



**HAL**  
open science

# Mise au point d'un mortier de piégeage à réseau poreux contrôlé

Sandy Lanier

► **To cite this version:**

Sandy Lanier. Mise au point d'un mortier de piégeage à réseau poreux contrôlé. Génie civil. Centrale Lille Institut, 2020. Français. NNT : 2020CLIL0027 . tel-03273610

**HAL Id: tel-03273610**

**<https://theses.hal.science/tel-03273610v1>**

Submitted on 29 Jun 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.

CENTRALE LILLE

## THESE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

En Spécialité : Génie Civil

Par :

Sandy LANIER

DOCTORAT DELIVRE PAR CENTRALE LILLE

Titre de la thèse :

### **Mise au point d'un mortier de piégeage à réseau poreux contrôlé**

Soutenue le 15 décembre 2020 devant le jury d'examen :

**Présidente** : Murielle Rivenet, Professeur, Centrale Lille

**Rapporteur** : Christophe Lanos, IUT de Rennes, Professeur

**Rapporteur** : Stéphanie Bonnet, Maître de conférences HDR, Université de Nantes Saint Nazaire

**Membre** : David LAMBERTIN, ingénieur R&D, CEA DEN

**Invité** : Franck Agostini, Maître de conférences HDR, Centrale Lille

**Invité** : Pierre HENOCQ, ingénieur R&D, Andra

**Invité** : Victor Duffort, Chargé de recherches, CNRS

**Co-encadrante** : Cyrille ALBERT-MERCIER, maître de conférences, LMCPA, UPHF-INSA Hauts de France

**Directrice de thèse** : Catherine DAVY, Professeur, Centrale Lille

Thèse préparée au laboratoire UCCS, UMR CNRS 8181, École doctorale SPI 072

# Table des matières

## **INTRODUCTION GENERALE : CONTEXTE INDUSTRIEL ET PROBLEMATIQUES ASSOCIEES ..... 7**

1.	SPECIFICITES DE L'INDUSTRIE NUCLEAIRE FRANÇAISE .....	7
1.1.	FONCTIONNEMENT DU CŒUR DE REACTEUR : LA REACTION DE FISSION NUCLEAIRE .....	8
1.2.	NOTION DE RAYONNEMENTS IONISANTS .....	9
1.3.	LA GESTION DES DECHETS RADIOACTIFS EN FRANCE .....	10
2.	UNE SOLUTION PROPOSEE POUR L'AVENIR : LA FUSION NUCLEAIRE .....	12
2.1.	LA FUSION NUCLEAIRE .....	12
2.2.	LE RÉACTEUR THERMONUCLÉAIRE EXPÉRIMENTAL INTERNATIONAL ITER (POUR <i>INTERNATIONAL THERMONUCLEAR EXPERIMENTAL REACTOR</i> ) .....	13
2.3.	CARACTERISTIQUES DU COMBUSTIBLE PRINCIPAL D'ITER : LE TRITIUM .....	14
3.	PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES DE LA GESTION DES DECHETS DEGAGEANT DES GAZ .....	14
3.1.	CAS DU TRITIUM ET DES DECHETS TRITIÉS .....	15
3.2.	DEGAGEMENTS GAZEUX ISSUS DE DECHETS RADIOACTIFS .....	16
4.	BILAN ET OBJECTIFS DE LA THESE .....	16

## **CHAPITRE 1 - ETAT DE L'ART : MATRICES CIMENTAIRES D'IMMOBILISATION ET PIEGEAGE DE TRITIUM..... 19**

1.	MATRICES CIMENTAIRES D'IMMOBILISATION .....	19
1.1.	NOTIONS DE PATE DE CIMENT, MORTIER ET BETON .....	19
1.2.	LE SQUELETTE GRANULAIRE .....	20
1.3.	NOTIONS SUR LA PATE DE CIMENT PORTLAND.....	30
1.4.	STRUCTURE POREUSE D'UN MATERIAU A BASE DE CIMENT PORTLAND HYDRATE .....	37
1.5.	EAU RETENUE DANS UN MATERIAU AU CIMENT PORTLAND HYDRATE .....	41
1.6.	TRANSPORT DE FLUIDES AU TRAVERS DES MATERIAUX A BASE DE CIMENT PORTLAND .....	43
1.7.	COMMENT OBTENIR UN MORTIER FLUIDE ET A POROSITE CONTROLEE INCORPORANT UN PIEGEUR A $H_2/{}^3H$ ? ..	45
2.	COMPORTEMENT DES MATERIAUX CIMENTAIRES DEDIES A L'IMMOBILISATION DE DECHETS RADIOACTIFS .....	51
2.1.	NOTIONS SUR LA RADIOLYSE DE L'EAU DANS LES MATRICES CIMENTAIRES .....	51
2.2.	EVALUATION DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE DANS LES MATRICES CIMENTAIRES .....	53
3.	SOLUTIONS EXISTANTES POUR LE PIEGEAGE DE TRITIUM ET D'HYDROGENE .....	58
3.1.	LES DIFFERENTES FAMILLES DE PIEGEURS A HYDROGENE .....	59
3.2.	LE PIEGEUR $MnO_2/Ag_2O$ .....	59
3.3.	LES MATERIAUX CIMENTAIRES D'IMMOBILISATION ET DE PIEGEAGE DU BREVET CEA.....	64
3.	BILAN ET DEMARCHE DE TRAVAIL.....	66

