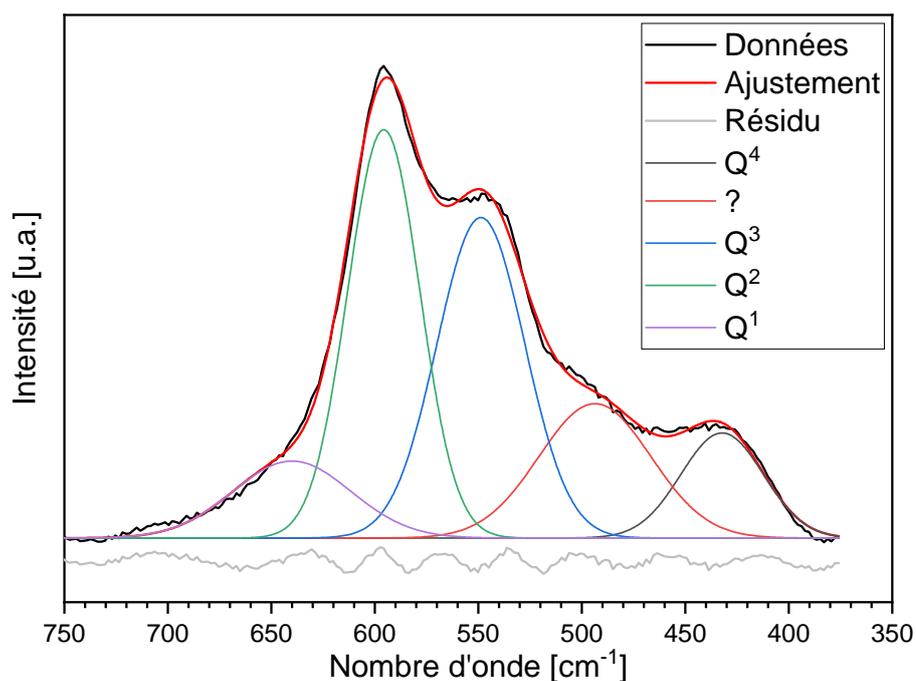


FIGURE B.18 – Ajustement du spectre Raman du gel synthétique *SiNa* dans la zone des basses fréquences

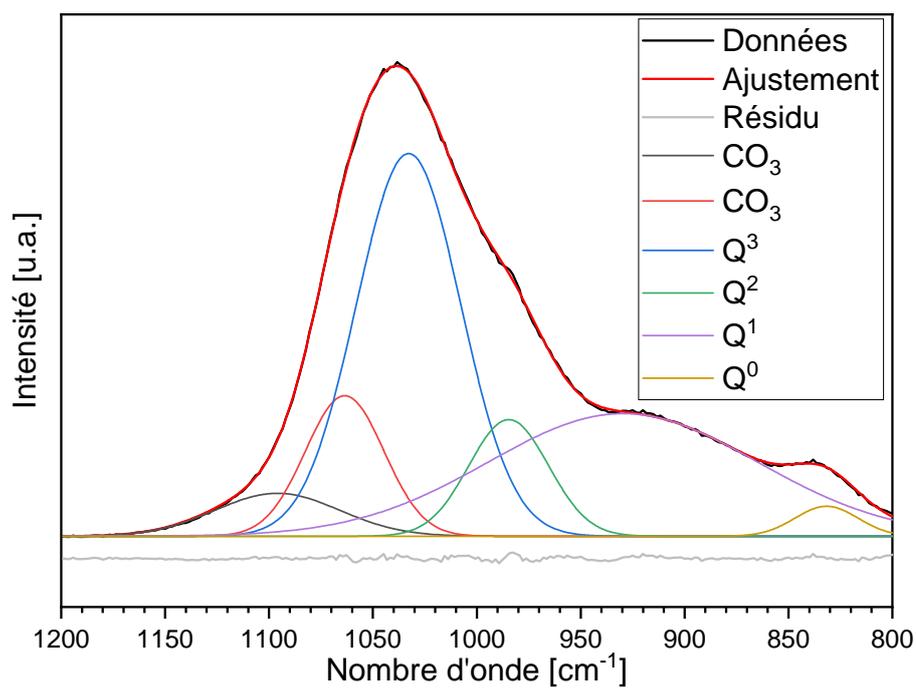


FIGURE B.19 – Ajustement du spectre Raman du gel synthétique *SiNa* dans la zone des hautes fréquences

### B.4.5 Résonance magnétique nucléaire du $^{29}\text{Si}$

Cette partie apporte les informations complémentaires relatives à la RMN du  $^{29}\text{Si}$ , technique discutée en partie III.3.2.4 page 153 de ce manuscrit.

#### B.4.5.1 Caractérisation des gels synthétiques

Les essais préliminaires de caractérisation des gels synthétiques en RMN en phase liquide du  $^{29}\text{Si}$  sont présentés dans la suite de cette partie.

Différentes difficultés expérimentales importantes ont été mises en évidence. Un solvant deutéré doit être présent dans l'échantillon, afin de réaliser les étapes préliminaires de *lock* et de *shim* du spectromètre. Il n'est pas envisageable de rajouter un solvant deutéré (par exemple  $\text{D}_2\text{O}$ ) dans l'échantillon après synthèse, afin de ne pas en modifier la composition (et donc potentiellement la structure). La substitution de l'eau ultra-pure par du  $\text{D}_2\text{O}$  lors de la synthèse des gels n'a également pas été retenue, dans le but de conserver un protocole de synthèse simple à mettre en œuvre au laboratoire. Un *lock* externe a donc été réalisé en introduisant un capillaire de solvant deutéré ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) en plus de l'échantillon dans le tube RMN (voir Figure B.20). Ce capillaire étant globalement moins dense que l'échantillon de gel analysé, il remonte dans le tube sous l'action de la poussée d'Archimède, ce qui engendre une dérive (voire une perte) du *lock* durant l'analyse et invalide les mesures réalisées. Pour pallier cela, un capillaire en polytétrafluoroéthylène (PTFE) est également introduit dans le tube RMN afin de bloquer le capillaire de  $\text{C}_6\text{D}_6$  dans le fond du tube RMN.

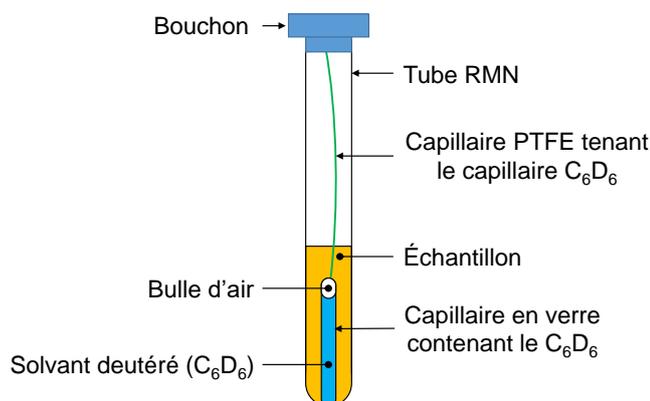


FIGURE B.20 – Schéma du tube utilisé pour l'analyse des gels en RMN du liquide, qui contient l'échantillon à analyser ainsi qu'un capillaire de solvant deutéré

Bien que les problèmes liés à réalisation du *lock* et à sa dérive en cours d'analyse soient ainsi résolus, d'autres limitations ont été rencontrées. En effet, la présence de verrerie au sein du dispositif contenant l'échantillon (tube RMN et capillaire de  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) et du spectromètre (sonde) engendre la présence d'un signal parasite sur les spectres obtenus, qui se traduit par une large bosse centrée autour de  $-115$  ppm (voir Figure B.21 page suivante), issue des noyaux de silicium  $\text{Q}^4$  du verre. Il n'est pas envisageable de réaliser un blanc en soustrayant le spectre de la verrerie à celui de l'ensemble verrerie et échantillon, étant donné que l'absence d'échantillon dans le tube engendre une modification du champ magnétique au sein du spectromètre. Il est en effet visible en Figure B.21 que la forme de la bosse (aire et largeur à mi-hauteur) varie selon la nature de l'échantillon introduit dans

le tube. Il n'est donc pas possible d'isoler le signal de la verrerie en présence d'échantillon dans le but de s'affranchir de son signal.

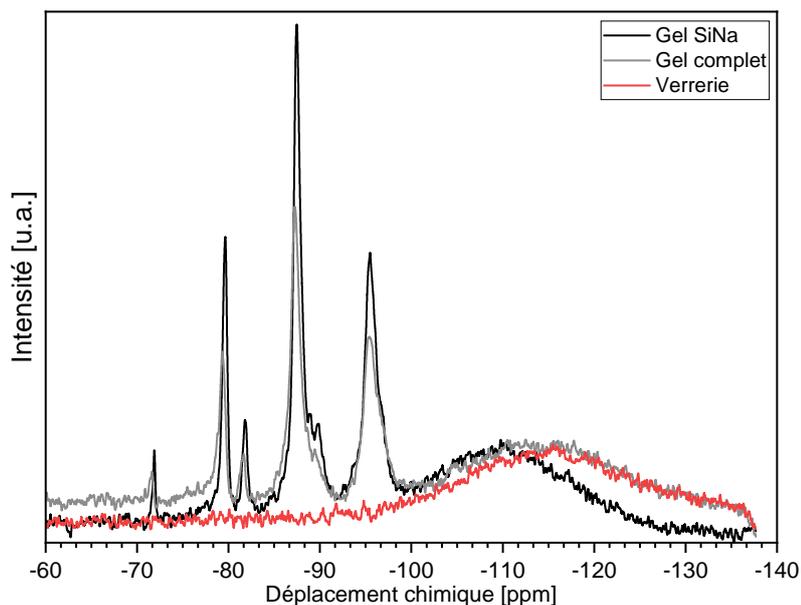


FIGURE B.21 – Spectres obtenus en RMN en phase liquide pour les gels synthétiques *SiNa* et complet ainsi que la verrerie présente dans le spectromètre (tube, capillaire de deutérium, sonde)

Ces difficultés expérimentales ont donc orienté le choix de la technique d'analyse vers la RMN en phase solide du  $^{29}\text{Si}$  avec rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS).