## **CHAPITRE 2 : GRANULATION DU PIEGEUR..... 69**

1.	ETAT DE L'ART SUR LA GRANULATION .....	69
1.1.	CAS PARTICULIER DE LA GRANULATION PAR VOIE HUMIDE .....	70

1.2.	LIAISONS PARTICULAIRES FORMEES AU COURS DE LA GRANULATION HUMIDE .....	71
1.3.	MECANISMES DE FORMATION ET CROISSANCE DES GRAINS EN GRANULATION HUMIDE .....	71
1.4.	DISPOSITIFS DE MELANGE EN GRANULATION HUMIDE.....	72
1.5.	EXEMPLE DE L'AGGLOMERATION EN MELANGEUR-MALAXEUR .....	73
1.6.	PARAMETRES DU PROCESSUS DE GRANULATION HUMIDE EN MELANGEUR-MALAXEUR .....	74
2.	METHODE : PROTOCOLE DE GRANULATION RETENU.....	74
2.1.	A GRANDE ECHELLE.....	76
2.2.	A PETITE ECHELLE .....	76
2.3.	CRITERES DE MESURE DE LA RESISTANCE DES GRANULES.....	77
3.	MATERIAUX .....	78
3.1.	ORIGINE DES POUDRES : CIMENTS, $MnO_2$ ET PIEGEUR.....	78
3.2.	CARACTERISATION PHYSIQUE.....	79
4.	RESULTATS DE GRANULATION A GRANDE ECHELLE .....	83
4.1.	ETUDE PARAMETRIQUE : POURCENTAGE DE CIMENT CEM I.....	84
4.2.	ETUDE PARAMETRIQUE : POURCENTAGE D'EAU .....	88
4.3.	ETUDE DE L'ACCELERATION DU PROTOCOLE DE TAMISAGE : EFFET DU TEMPS DE CURE.....	89
5.	CARACTERISATION DES GRANULES A GRANDE ECHELLE .....	91
5.1.	MORPHOLOGIE DES GRANULES OBSERVEE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	91
5.2.	DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES PAR ADSORPTION D'AZOTE.....	92
6.	RESULTATS DE GRANULATION A PETITE ECHELLE.....	95
6.1.	IMPACT DU CHANGEMENT D'ECHELLE AVEC LES CV .....	95
6.2.	GRANULATION DU $MnO_2$ ET DU PIEGEUR.....	96
7.	CONCLUSION SUR L'ETUDE DE GRANULATION .....	102

### **CHAPITRE 3 : FORMULATION DE MORTIERS DE PIEGEAGE AU CIMENT PORTLAND .....103**

1.	DEMARCHE GENERALE DE FORMULATION.....	103
2.	MATERIAUX.....	106
2.1.	SABLES .....	106
2.2.	SUPER-PLASTIFIANT .....	108
2.3.	MORTIER DE REFERENCE .....	108
3.	METHODES.....	109
3.1.	MESURE DE LA COMPACITE DES SQUELETES GRANULAIRES.....	109
3.2.	MISE EN ŒUVRE ET CONSERVATION DES MORTIERS .....	110
3.3.	CARACTERISATION DES PROPRIETES A L'ETAT FRAIS.....	110
3.4.	CARACTERISATIONS DES PROPRIETES A L'ETAT DURCI .....	111
4.	ETUDE PRELIMINAIRE DE FORMULATION .....	112
4.1.	ETUDE PARAMETRIQUE.....	112
4.2.	EFFET DE VARIATIONS DE LA COMPOSITION DU SQUELETTE GRANULAIRE .....	113
4.3.	EMPLOI DE GRANULES EN SUBSTITUTION PARTIELLE DU SQUELETTE GRANULAIRE .....	115
5.	ETUDE DE FORMULATION .....	116
5.1.	METHODE RETENUE .....	116
5.2.	CARACTERISATION DES MATERIAUX DE REFERENCE .....	118

5.3.	CARACTERISATIONS DES MORTIERS A SQUELETTE GRANULAIRE MODIFIE .....	120
5.4.	AUTRES PROPRIETES DES MORTIERS RETENUS .....	125
6.	CONCLUSIONS.....	131

**CHAPITRE 4 : DURABILITE DES MORTIERS DE PIEGEAGE AU CIMENT PORTLAND.....134**

1.	DURABILITE PAR L'APPROCHE PERFORMANTIELLE .....	135
1.1.	MATERIAUX.....	135
1.2.	METHODES.....	135
1.3.	RESULTATS ET ANALYSES : CARACTERISATION DU RESEAU POREUX.....	142
1.4.	RESULTATS ET ANALYSES : CARACTERISATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT DE GAZ .....	151
1.5.	CONCLUSIONS.....	156
2.	INTERACTIONS ENTRE CIMENT PORTLAND ET PIEGEUR.....	157
2.1.	METHODES.....	157
2.2.	RESULTATS ET ANALYSES .....	161
2.3.	CONCLUSION SUR LES INTERACTIONS CIMENT HYDRATE/PIEGEUR.....	178
3.	INTERACTIONS ENTRE L'EAU PORALE DU CIMENT PORTLAND ET LE PIEGEUR .....	180
3.1.	OBSERVATIONS PRELIMINAIRES AU MEB .....	180
3.2.	METHODE D'ANALYSE DES INTERACTIONS PIEGEUR/EAU PORALE DU CIMENT PORTLAND.....	182
3.3.	RESULTATS D'IDENTIFICATION DES PHENOMENES DE SORPTION .....	184
3.4.	CONCLUSION SUR LES INTERACTIONS EAU PORALE DU CIMENT PORTLAND /PIEGEUR .....	187
4.	CONCLUSIONS DU CHAPITRE .....	187

**CHAPITRE 5 : PERFORMANCES DE PIEGEAGE DES MORTIERS AU  $MnO_2/Ag_2O$  .....189**

1.	METHODE : ESSAI DE PIEGEAGE IN SITU D'HYDROGENE PAR IRRADIATION GAMMA .....	189
1.1	PREPARATION DES MATERIAUX .....	189
1.2-	PROTOCOLE D'IRRADIATION .....	190
1.3-	DEPOUILLEMENT DES MESURES .....	192
2.	RESULTATS ET ANALYSES : PERFORMANCES DE PIEGEAGE ET STRUCTURE PORALE APRES IRRADIATION GAMMA..	193
2.1.	PERFORMANCES DE PIEGEAGE DES MORTIERS AU $MnO_2/Ag_2O$ .....	193
2.2.	PERFORMANCES DE PIEGEAGE DES MORTIERS AU $MnO_2$ .....	198
2.3.	MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE PORALE DES MORTIERS .....	204
3.	CONCLUSIONS.....	205

**CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....207**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....209**

ANNEXES.....	218
ANNEXE 1 : MECANISMES DE FORMATION DE LA PATE DE CIMENT HYDRATEE .....	218
ANNEXE 2 : FICHES TECHNIQUES DES CIMENTS CEM I 52,5 R CE CP2 NF ET CEM V/A (S-V) 32,5 N-LH HSR LA	221

ANNEXE 3 : COMPLEMENTS A L'ETUDE DE FORMULATION .....	224
ANNEXE 3.1 : METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DES MORTIERS .....	224
ANNEXE 3.2 : ETUDE PRELIMINAIRE DE FORMULATION .....	227
ANNEXE 4.....	251
A4.1 : METHODE D'ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX) .....	251
A4.2 : PROTOCOLES D'ANALYSE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DU SOLIDE.....	251
A4.3 : CARACTERISATION CHIMIQUE DES POUDRES .....	252
A4.4 : DECOMPOSITION DES SPECTRES RMN DU SILICIUM-29 .....	256
A4.5 : DECOMPOSITION DES SPECTRES RMN DE L'ALUMINIUM-27 .....	261
A4.6. : PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR LES ANALYSES AU MEB .....	264
ANNEXE 5 : DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORES DES MORTIERS TER-V-48 ET QUAT-V-48 AVANT ET APRES IRRADIATION GAMMA .....	266

## **Glossaire :**

**ANDRA** : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs

**Becquerel (Bq)** : activité de la matière radioactive, nombre de désintégrations par seconde

**CEA** : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

**SFEN** : Société Française d'Énergie Nucléaire

## Introduction générale : Contexte industriel et problématiques associées

Cette thèse s'inscrit dans le contexte industriel de la gestion des déchets de l'industrie nucléaire française, dont l'objectif principal est la production d'énergie électrique.

### 1. Spécificités de l'industrie nucléaire française

A l'heure actuelle, la production mondiale d'électricité est issue pour 64 % environ des énergies fossiles (provenant du charbon, du pétrole et du gaz naturel), pour 10 % de l'énergie nucléaire et pour 26 % des énergies renouvelables (provenant de l'hydraulique, de la biomasse et des déchets, de l'éolien et du solaire photovoltaïque) (source : <https://www.sfen.org/energie-nucleaire/panorama-nucleaire/nucleaire-monde>).

La France ne dispose pas d'assez de ressources énergétiques d'origine fossile (gaz, pétrole ou charbon) pour produire l'électricité nécessaire à ses besoins, et elle doit les importer. Ainsi, le choc pétrolier des années 70 a accentué le développement de l'énergie nucléaire en France afin de limiter cette dépendance aux énergies fossiles. En 2019, l'énergie nucléaire représente 71 % de la production d'électricité française contre 21 % pour les énergies renouvelables et 8 % pour les énergies fossiles (source : [https://www.rte-france.com/sites/default/files/bilan-electrique-2019\\_0.pdf](https://www.rte-france.com/sites/default/files/bilan-electrique-2019_0.pdf)). Avec son important parc nucléaire la France garantit son approvisionnement et exporte même une partie de son électricité vers d'autres pays membres de l'Union Européenne. L'industrie nucléaire permet aux industries françaises de bénéficier d'un des prix de l'électricité les plus bas d'Europe.