La mesure de temps de relaxation  $T_1$  réalisée pour l'échantillon de gel synthétique *SiNa*, présentée en Figure B.22 montre qu'un délai de relaxation de 60 s permet d'obtenir des informations quantitatives quant aux populations de silicates.

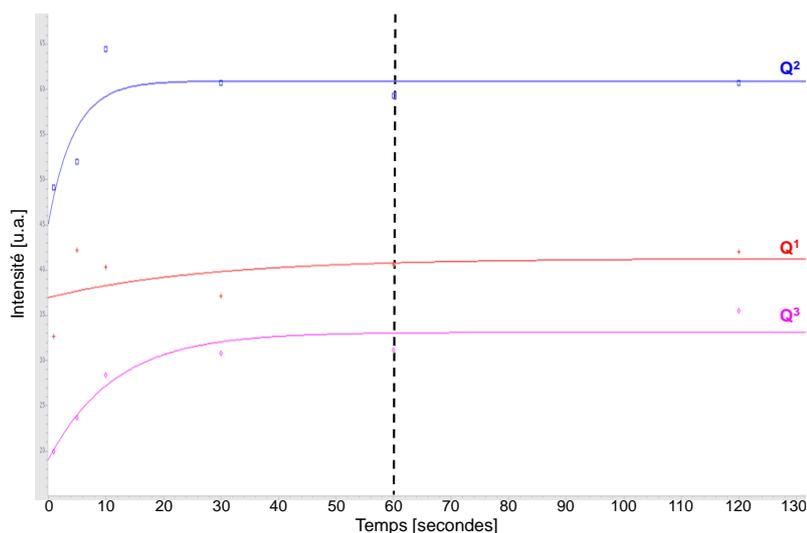


FIGURE B.22 – Mesure de temps de relaxation du gel synthétique *SiNa*

Après avoir réalisé la décomposition des spectres afin de déterminer les proportions

des différentes populations de silicates qui constituent les gels, les évolutions des populations de silicates en fonction de la teneur en Al, B et Ca des gels synthétiques sont respectivement tracées en Figures B.23, B.24 et B.25.

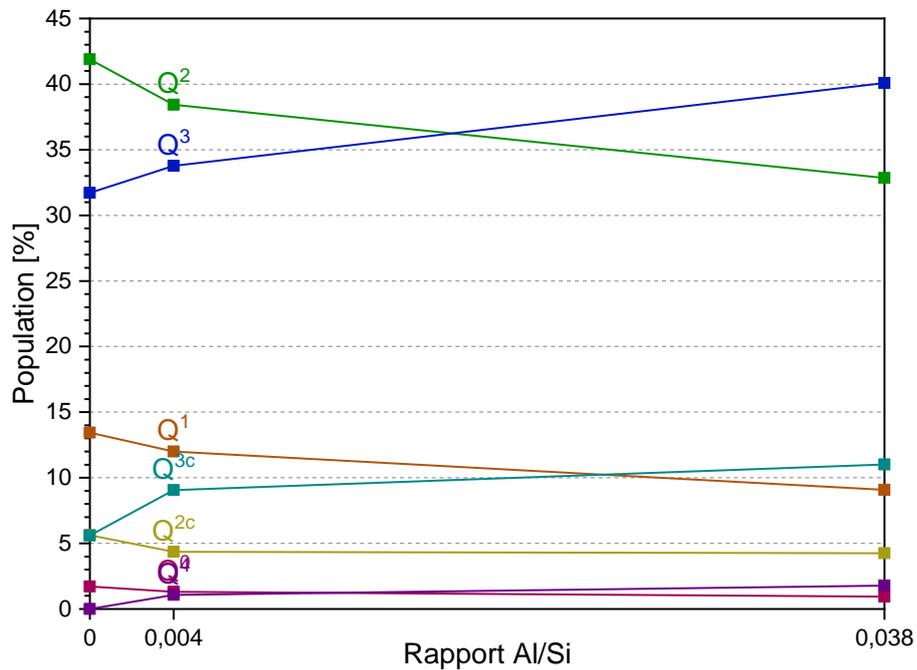


FIGURE B.23 – Influence de la teneur en aluminium sur la connectivité des silicates au sein des gels synthétiques

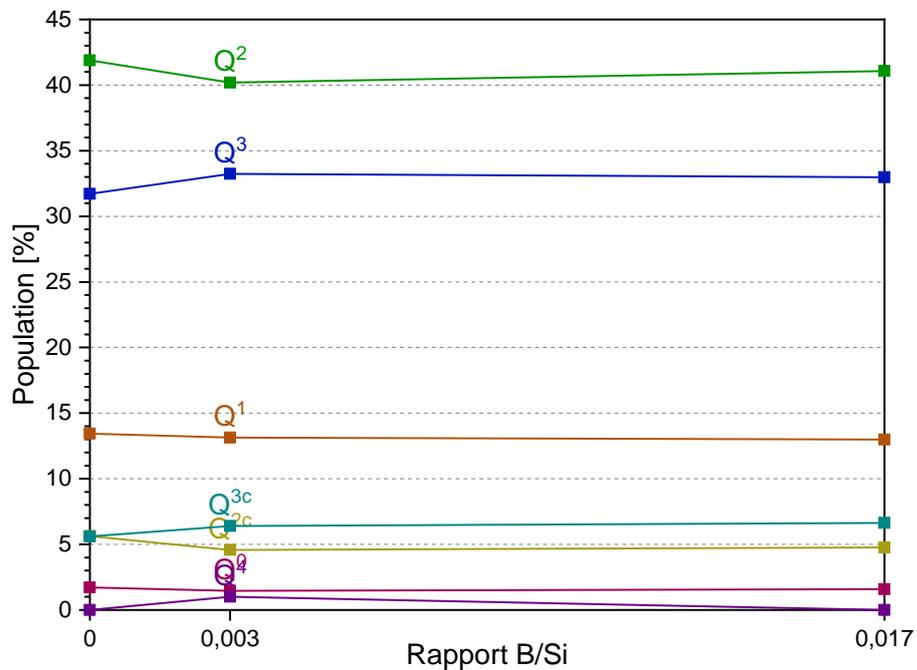


FIGURE B.24 – Influence de la teneur en bore sur la connectivité des silicates au sein des gels synthétiques

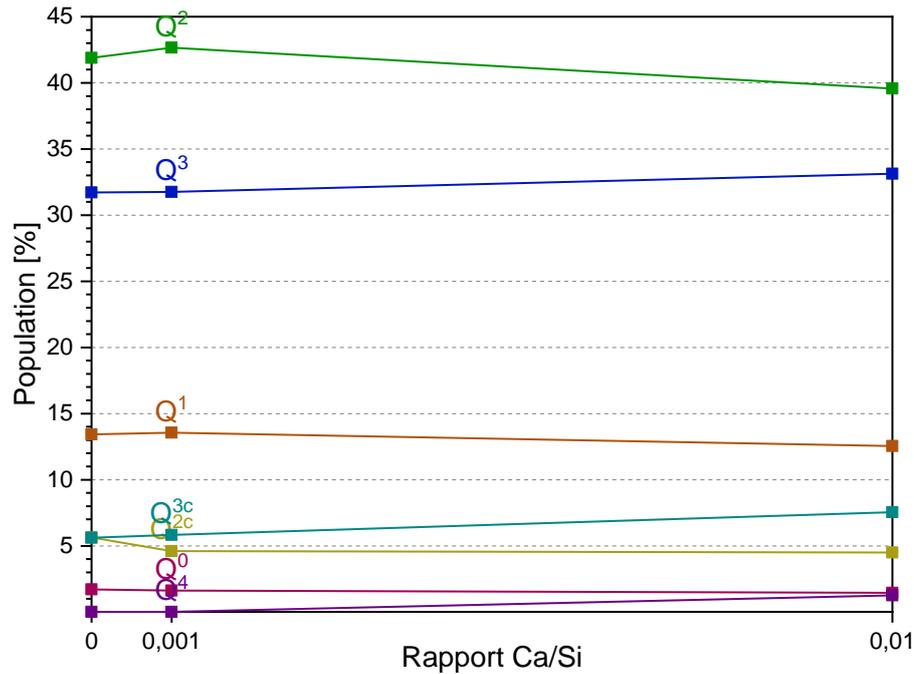


FIGURE B.25 – Influence de la teneur en calcium sur la connectivité des silicates au sein des gels synthétiques

#### B.4.5.2 Comparaison au *water glass*

Les solutions de silicates de sodium, également appelées *water glass* possèdent une composition qui se rapproche des gels synthétiques étudiés dans ce travail, notamment du gel *SiNa*.