En plus de ces avantages économiques, l'énergie nucléaire permet au système électrique français d'avoir de bonnes performances en matière de lutte contre le réchauffement climatique, puisque cette énergie est à 97 % bas carbone (émissions de CO<sub>2</sub> inférieures à la moyenne des activités productrices de CO<sub>2</sub>) (source : <https://www.sfen.org/energie-nucleaire/panorama-nucleaire/nucleaire-france>). Mais l'activité nucléaire, comme toute autre industrie, a un impact sur l'environnement avec notamment la production de rejets radioactifs et/ou chimiquement réactifs. Les installations nucléaires sont soumises à des contrôles et à une surveillance stricte afin de limiter l'impact de ces rejets sur l'environnement. Le souci avec l'activité nucléaire est plutôt lié aux déchets radioactifs qu'elle génère. L'objectif des industriels du nucléaire est de trouver une solution permettant de limiter l'impact de ces déchets sur l'environnement et la population.

L'industrie nucléaire dispose aussi d'un savoir-faire technologique lié à tous les procédés qu'elle utilise (extraction de l'uranium, construction de centrales nucléaires, fabrication et retraitement du combustible, conditionnement des déchets). Cela permet à la France de maîtriser la production en totalité et d'assurer son indépendance énergétique. Ainsi, l'industrie nucléaire s'intéresse au retraitement des combustibles usés, afin de diminuer

l'importation d'uranium et de réduire significativement le volume des déchets radioactifs. Afin de mieux appréhender le processus de fabrication actuel de l'énergie nucléaire (la fission nucléaire), intéressons-nous maintenant au fonctionnement d'une centrale nucléaire française, et à celui de son cœur de réacteur.

### 1.1. Fonctionnement du cœur de réacteur : la réaction de fission nucléaire

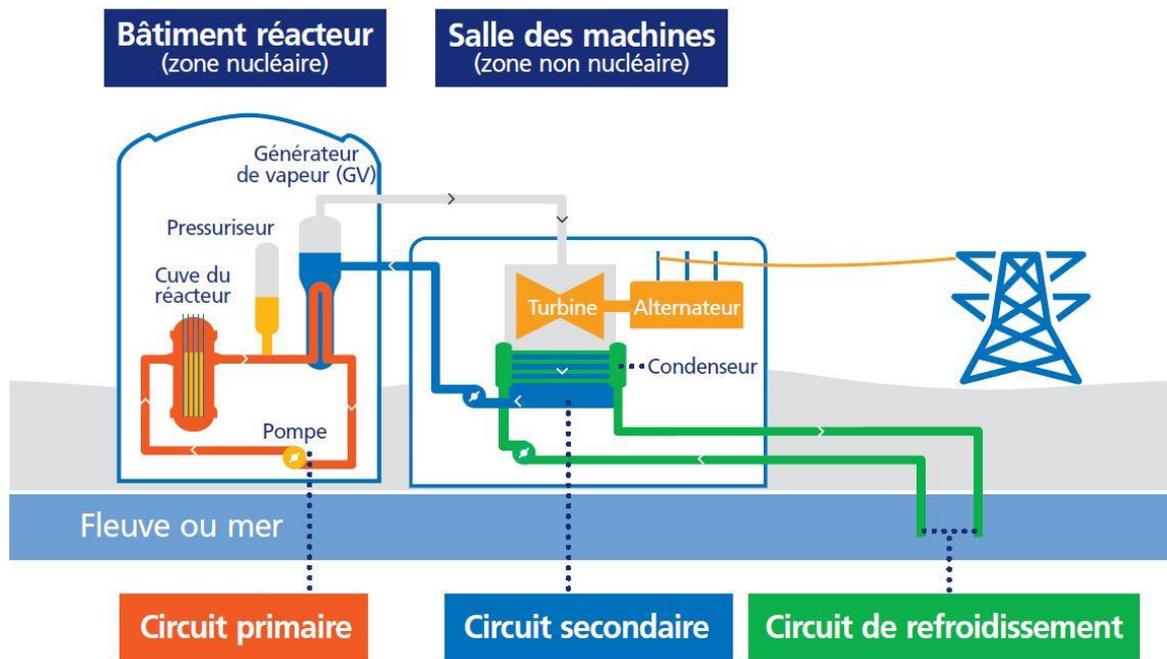


Figure 1 : présentation générale d'une centrale nucléaire, (Source : [www.edf.fr](http://www.edf.fr))

Une centrale nucléaire permet, comme une centrale thermique, de transformer la chaleur en électricité. En effet, la vapeur d'eau formée dans le circuit secondaire permet d'actionner une turbine et un alternateur permettant de transformer l'énergie thermique en énergie électrique (voir Figure 1).

Dans le circuit primaire, c'est la fission d'un noyau atomique, localisé dans la cuve du réacteur, qui fournit la chaleur nécessaire pour produire la vapeur d'eau. Le parc électronucléaire français est composé de 58 réacteurs de différents niveaux de puissance, qui utilisent tous la fission des atomes d'uranium  $^{235}\text{U}$ . La fission est une réaction en chaîne (voir Figure 2) qui consiste à projeter un neutron sur un atome lourd instable (uranium 235). Ce dernier éclate alors en 2 atomes plus légers. Cela produit de l'énergie, des rayonnements radioactifs et 2 ou 3 neutrons capables à leur tour de provoquer une fission, et ainsi de suite.

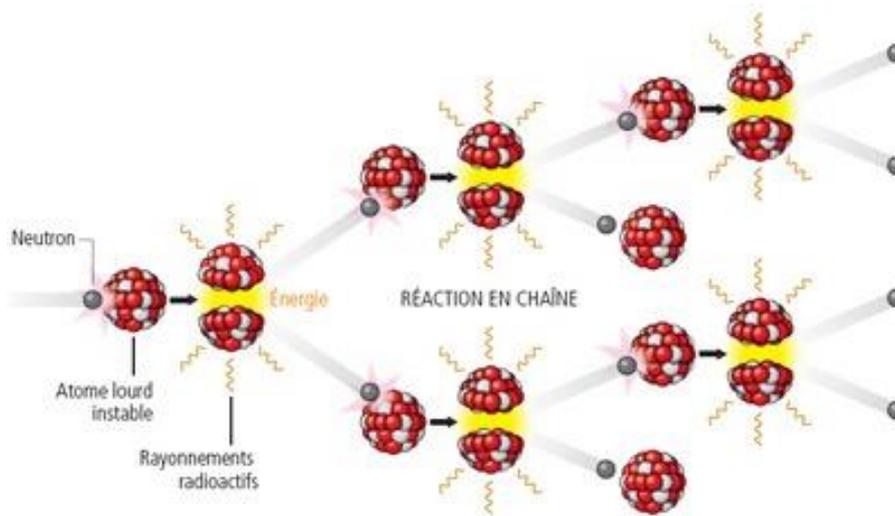


Figure 2 : Schéma explicatif de la fission, IRSN.fr (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire).

Aujourd'hui, la fission possède l'avantage incontestable d'être l'un des seuls moyens pour produire de l'électricité en grande quantité avec peu de ressources et à bas coût. Mais elle présente également un réel souci environnemental. En effet, l'industrie nucléaire génère une importante quantité de déchets stockés, qui ne cesse d'augmenter régulièrement. Ces déchets se composent de toutes sortes de substances, de matériaux, d'outils, d'appareils, etc. qui contiennent des substances émettant des rayonnements ionisants. Ces rayonnements peuvent être riches en énergie, et donc représenter un danger pour la santé humaine.

## 1.2. Notion de rayonnements ionisants

Un rayonnement ionisant est un rayonnement qui possède assez d'énergie pour arracher des électrons aux atomes ou aux molécules (groupes d'atomes), lorsqu'il frappe ou traverse la matière. Un atome (ou une molécule) qui perd un électron avec sa charge négative devient chargé positivement. On appelle ionisation la perte (ou le gain) d'un électron, et on appelle ion un atome ou une molécule de charge non neutre (source : [https://www.cchst.ca/oshanswers/phys\\_agents/ionizing.html?=&wbdisable=true](https://www.cchst.ca/oshanswers/phys_agents/ionizing.html?=&wbdisable=true)). A titre de comparaison, les micro-ondes, le rayonnement infrarouge (IR) et le rayonnement ultraviolet (UV) sont des rayonnements non ionisants. Ils n'ont pas suffisamment d'énergie pour retirer des électrons aux atomes ou molécules avec lesquels ils interagissent.

En pratique, un rayonnement ionisant correspond à une émission d'énergie et/ou à un faisceau de particules, qui rend la matière traversée instable. Un atome instable (soit naturellement, soit après un contact avec un rayonnement) va alors chercher à se stabiliser en émettant lui-même différents rayonnements :

- En perdant une particule composée de deux neutrons et deux protons (c'est-à-dire l'équivalent d'un noyau d'hélium), l'atome instable émet un rayonnement dit  $\alpha$ . Celui-ci est généralement issu de particules émises par des atomes radioactifs lors de leur désintégration.

Il a une pénétration dans l'air très faible. Une simple feuille de papier suffit à stopper sa pénétration (voir Figure 3).

- En même temps qu'il émet un rayonnement  $\beta^-$  (qui est un électron) ou  $\beta^+$  (qui est un positron), l'atome rendu instable transforme un neutron en proton ou l'inverse. Il s'agit de particules (plus souvent des électrons  $\beta^-$ ) de pénétration faible : une feuille d'aluminium suffit à les arrêter.

- Lorsque l'atome émet des photons, il s'agit de rayonnements X et  $\gamma$ . Les rayonnements  $\gamma$  sont des ondes électromagnétiques très énergétiques, dotées d'une forte capacité de pénétration. Et comme pour les neutrons libres (à l'origine de fissions nucléaires, indirectement ionisants, car dépendants des interactions avec les noyaux), les matériaux généralement utilisés pour atténuer ces rayonnements sont caractérisés par des atomes ayant un numéro atomique élevé (cas du plomb pour les rayons  $\gamma$ ), et/ou par une épaisseur de matériau élevée (utilisation du béton).