En effet, ces matériaux sont exclusivement composées de silicates de sodium, pour des rapports molaires Na/Si proches de 1. Dans le cas des *water glass*, ce rapport est appelé le « module », exprimé en rapport molaire ou massique d'oxydes et est noté  $n$ , avec  $n = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .

JANSSON et al. [195] ont étudié par RMN du <sup>29</sup>Si des *water glass* présentant des modules  $n$  (rapports molaires) compris entre 0,99 et 3,35 (ce qui s'exprime par des rapports molaires Na/Si respectivement compris entre 2,02 et 0,60), dont les spectres sont donnés en Figure B.26 page ci-contre.

Le *water glass* étudié par JANSSON et al. [195] possédant un module  $n$  égal à 2,07 (spectre vert) a donc une composition qui se rapproche fortement du gel *SiNa* (rapport molaire Na/Si de 1). Il présente un spectre qui suggère des structures relativement proches pour ces deux matériaux (les spectres obtenus pour les gels synthétiques sont rappelés en Figure B.27 page suivante) mais qui présentent tout de même des singularités vis-à-vis des espèces Q<sup>2</sup>, Q<sup>3c</sup> et Q<sup>3</sup>.

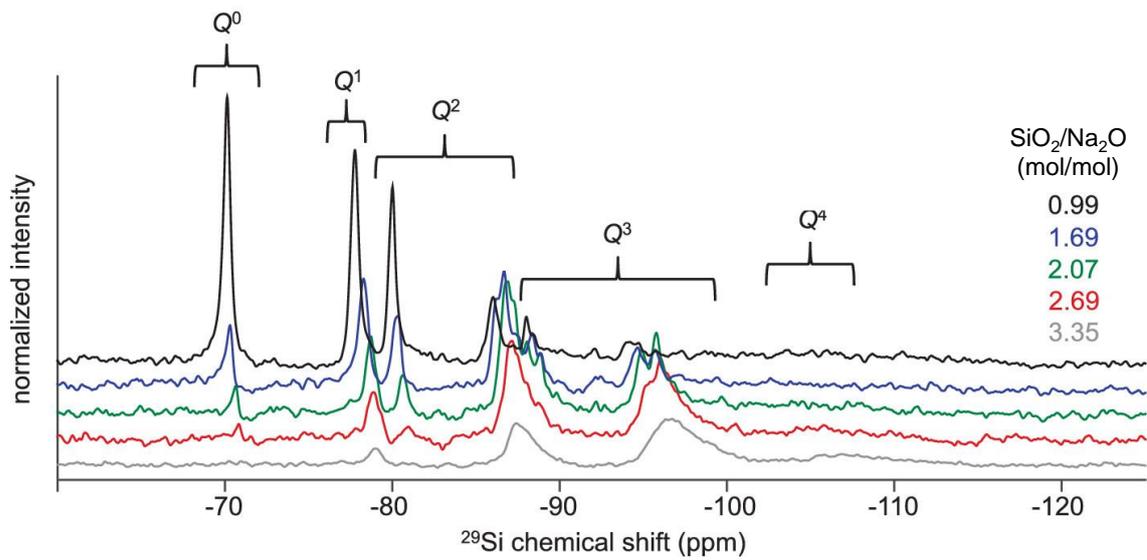


FIGURE B.26 – Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  de *water glass* de modules  $n$  compris entre 0,99 et 3,35, d'après [195]

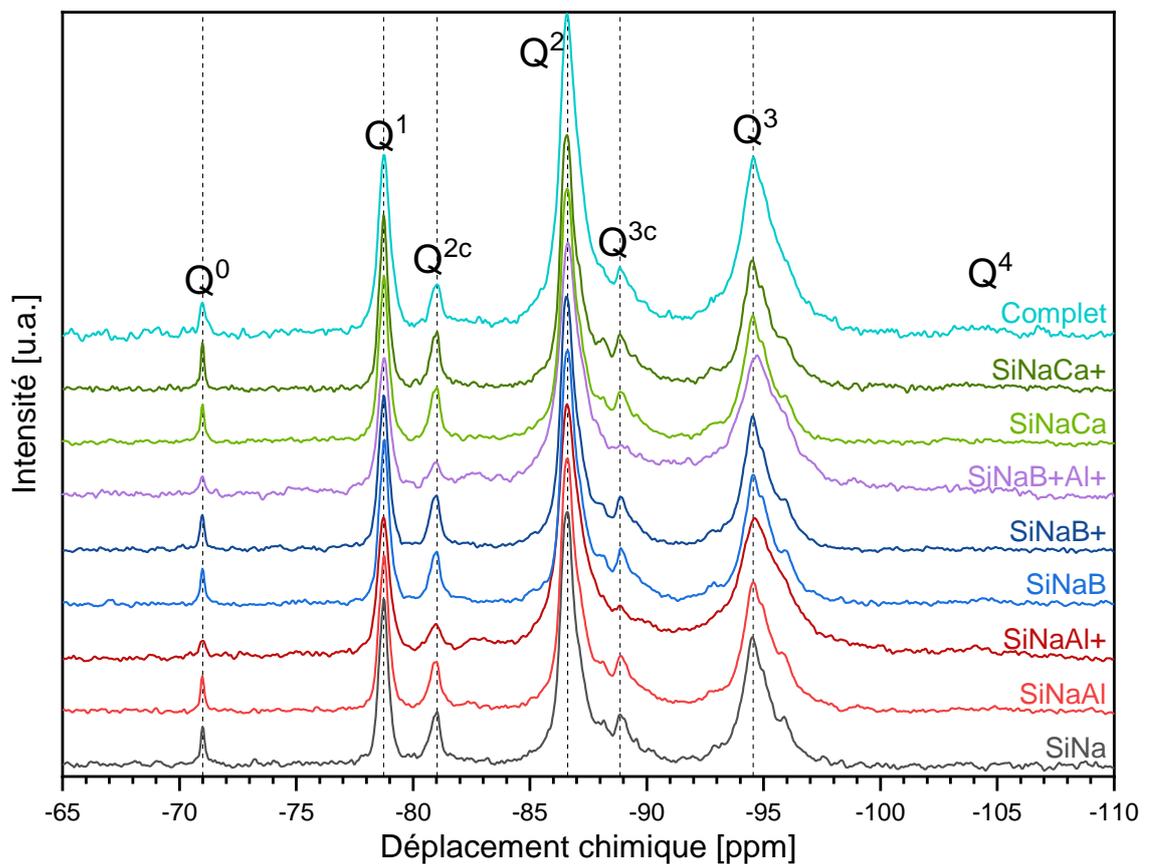


FIGURE B.27 – Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les gels synthétiques

## B.5 Étude du comportement rhéologique

Cette section vise à donner les détails des caractérisations rhéologiques menées sur les gels d'alcali-réaction synthétiques, développées dans le corps de ce manuscrit en section III.4 page 160.

### B.5.1 Établissement du protocole de caractérisation

Une représentation schématique de la géométrie Vane utilisée pour la caractérisation des gels d'alcali-réaction synthétiques est donnée en Figure B.28.

Cette géométrie, de longueur  $L = 20,00$  mm, de longueur active  $L_a = 112,50$  mm et de rayon  $R_i = 10,00$  mm est introduite dans une cellule de diamètre interne  $R_e = 14,46$  mm tout en conservant un entrefer  $G = 1000$   $\mu\text{m}$  entre le bas de la géométrie et le fond de la cellule. La garde à solvant recouvre la partie supérieure de la cellule tout en laissant un espace pour passer la tige de la géométrie.

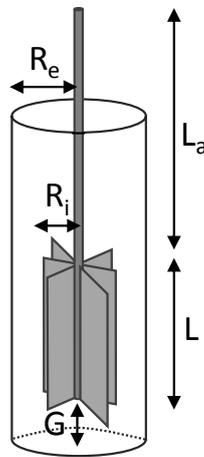


FIGURE B.28 – Représentation schématique de la géométrie Vane utilisée pour la caractérisation rhéologique des gels d'alcali-réaction synthétiques

### B.5.2 Influence de la composition

Les courbes d'écoulement obtenues pour les échantillons de gel synthétique de composition simplifiée et à teneurs variables en bore et en calcium sont respectivement données en Figures B.29 page ci-contre et B.30 page 266.

Les échantillons contenant du bore (Figure B.29 page ci-contre) semblent posséder une viscosité plus faible que l'échantillon n'en contenant pas. Toutefois, la variation de viscosité ne présente pas d'évolution monotone avec la teneur en bore qui augmente. Elle semble se corrélérer davantage avec les teneurs en eau des différents échantillons (40,6 %  $\text{H}_2\text{O}$  pour  $\text{SiNa}$ , 41,4 %  $\text{H}_2\text{O}$  pour  $\text{SiNaB}$  et 41,2 %  $\text{H}_2\text{O}$  pour  $\text{SiNaB}^+$ ), suggérant que la teneur en bore dans la fenêtre de composition étudiée possède une influence moins prononcée sur la viscosité du gel que sa teneur eau.