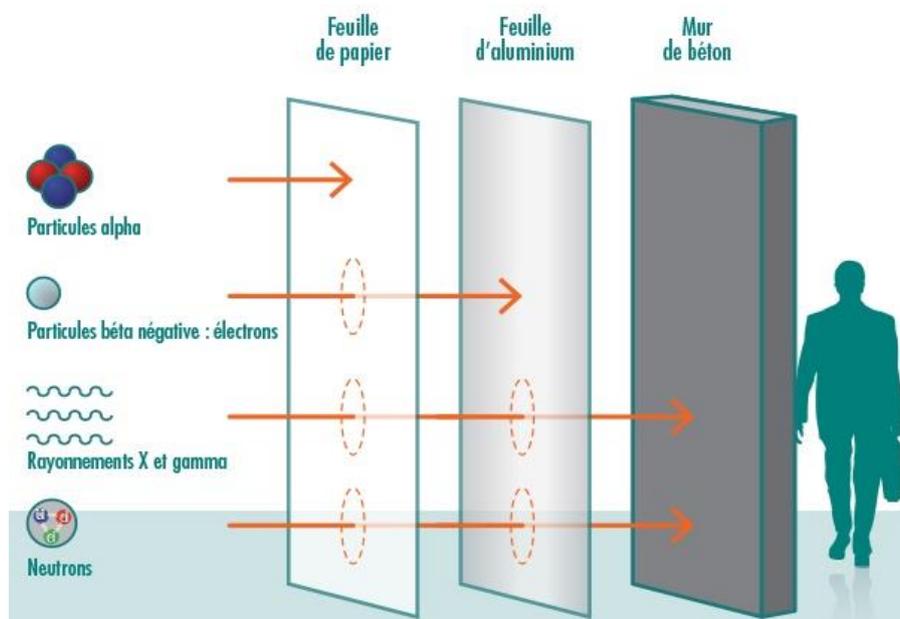


Figure 3 : pénétration des rayonnements ionisants (source : <http://arsn.info/2019/04/04/how-yoga-benefits-your-career-2/>)

### 1.3. La gestion des déchets radioactifs en France

Le déchet radioactif se caractérise par deux grandeurs physiques (source : <https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs/les-solutions-de-gestion>) :

1) L'activité, c'est-à-dire la quantité de rayonnements ionisants, mesurée en Bq/g (Becquerel par gramme), Bq/kg (Becquerel par kg) pour les solides, ou Bq/L (Becquerel par litre) pour les liquides. Le Becquerel mesure le nombre de désintégrations d'une matière radioactive par seconde ; il est homogène à l'inverse de la seconde. Pour les milieux naturels, l'eau de mer par exemple, une activité de l'ordre de 14 Bq/L est usuelle ; pour un sol granitique, elle est de l'ordre de 8000 Bq/kg ; un individu de 70 kg a une activité de l'ordre de 8000 Bq (soit 0,11 Bq/g). Un combustible utilisé dans un réacteur nucléaire a une activité de l'ordre de  $10^{19}$  Bq.

Pour les déchets radioactifs, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) propose une classification du niveau de radioactivité comme très faible (TFA pour très faible activité), faible (FA), moyenne (MA) ou haute activité (HA), voir la Figure 4. La valeur de 100 Bq/g est la limite réglementaire entre déchets TFA et FA, et  $10^5$ - $10^6$  Bq/g est la gamme des MA. Un déchet vitrifié HA a une activité de l'ordre de  $10^{12}$  Bq/g.

En comparaison, le Sievert (Sv) est l'unité qui mesure l'impact de ces rayonnements sur l'homme, généralement sur une période donnée (Sv/an). La mesure de l'exposition reçue par d'autres matières que l'homme (vivantes ou non) est évaluée en gray (Gy), c'est-à-dire en Joule par kg. Sv et Gy sont deux unités homogènes à des J/kg, mais le Sv est spécifique à l'homme.

		Déchets dits à vie très courte contenant des radioéléments de période < 100 jours	Déchets dits à vie courte dont la radioactivité provient principalement des radioéléments de période $\leq 31$ ans	Déchets dits à vie longue contenant majoritairement des radioéléments de période > 31 ans
Centaines Bq/g Millions Bq/g Milliards Bq/g	Très faible activité (TFA)	<b>Gestion par décroissance radioactive sur le site de production</b>  <i>puis élimination dans les filières de stockage dédiées aux déchets conventionnels</i>	<b>Recyclage ou stockage dédié en surface</b> <i>(installation de stockage du centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage de l'Aube)</i>	
	Faible activité (FA)		<b>Stockage de surface</b> <i>(centre de stockage des déchets de l'Aube)</i>	<b>Stockage à faible profondeur</b> <i>(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)	Non applicable <sup>1</sup>	<b>Stockage en couche géologique profonde</b> <i>(en projet dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>	

<sup>1</sup>Les déchets de haute activité à vie très courte n'existent pas.

Figure 4 : classification des déchets radioactifs (source : ASN, autorité de sûreté nucléaire)

2) La durée de vie des radio-éléments, qui dépend de la période radioactive des éléments qu'ils contiennent. La radioactivité est en effet un phénomène naturel qui diminue au fil du temps. La « période radioactive » ou « demi-vie » est le temps au bout duquel la moitié des noyaux radioactifs d'une source se sont désintégrés, c'est-à-dire le temps nécessaire pour diviser la radioactivité par deux. Mais deux demi-vies ne correspondent pas à la disparition complète de la radioactivité. Si la période radioactive est supérieure à 31 ans, on parle de « vie longue ». En dessous de 31 ans, on parle de « vie courte ».