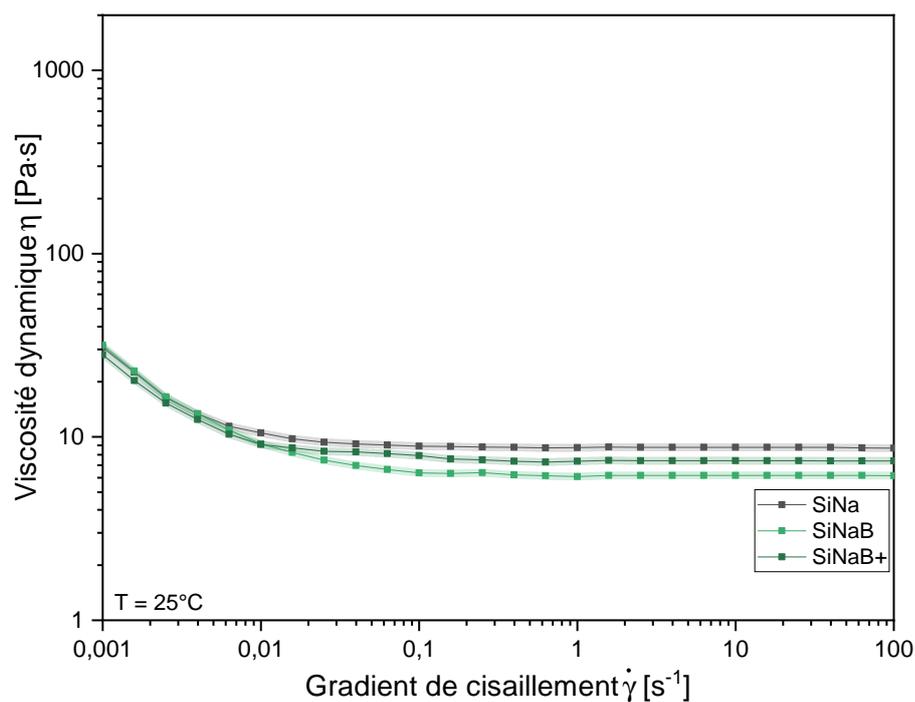


FIGURE B.29 – Courbes d'écoulement obtenues pour les échantillons de gels synthétiques à teneur variable en bore

Les échantillons contenant du calcium (Figure B.30 page suivante) ne montrent pas de variation de viscosité directement corrélable à la teneur en calcium. L'échantillon *SiNaCa* incorpore du calcium à raison d'un rapport Ca/Si de 0,001 et possède une teneur en eau de 41,0%. La faible quantité de calcium ajoutée à ce gel s'accompagne aussi d'une augmentation de la teneur en eau par rapport au gel *SiNa*, si bien que sa viscosité diminue. À l'inverse, pour l'échantillon *SiNaCa+* (Ca/Si = 0,01 et 41,4% $H_2O$ ), la présence d'une plus grande quantité de calcium contrebalance l'influence fluidifiante d'une teneur en eau plus élevée, résultant en une augmentation de la viscosité par rapport au gel *SiNa*.

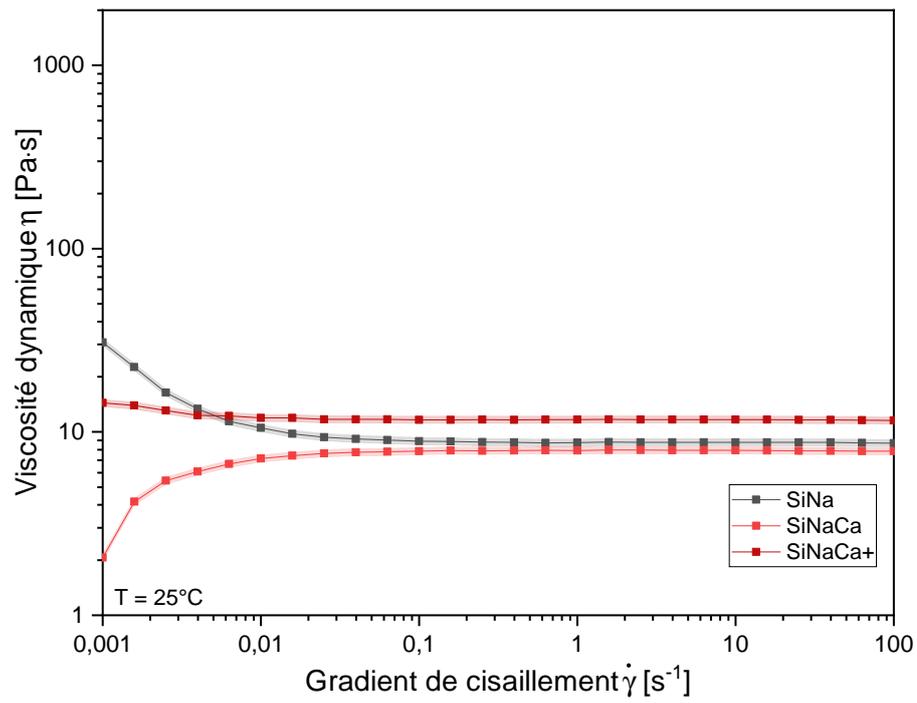


FIGURE B.30 – Courbes d'écoulement obtenues pour les échantillons de gels synthétiques à teneur variable en calcium

# Annexe **C**

## Annexe du chapitre IV

### Sommaire du présent chapitre

---

C.1 Nomenclature des silanols	268
C.2 Observation des cristallites du granulat	268
C.3 Gonflement granulaire au cours de l'attaque alcaline	270
C.4 Représentation des variables d'avancement de dégradation en fonction du temps	271
C.5 Analyse des granulats extraits de bétons par DRX	272

---

## C.1 Nomenclature des silanols

Cette partie vise à détailler la nomenclature établie par BULTEEL et al. [64] pour désigner les silanols  $Q^3$ .

Elle est inspirée de la nomenclature usuelle de la silice  $SiO_2$ , qui considère qu'un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène pontant chacun deux silicium (voir Figure C.1a). Chaque atome d'oxygène possède donc une connectivité de  $\frac{1}{2}$  vis-à-vis de l'atome de silicium central, soit une stœchiométrie de  $4 \times \frac{1}{2} = 2$  atomes d'oxygène par atome de silicium, d'où la formule brute  $SiO_2$  communément employée.

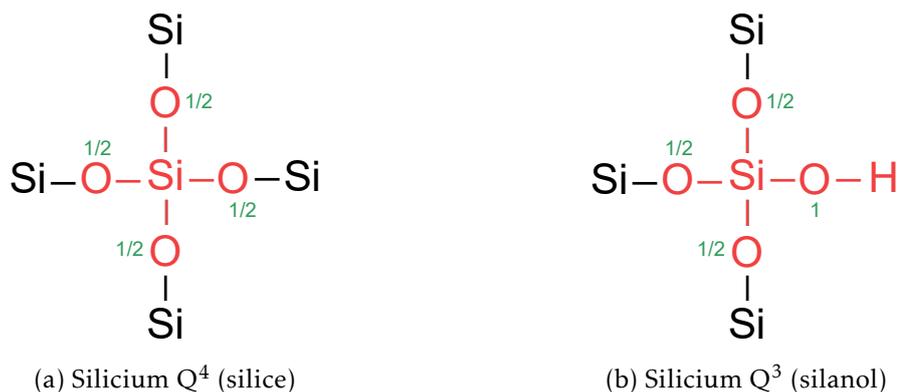


FIGURE C.1 – Définition de la nomenclature employée pour désigner les silanols

De manière analogue, les groupements silanol  $Q^3$  sont constitués (Figure C.1b) :

- d'un atome de silicium (l'atome de connectivité  $Q^3$ );
- de trois atomes d'oxygène pontant deux atomes de silicium chacun, soit un total de  $3 \times \frac{1}{2}$  atomes d'oxygène;
- d'un atome d'oxygène non pontant constitutif du groupement silanol  $-OH$ .

Un groupement silanol  $Q^3$  peut donc être noté  $SiO_{\frac{3}{2}}H$  s'il est protonné,  $SiO_{\frac{3}{2}}^-$  pour l'anion correspondant, ou encore  $SiO_{\frac{3}{2}} \cdots Na$  si la charge négative est équilibrée par un cation sodium.

Cette notation présente notamment l'avantage de permettre de définir une masse molaire pour ces entités ( $M = 69,09 \text{ g/mol}$ ), qui sera utilisée pour calculer la proportion de sites  $Q^3$  présente au sein du granulats après sa dégradation en milieu modèle.

## C.2 Observation des cristallites du granulats

Les affinements de Rietveld réalisés à partir des diffractogrammes obtenus pour le granulats silex dégradé jusqu'à 3 jours dans l'état 2 avec le milieu CaC1 ont permis de mettre en évidence une augmentation de la taille moyenne des cristallites qui constituent le granulats (Figure IV.8 page 194).

Dans la volonté d'observer ces cristallites et de vérifier qu'une évolution de leur taille moyenne se produit avec la dégradation, des échantillons de silex naturel non dégradé et dégradé durant 3 jours avec le milieu CaC1 ont été observés par MEB. La préparation des échantillons a été réalisée selon le protocole décrit ci-après.

Les échantillons sont tamisés à  $160 \mu\text{m}$  puis le passant est introduit dans un flacon en polyéthylène. Un faible volume d'éthanol est ajouté puis le solide est mis en suspension par application d'ultrasons (37 kHz) durant 5 minutes. Un petit volume de suspension

est prélevé à l'aide d'une micro pipette puis quelques gouttes sont déposées sur un scotch carbone préalablement fixé sur un plot métallique. L'éthanol est alors évaporé par un balayage d'air comprimé, puis l'échantillon est métallisé au platine (silex non dégradé) ou au carbone (échantillon de silex dégradé, la métallisation au carbone préférable pour la réalisation d'analyses EDX).

Les clichés MEB obtenus en électrons secondaires (permettant d'observer un contraste topographique) pour des grains de silex avant et après dégradation sont donnés en Figure C.2.

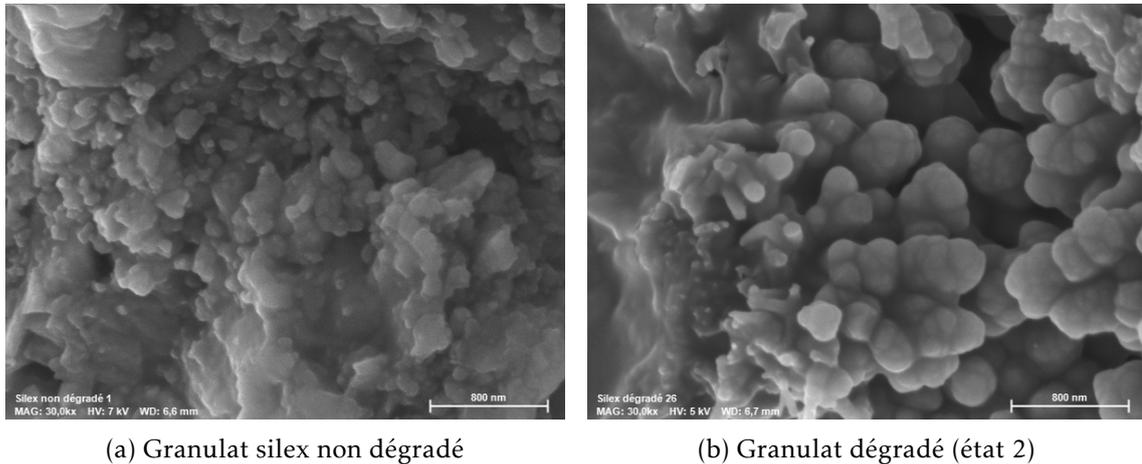


FIGURE C.2 – Clichés MEB du granulat silex naturel et dégradé pendant 3 jours avec le milieu d'attaque CaC1 (électrons secondaires)

Les clichés sont présentés à échelles identiques et montrent que le silex est initialement composé de multiples nodules compacts (Figure C.2a). Ces nodules possèdent une distribution de tailles relativement large, qui est estimée par analyse graphique pour une vingtaine de cristallites. Elle semble centrée autour d'une valeur cohérente avec la valeur de  $(29 \pm 5)$  nm déterminée par l'affinement de Rietveld réalisé pour ce même échantillon.

Les clichés obtenus pour le silex dégradé durant 3 jours avec le milieu CaC1 (Figure C.2b) montrent que les grains de silex sont toujours composés de nodules. Ceux-ci possèdent un faciès arrondi typique d'un processus de dissolution. Ils présentent une taille plus importante ainsi qu'une compacité plus faible, suggérant que les cristallites les plus petits ont été consommés par la dégradation alcaline. Les nodules observés, d'une centaine de nm, semblent être composés de plusieurs cristallites coalescés dont la distribution de tailles reste également dispersée. La taille moyenne de ces cristallites, estimée graphiquement, est également cohérente avec la valeur de  $(84 \pm 43)$  nm obtenue par affinement de Rietveld.

### C.3 Gonflement granulaire au cours de l'attaque alcaline

Le gonflement granulaire subi par le silex au cours de la dégradation alcaline peut être mis en évidence en calculant son volume massique  $\nu$  (ou volume spécifique), défini comme l'inverse de sa masse volumique  $\rho$  (équation C.1). Les valeurs de masse volumique utilisées ont été présentées dans le corps de ce manuscrit en partie IV.2.3.2 page 199.

$$\nu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{C.1})$$

La représentation du volume massique du granulat silex en fonction de la durée de l'attaque qu'il subit (voir Figure C.3) permet de mettre en évidence une tendance croissante. Cette tendance traduit le gonflement des grains de silex sous l'action de la formation de défauts  $Q^3$  au sein de leur réseau siliceux ainsi que la neutralisation des silanols ionisés par les cations (alcalins, calcium) présents dans le milieu d'attaque.

La diminution observée entre 3 j et 8 j de dégradation avec le milieu CaC2 est attribuée à la dissolution avancée des grains de silex, qui conduit à la récupération des grains les mieux cristallisés (constitués de quartz), qui sont plus denses et possèdent donc un volume massique plus faible.

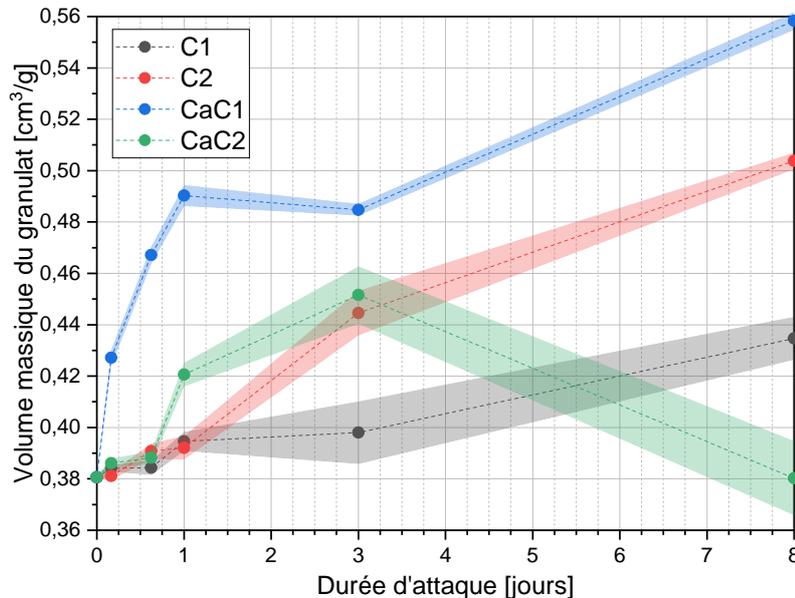


FIGURE C.3 – Évolution du volume massique du silex en fonction de la durée d'attaque alcaline

## C.4 Représentation des variables d'avancement de dégradation en fonction du temps

Cette section a pour but de présenter les variables d'avancement introduites dans le corps du manuscrit en partie IV.2.5 page 202.

La fraction molaire de  $Q^3$  formée au sein du granulat, notée  $FMQ^3$  (à distinguer de  $FMQ^{3*}$ ) est définie par la relation C.2, où  $n_{Q^3}(t_0)$  et  $n_{Q^4}(t_0)$  sont les quantités de  $Q^3$  et  $Q^4$  présents dans le silex naturel et  $n_{Q^3}(t)$  est la quantité de  $Q^3$  formés dans le silex, déterminée par  $\Delta TG$  (équation IV.14 page 190) :

$$FMQ^3 = \frac{n_{Q^3}(t)}{n_{Q^3}(t_0) + n_{Q^4}(t_0)} \quad (C.2)$$

La fraction molaire de  $Q^4$  résiduels au sein du silex, notée  $FMQ^4$  est définie par la relation C.3, où  $n_{Q^4}(t)$  est la quantité de  $Q^4$  restante dans le silex (déterminée par l'équation IV.15 page 190) :

$$FMQ^4 = \frac{n_{Q^4}(t)}{n_{Q^3}(t_0) + n_{Q^4}(t_0)} \quad (C.3)$$

La fraction molaire de  $Q^0$  formés par dissolution du silex, notée  $FMQ^0$  est définie selon l'équation C.4, où  $n_{Q^0}(t)$  est la quantité de  $Q^0$  formés :

$$FMQ^0 = \frac{n_{Q^0}(t)}{n_{Q^3}(t_0) + n_{Q^4}(t_0)} \quad (C.4)$$

La quantité  $n_{Q^0}(t)$  est déterminée selon l'équation C.5 (conservation de la matière) :

$$n_{Q^0}(t) = n_{Q^3}(t_0) + n_{Q^4}(t_0) - (n_{Q^3}(t) + n_{Q^4}(t)) \quad (C.5)$$

Il est ainsi possible de représenter les évolutions des différentes fractions au cours de la dégradation (Figure C.4 page suivante).