En France, les déchets radioactifs sont d'abord entreposés avant d'être envoyés dans des centres de stockage adaptés à leur radioactivité et à leur durée de vie. Par ailleurs, les exploitants doivent traiter et conditionner leurs déchets radioactifs afin qu'ils soient acceptés par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs). Chaque type de déchets bénéficie d'une solution adaptée pour son traitement et son conditionnement.

En préalable à leur stockage, l'ANDRA utilise la classification des déchets radioactifs dans les cinq catégories résumées à la Figure 4.

Les déchets TFA et FA ou MA-VC représentent 90 % du volume total de déchets produits. Selon leur nature (liquide ou solide), les déchets TFA sont conditionnés soit en vrac dans des sacs de grande dimension (des « big bags »), soit dans des fûts métalliques, pour être ensuite stockés dans l'un des centres de l'ANDRA (situés dans l'Aube). Les déchets FMA-VC sont compactés pour réduire leur volume, placés dans un conteneur en métal ou en béton puis enrobés avec du béton (80 à 85 % d'enrobage pour 15 à 20 % de déchets radioactifs). Ils sont ensuite stockés dans l'un des centres de surface de l'ANDRA (dans la Manche ou dans l'Aube).

Pour les 10 %vol de déchets restants, c'est-à-dire les MA-VL et HA-VL, un stockage à long terme en profondeur est actuellement programmé (site Cigéo, situé à Bure, dans la Meuse/Haute Marne). Les déchets HA-VL sont principalement issus du traitement des combustibles utilisés dans les centrales nucléaires et représentent moins de 0,2 % du volume total des déchets radioactifs. Ils contiennent pourtant 96 % de la radioactivité totale. A l'heure actuelle, les déchets HA sont intégrés dans une matrice de verre (vitrifiés) puis ils sont ensuite placés dans des fûts en acier inoxydable.

Les déchets MA-VL et HA-VL sont actuellement entreposés dans des installations confinant la radioactivité, en attendant de pouvoir rejoindre le site de stockage de profondeur Cigéo.

## **2. Une solution proposée pour l'avenir : la fusion nucléaire**

### **2.1. La fusion nucléaire**

Parmi les projets de recherche et développement qui se focalisent actuellement sur l'avenir de l'industrie nucléaire, la fusion est une voie privilégiée. Contrairement à la fission, la fusion nucléaire (voir Figure 5) est une réaction où deux atomes légers fusionnent pour former un atome plus lourd mais instable. En tentant de retrouver un état stable, il libère une énergie considérable accompagnée de particules.

La fusion se base sur ce qui se produit dans le soleil et les étoiles, où des noyaux d'hydrogène entrent en collision et fusionnent pour former des atomes d'hélium dans les conditions de pression et de température extrêmes qui y règnent. A l'heure actuelle, à l'échelle humaine, la fusion du deutérium et du tritium est la plus facile à réaliser.

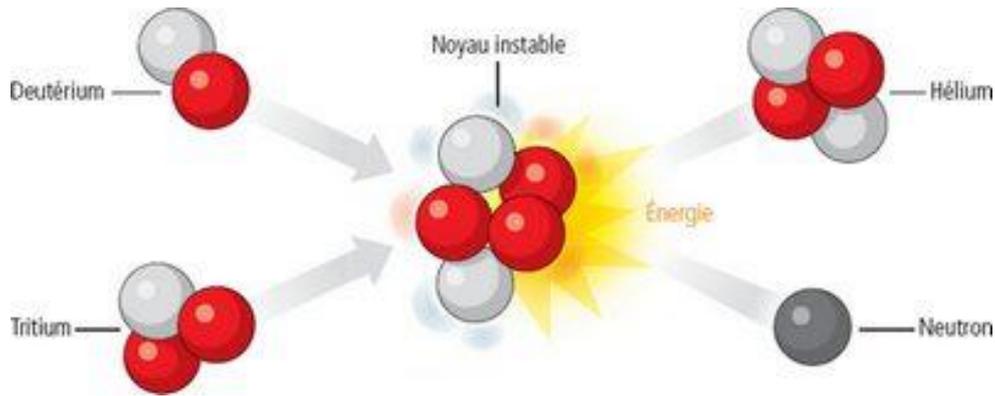


Figure 5 : Schéma explicatif de la fusion, issu du site internet de l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire). (source : <https://www.irsn.fr/FR/connaissances/faq/Pages/Quelle-est-la-difference-entre-la-fusion-et-la-fission.aspx>)

Le principal avantage de la fusion est certainement le dégagement énergétique produit, qui est 5 fois plus important que pour la fission. La réaction de fusion se révèle également moins dangereuse que celle de la fission, qui peut présenter un risque d'emballement de la réaction en chaîne comme lors de la catastrophe de Tchernobyl. Lors de la fusion, la quantité de combustible présente dans la chambre ne permet d'alimenter la réaction que pendant quelques secondes, ce qui élimine le risque d'emballement. Par ailleurs, les combustibles utilisés pour le processus de fission (uranium 235, plutonium 239) sont chers et se raréfient, contrairement à la source de combustible de la fusion, qui est, elle, quasi-illimitée. En plus d'être plus dangereuse, la fission produit davantage de déchets radioactifs : l'uranium 235 a une demi-vie de 710 millions d'années contre 12,5 ans pour le tritium.