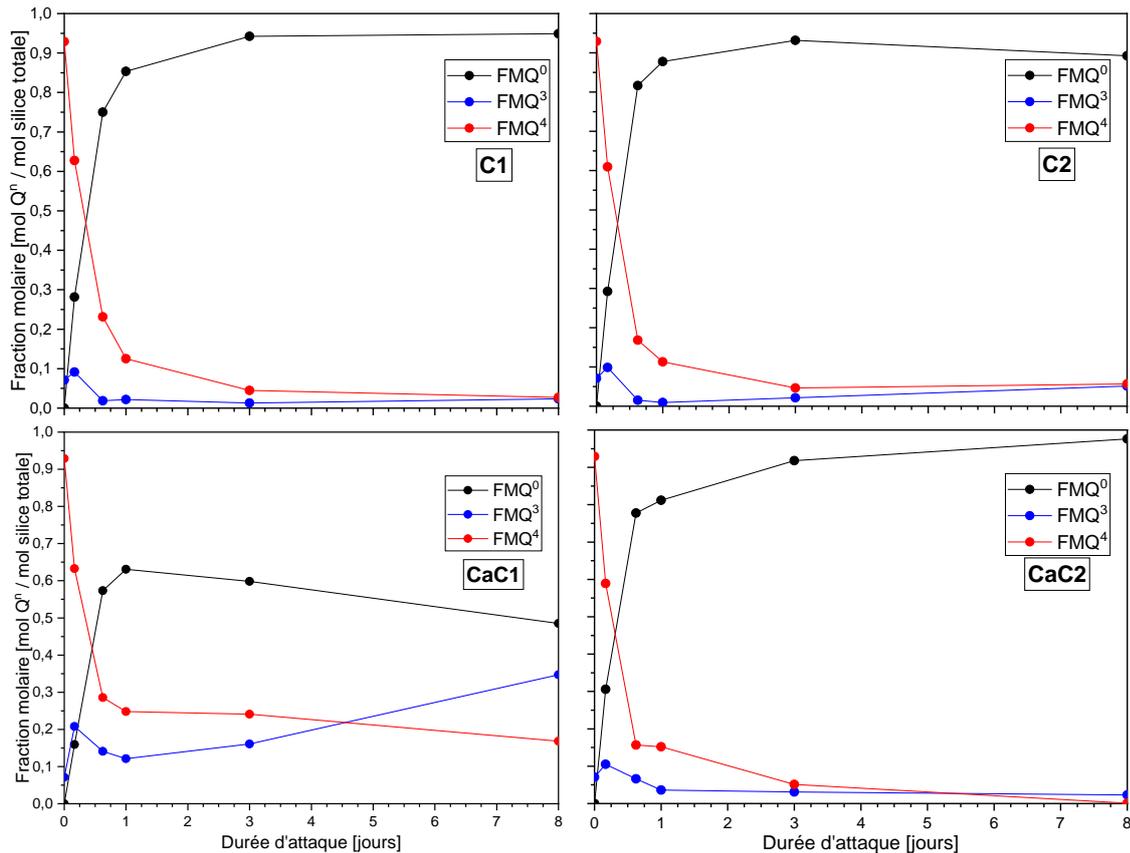


FIGURE C.4 – Représentation des variables d'avancement de dégradation du silex en fonction du temps

## C.5 Analyse des granulats extraits de bétons par DRX

L'analyse des granulats extraits du béton BC2 est tout d'abord réalisée par DRX, pour vérifier l'efficacité du rinçage.

Les diffractogrammes ont été obtenus grâce à un diffractomètre X'pert Pro (Malvern Panalytical) muni d'un générateur de 1800 W (45 kV et 40 mA), utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  d'une anticathode au cuivre ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). La détection est réalisée avec un détecteur linéaire X'Celerator composé de 128 détecteurs ponctuels alignés. Les diffractogrammes sont acquis en réflexion, entre  $5^\circ$  et  $120^\circ 2\theta$ , avec une densité de comptage de 2,112 s par pas de  $0,017^\circ$ .

Les diffractogrammes obtenus sont donnés en Figure C.5 page suivante et sont mis en regard du diffractogramme du silex non dégradé. Ce dernier a été présenté en partie IV.2.2.2 page 191, il a donc été obtenu en transmission, après ajout de silicium au silex pour en quantifier la proportion de phase amorphe par affinement de Rietveld. Ce diffractogramme présente donc également les pics de diffraction du silicium.

Les diffractogrammes acquis à partir des granulats extraits des éprouvettes de béton ne montrent pas la présence de phases cristallines supplémentaires par rapport au silex non dégradé. La remontée aux petits angles observée est attribuée à la présence de silice amorphe, suite à la création de défauts au sein du réseau silicaté du silex. Le traitement chimique mis en œuvre pour extraire les granulats de la matrice cimentaire garantit donc leur pureté.

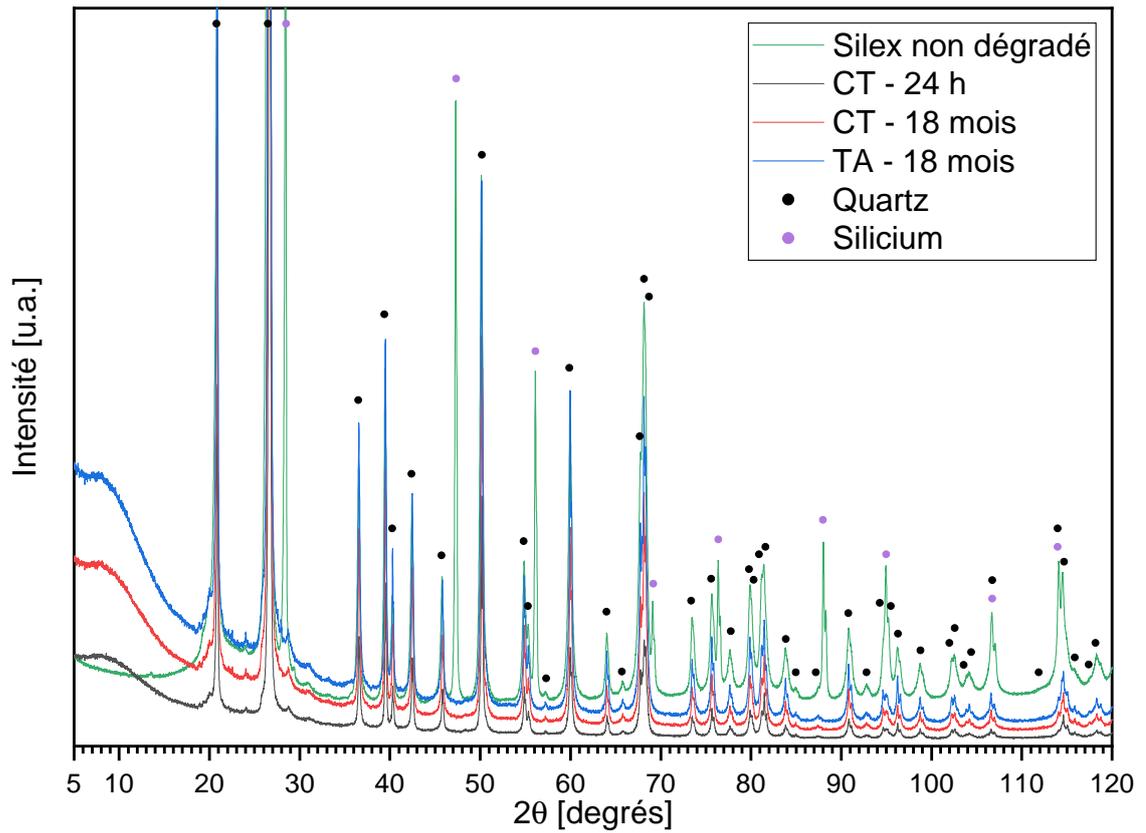


FIGURE C.5 – Diffractogrammes des granulats extraits des éprouvettes de béton BC2 et du silix naturel (avec ajout de silicium)



# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>xi</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xiii</b>
<b>Acronymes</b>	<b>xvii</b>
<b>Sommaire</b>	<b>xix</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xxi</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xxiii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Synthèse bibliographique et positionnement du cas étudié</b>	<b>5</b>
I.1 Réaction alcali-silice dans le cas de bétons formulés pour le génie civil	7
I.1.1 Modèles du mécanisme réactionnel d'attaque de la silice . . . . .	8
I.1.1.1 Modèle de DENT-GLASSER et KATAOKA . . . . .	8
I.1.1.2 Modèle de POOLE . . . . .	8
I.1.1.3 Modèle de WANG et GUILLOT . . . . .	8
I.1.1.4 Approche thermodynamique . . . . .	9
I.1.1.5 Modèle de CHATTERJI . . . . .	12
I.1.1.6 Modèle de BULTEEL et GARCIA-DIAZ . . . . .	13
I.1.2 Modèles du mécanisme de gonflement . . . . .	13
I.1.2.1 Modèle des pressions osmotiques . . . . .	14
I.1.2.2 Modèle de la diffusion des ions . . . . .	14
I.1.2.3 Modèle de la pression de cristallisation . . . . .	15
I.1.2.4 Modèle de la dissipation du gel . . . . .	16
I.1.2.5 Modèle de la double couche électrique . . . . .	16
I.1.2.6 Modèle du gonflement des corps poreux . . . . .	17
I.1.2.7 Modèle de l'expansion des granulats . . . . .	17
I.1.3 Récapitulatif . . . . .	17
I.1.4 Paramètres influençant la réaction alcali-silice . . . . .	18
I.1.4.1 Granulats . . . . .	19
I.1.4.2 Calcium . . . . .	21
I.1.4.3 Alcalins et effet de pessimum . . . . .	23
I.1.4.4 Eau . . . . .	27
I.1.4.5 Température . . . . .	27
I.1.4.6 Récapitulatif . . . . .	28
I.1.5 Caractérisation des produits d'alcali-réaction . . . . .	29

I.1.5.1	Diffraction des rayons X . . . . .	29
I.1.5.2	Fonction de distribution de paires . . . . .	31
I.1.5.3	Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie . . . . .	34
I.1.5.4	Résonance magnétique nucléaire . . . . .	35
I.1.5.5	Spectroscopies Raman et infrarouge . . . . .	39
I.1.5.6	Caractérisations rhéologiques . . . . .	41
I.2	Cas particulier des concentrats d'évaporation cimentés de Doel . . . . .	44
I.2.1	Concentrats . . . . .	44
I.2.2	Cimentation . . . . .	45
I.2.3	Produit observé en surface des colis . . . . .	46
I.3	Récapitulatif . . . . .	49
<b>II</b>	<b>Obtention de produits d'alcali-réaction à partir de bétons</b>	<b>51</b>
II.1	Démarche expérimentale . . . . .	53
II.1.1	Caractérisation des matériaux utilisés . . . . .	53
II.1.1.1	Ciment . . . . .	53
II.1.1.2	Granulats . . . . .	54
II.1.2	Préparation des concentrats simulés . . . . .	59
II.1.3	Préparation des granulats . . . . .	60
II.1.4	Préparation des éprouvettes de béton . . . . .	61
II.1.4.1	Formulation des bétons . . . . .	61
II.1.4.2	Géométries d'éprouvettes . . . . .	62
II.1.4.3	Élaboration des éprouvettes de béton . . . . .	62
II.1.5	Conservation et caractérisation des éprouvettes . . . . .	63
II.1.5.1	Cycle thermique . . . . .	63
II.1.5.2	Conservation des éprouvettes . . . . .	64
II.1.5.3	Plan de caractérisation . . . . .	64
II.2	Reproduction de la réaction alcali-silice au laboratoire . . . . .	68
II.2.1	Suivi macroscopique d'éprouvettes de béton représentatives des enrobés de concentrats . . . . .	68
II.2.1.1	Avant le début du cycle thermique . . . . .	68
II.2.1.2	Échéance 4 h 20 min . . . . .	69
II.2.1.3	Échéance 22 h 30 min . . . . .	70
II.2.1.4	Échéance 141 h 20 min . . . . .	71
II.2.1.5	Échéance 8 mois . . . . .	71
II.2.2	Étude du gel exsudé . . . . .	72
II.2.2.1	Composition du gel au jeune âge du béton . . . . .	72
II.2.2.2	Comportement rhéologique du gel après 8 mois . . . . .	75
II.2.2.3	Composition du gel à 8 mois . . . . .	76
II.2.3	Étude du béton à l'échelle microscopique . . . . .	77
II.2.3.1	Caractérisation de la microstructure . . . . .	77
II.2.3.2	Composition du gel au sein du béton . . . . .	84
II.2.4	Récapitulatif . . . . .	87
II.3	Influence de l'historique thermique . . . . .	88
II.3.1	Suivi macroscopique d'éprouvettes de béton . . . . .	88
II.3.1.1	Après gâchée . . . . .	88
II.3.1.2	Échéance 22 h 30 min . . . . .	89
II.3.1.3	Échéance 141 h 20 min . . . . .	89

II.3.1.4	Échéance 8 mois . . . . .	90
II.3.2	Composition du gel exsudé . . . . .	90
II.3.3	Formation du gel d'alcali-réaction et conséquences sur le béton . . . . .	91
II.3.4	Récapitulatif . . . . .	94
II.4	Influence de la composition du concentrat . . . . .	96
II.4.1	Observations macroscopiques . . . . .	96
II.4.2	Observations microscopiques . . . . .	97
II.4.2.1	Formulation BC0 . . . . .	97
II.4.2.2	Formulation BC1 . . . . .	100
II.4.2.3	Formulation BC2 . . . . .	104
II.4.2.4	Discussion . . . . .	107
II.4.3	Caractérisation des éprouvettes de béton . . . . .	107
II.4.3.1	Variations dimensionnelles . . . . .	107
II.4.3.2	Variations pondérales . . . . .	108
II.4.3.3	Essais acoustiques . . . . .	109
II.4.3.4	Porosité accessible à l'eau . . . . .	110
II.4.3.5	Résistances mécaniques en compression et en flexion . . . . .	111
II.4.4	Récapitulatif . . . . .	113
II.5	Conséquences de la réaction alcali-silice dans les enrobés de concentrats . . . . .	115
II.5.1	Caractérisation des éprouvettes de béton . . . . .	115
II.5.1.1	Variations dimensionnelles . . . . .	115
II.5.1.2	Variations pondérales . . . . .	116
II.5.1.3	Essais acoustiques . . . . .	117
II.5.1.4	Porosité accessible à l'eau . . . . .	118
II.5.1.5	Résistances mécaniques en compression et en flexion . . . . .	119
II.5.1.6	Pression de gonflement . . . . .	121
II.5.2	Récapitulatif . . . . .	123
II.6	Conclusion . . . . .	124
<b>III</b>	<b>Produits d'alcali-réaction synthétiques</b> . . . . .	<b>125</b>
III.1	Formulation et synthèse des gels synthétiques . . . . .	127
III.1.1	Formulation des gels . . . . .	127
III.1.2	Protocole de synthèse . . . . .	129
III.1.2.1	Préparation des solutions mères . . . . .	129
III.1.2.2	Mélange des solutions mères . . . . .	130
III.1.2.3	Évaporation de l'eau excédentaire . . . . .	131
III.1.2.4	Transfert et conservation des échantillons . . . . .	131
III.1.3	Vérification de la composition . . . . .	132
III.1.3.1	Double dissolution acide-base . . . . .	133
III.1.3.2	Dissolution dans l'eau . . . . .	133
III.1.4	Récapitulatif . . . . .	135
III.2	Comportement du gel vis-à-vis de l'environnement . . . . .	136
III.2.1	Mise en évidence de la carbonatation . . . . .	136
III.2.2	Séchage et reprise d'eau . . . . .	138
III.2.2.1	Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau . . . . .	138
III.2.2.2	Suivi pondéral en boîte à gants . . . . .	140
III.2.3	Récapitulatif . . . . .	142
III.3	Caractérisations structurales . . . . .	143
III.3.1	Eau contenue dans le gel . . . . .	143

III.3.1.1	Analyse thermogravimétrique . . . . .	143
III.3.1.2	Calorimétrie à balayage différentiel basse température . . . . .	144
III.3.2	Réseau silicaté . . . . .	146
III.3.2.1	Diffraction des rayons X . . . . .	146
III.3.2.2	Fonction de distribution de paires . . . . .	148
III.3.2.3	Spectroscopie Raman . . . . .	150
III.3.2.4	Résonance Magnétique Nucléaire du <sup>29</sup> Si . . . . .	153
III.3.3	Récapitulatif . . . . .	158
III.4	Caractérisations rhéologiques . . . . .	160
III.4.1	Établissement du protocole de caractérisation . . . . .	160
III.4.2	Caractérisation d'un gel synthétique complet . . . . .	163
III.4.2.1	Stabilité du gel dans le temps . . . . .	163
III.4.2.2	Domaine de viscoélasticité linéaire . . . . .	164
III.4.2.3	Propriétés en écoulement . . . . .	165
III.4.3	Influence de la température . . . . .	167
III.4.4	Influence de la composition . . . . .	169
III.4.5	Récapitulatif . . . . .	171
III.5	Conclusion . . . . .	173
<b>IV</b>	<b>Dégradation du granulat silex en milieu alcalin modèle</b>	<b>177</b>
IV.1	Milieu réactionnel modèle . . . . .	179
IV.1.1	Présentation du mécanisme réactionnel considéré . . . . .	179
IV.1.1.1	Étape 1 – Création de défauts dans le réseau siliceux constitutif du granulat . . . . .	179
IV.1.1.2	Étape 2 – Dissolution de la silice . . . . .	180
IV.1.1.3	Étape 3 – Précipitation de C-(N)-(K)-S-H . . . . .	180
IV.1.1.4	Récapitulatif . . . . .	181
IV.1.2	Mise en œuvre du milieu réactionnel modèle . . . . .	181
IV.1.2.1	Préparation des réactifs et programme expérimental . . . . .	181
IV.1.2.2	Attaque du granulat siliceux . . . . .	183
IV.1.2.3	Destruction du milieu réactionnel résiduel . . . . .	184
IV.1.2.4	Recondensation du réseau siliceux . . . . .	185
IV.1.3	Récapitulatif . . . . .	185
IV.2	Suivi de la dégradation du granulat silex . . . . .	187
IV.2.1	Évolution de la masse de silex résiduelle . . . . .	187
IV.2.2	Dégradation du réseau siliceux . . . . .	188
IV.2.2.1	Évolution de la quantité de défauts . . . . .	188
IV.2.2.2	Diffraction des rayons X . . . . .	191
IV.2.2.3	Résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup> Si . . . . .	195
IV.2.3	Évolution des propriétés physiques du silex . . . . .	197
IV.2.3.1	Surface spécifique . . . . .	198
IV.2.3.2	Masse volumique . . . . .	199
IV.2.4	Précipitation de la silice dissoute . . . . .	200
IV.2.5	Discussion . . . . .	202
IV.3	Étude des phases néoformées . . . . .	205
IV.3.1	Récupération des phases . . . . .	205
IV.3.2	Caractérisation . . . . .	205
IV.3.3	Récapitulatif . . . . .	208
IV.4	Lien avec le milieu réel . . . . .	210

IV.4.1	Extraction des granulats . . . . .	210
IV.4.2	Caractérisation . . . . .	211
IV.4.3	Récapitulatif . . . . .	212
IV.5	Conclusion . . . . .	213
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>215</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>221</b>
<b>A Annexe du chapitre II</b>		<b>237</b>
A.1	Reproduction de la réaction alcali-silice – Caractérisation des matières premières . . . . .	238
A.2	Influence de la température – Caractérisation microstructurale de bétons)	240
A.2.1	Béton BC2 soumis au cycle thermique âgé de 18 mois . . . . .	240
A.2.2	Béton BC2 non soumis au cycle thermique âgé de 28 jours . . . . .	240
A.2.3	Béton BC2 non soumis au cycle thermique âgé de 18 mois . . . . .	241
<b>B Annexe du chapitre III</b>		<b>243</b>
B.1	Vérification de la composition des gels . . . . .	244
B.2	Mise en évidence de la carbonatation dans le gel complet . . . . .	245
B.3	Reprise en eau et séchage du gel complet . . . . .	247
B.3.1	Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau . . . . .	247
B.3.2	Essai en boîte à gants . . . . .	249
B.4	Caractérisations structurales . . . . .	249
B.4.1	dsc basse température . . . . .	249
B.4.2	Diffraction des rayons X de gels radioactifs . . . . .	250
B.4.3	Fonction de distribution de paires . . . . .	251
B.4.4	Spectroscopie Raman . . . . .	254
B.4.5	Résonance magnétique nucléaire du $^{29}\text{Si}$ . . . . .	259
B.4.5.1	Caractérisation des gels synthétiques . . . . .	259
B.4.5.2	Comparaison au <i>water glass</i> . . . . .	262
B.5	Étude du comportement rhéologique . . . . .	264
B.5.1	Établissement du protocole de caractérisation . . . . .	264
B.5.2	Influence de la composition . . . . .	264
<b>C Annexe du chapitre IV</b>		<b>267</b>
C.1	Nomenclature des silanols . . . . .	268
C.2	Observation des cristallites du granulat . . . . .	268
C.3	Gonflement granulaire au cours de l'attaque alcaline . . . . .	270
C.4	Représentation des variables d'avancement de dégradation en fonction du temps . . . . .	271
C.5	Analyse des granulats extraits de bétons par DRX . . . . .	272
<b>Table des matières</b>		<b>275</b>





## ÉTUDE DE LA RÉACTION ALCALI-SILICE AU SEIN DE BÉTONS FORMULÉS POUR LE CONDITIONNEMENT DE CONCENTRATS D'ÉVAPORATION

### Résumé

La production d'électricité d'origine nucléaire génère des déchets radioactifs dont la gestion constitue un enjeu industriel et environnemental de premier plan. Ainsi, les effluents aqueux de faible ou moyenne activité peuvent être concentrés par évaporation, puis immobilisés avec un liant hydraulique (ciment Portland, généralement) avant d'être envoyés en stockage. Des interactions peuvent néanmoins se produire entre certains constituants du déchet et les phases cimentaires ou les granulats ajoutés et affecter la stabilité du matériau obtenu. Ainsi, la formation d'une substance gélatineuse a-t-elle été observée à la surface de certains colis de concentrats d'évaporation cimentés produits dans les années 1980 à la centrale de Doel en Belgique. Elle pourrait résulter d'une réaction entre la silice des granulats et la solution interstitielle très alcaline du matériau cimentaire. Ses propriétés semblent toutefois différer de celles des gels d'alcali-réaction classiquement décrits dans le génie civil. Ce travail de thèse vise donc à mieux comprendre les processus impliqués dans la formation du gel au sein des enrobés de concentrats et à caractériser ses propriétés, en lien avec sa composition et sa structure. L'objectif premier est de reproduire le gel au laboratoire. Deux méthodes sont mises en œuvre avec succès. Des éprouvettes de béton incorporant un déchet simulé et un granulat siliceux réactif de type silex sont élaborées puis soumises à un cycle thermique représentatif de l'historique thermique au jeune âge des enrobés. Des gels synthétiques sont également directement préparés par mélange de solutions salines concentrées à une solution de silicates de sodium. Les caractérisations réalisées sur les gels obtenus mettent en évidence leurs caractères hygroscopique et efflorescent ainsi que leur forte tendance à la carbonatation, nécessitant la prise de précautions particulières lors de leur analyse. Ces gels, structurellement représentatifs des gels réels, possèdent une structure amorphe ou nanocristalline qui reste faiblement influencée par leur composition chimique dans les fenêtres étudiées. Ils présentent un comportement de fluide newtonien, leur viscosité dépendant au premier ordre de leur teneur en eau et de la température. Le deuxième objectif est de préciser l'influence de la composition des concentrats cimentés et de l'historique thermique des enrobés sur la cinétique de formation du gel, ainsi que sur l'endommagement causé aux enrobés. Il apparaît que l'incorporation de concentrats alcalins favorise l'expansion et la fissuration du béton. De façon opposée, une élévation de température au jeune âge, en permettant l'exsudation du gel, accroît la stabilité ultérieure du matériau. Enfin, la dégradation des granulats par la réaction alcali-silice est approfondie d'une part en étudiant le comportement des granulats en milieu alcalin modèle et d'autre part en caractérisant des granulats extraits d'éprouvettes de béton artificiellement vieilles. Il est montré que le granulat dégradé en milieu modèle est soumis à une compétition entre sa dissolution et la création de défauts dans son réseau silicaté (amorphisation), induisant une diminution de sa densité ainsi qu'une augmentation de sa surface spécifique. Le milieu modèle s'avère une approche intéressante pour atteindre sur des temps courts une dégradation très avancée des granulats.

**Mots clés :** béton, conditionnement de déchets nucléaires, réaction alcali-silice

---

## STUDY OF ALKALI-SILICA REACTION OCCURRING IN CONCRETES DESIGNED FOR EVAPORATOR CONCENTRATES IMMOBILIZATION

### Abstract

Electricity production from nuclear power plants generates radioactive wastes, the management of which represents a major industrial and environmental concern. Thus, low – or intermediate – level radioactive aqueous waste streams may be concentrated by evaporation, and immobilized with a hydraulic binder (Portland cement, usually), before being sent to disposal. Nevertheless, interactions may occur between some components of the waste and the cement phases or aggregates, and decrease the stability of the final waste forms. Thereby, the formation of a gel-like product has been recently observed on the surface of some cemented drums of evaporator concentrates, which were produced in the 80's at Doel nuclear power plant in Belgium. This product may result from a reaction between silica from the aggregates and the very alkaline pore solution of the concrete. However, its properties seem to differ from those reported for alkali-silica gels in civil engineering. Thus, this work aims at better understanding the processes involved in the gel formation within the cement-waste forms and at characterizing its properties, linked to its composition and structure.

The first objective is to reproduce the gel in the laboratory. Two methods are successfully developed. Concrete specimens comprising a surrogate waste and a reactive siliceous aggregate (flint) are designed and submitted to a thermal cycle representative of the early-age thermal history of the cemented drums produced at Doel. Synthetic gels are also directly prepared by mixing concentrated saline solutions with a sodium silicate solution.

Characterizations achieved on the resulting gels highlight their hygroscopic and efflorescent behaviors, as well as their high tendency to undergo carbonation, requiring a careful handling while analyzing them. These gels, structurally representative of real gels, exhibit an amorphous or nanocrystalline structure that remains weakly influenced by their chemical composition in the studied domain. They exhibit a Newtonian fluid behavior, their viscosity depending mainly on their water content and on the temperature.

The second objective is to refine the influence of the cemented concentrates composition and concrete thermal history on the gel formation rate, as well as on the damage caused to the cementitious material. The incorporation of alkaline concentrates promotes the expansion and cracking of the concrete. Conversely, a temperature rise at early age, by allowing the gel exudation, improves the subsequent stability of the material.

Finally, the aggregate degradation by alkali-silica reaction is investigated on the first hand by looking at the aggregate behavior in ideal alkaline medium, and on the second hand by characterizing aggregates extracted from artificially aged concrete specimens. Two competitive behaviors are outlined for the aggregate degraded in ideal medium: dissolution, and creation of flaws in its siliceous network (amorphisation), which decreases its volumetric mass density and increases its specific surface area. The ideal medium is shown to be an interesting approach to reach high degrees of degradation within a short period.

**Keywords:** alkali-silica reaction, concrete, nuclear waste management

---

Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement – Institut Mines Télécom Lille-Douai  
– 764 boulevard Lahure – 59500, Douai – France

Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement – Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives – 30200, Chusclan – France