## 2.2. Le réacteur thermonucléaire expérimental international ITER (pour *International Thermonuclear Experimental Reactor*)

L'installation ITER est un projet international de réacteur à fusion nucléaire dont le but est de valider expérimentalement la fusion nucléaire comme nouvelle source d'énergie (source : <https://www.iter.org>). Il s'agit d'une installation de recherche civile, associant 35 pays : l'Union Européenne, le Royaume Uni, l'Inde, le Japon, la Chine, la Russie, la Corée du Sud, les USA et la Suisse.

La réaction de fusion nucléaire est destinée à être utilisée comme source de chaleur, comme dans toute autre centrale, afin de créer de la vapeur qui activera des turbines pour produire au final de l'électricité. La machine expérimentale conçue pour exploiter l'énergie de la fusion est un tokamak (voir Figure 6), où l'énergie générée par la fusion des noyaux atomiques est absorbée sous forme de chaleur par les parois de la chambre à vide. En effet, le cœur du tokamak est constitué d'une chambre à vide qui, sous l'influence d'une température et d'un vide extrêmes (150 millions de degrés et ultravide), permet au gaz d'hydrogène de se muer en plasma, milieu dans lequel les atomes d'hydrogène peuvent fusionner et générer de

l'énergie. ITER a un volume de plasma dix fois plus important que celui du plus grand tokamak actuellement en activité, et sera donc la plus grande machine de fusion du monde.

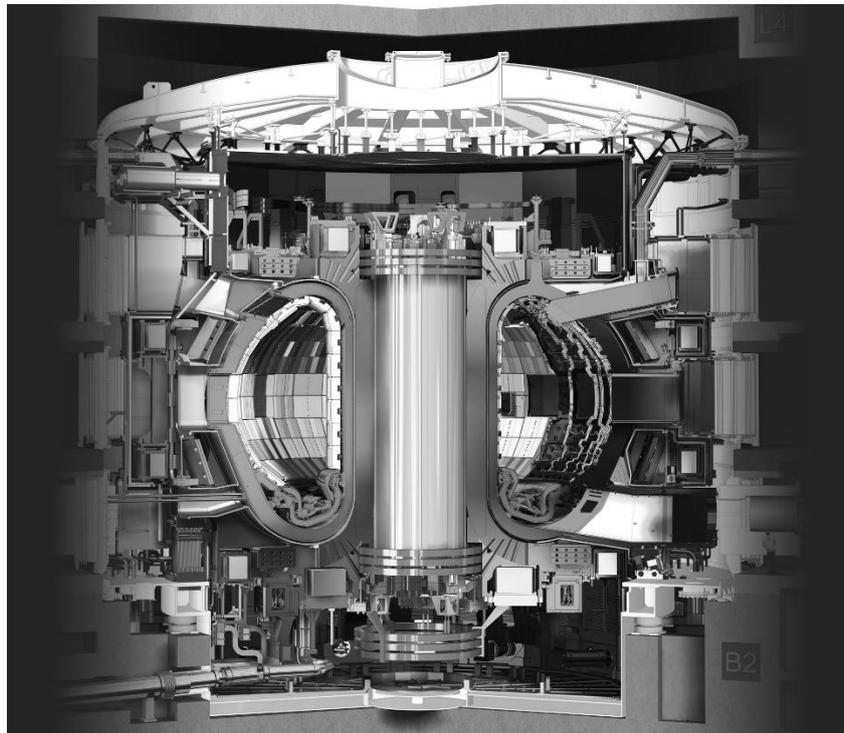


Figure 6 : schéma en coupe du réacteur nucléaire à fusion ou tokamak de l'installation ITER (source : <https://www.iter.org/fr/mach>)

Le deutérium et le tritium serviront de combustible dans le réacteur à fusion ITER. Le deutérium symbolisé par  $^2\text{H}$  ou D, est un isotope naturel stable de l'hydrogène. Le tritium, symbolisé par  $^3\text{H}$  ou T, est un isotope radioactif de masse atomique 3 de l'élément hydrogène.

### 2.3. Caractéristiques du combustible principal d'ITER : le tritium

Lors des expérimentations de recherche visant à rendre le tokamak ITER opérationnel, le tritium nécessaire à la réaction de fusion est produit à partir de lithium. A terme, en phase d'exploitation industrielle, le réacteur doit produire son propre tritium pour alimenter la fusion.

Les propriétés chimiques du tritium sont très proches de celles de l'hydrogène. Sa transformation radioactive de 12,32 ans conduit à un isotope stable de l'hélium, en émettant en rayonnement  $\beta^-$  [ASN 2019]. Pour le tritium, l'énergie moyenne du rayonnement bêta émis est de 5,7 keV. Etant de faible énergie, ce rayonnement  $\beta^-$  est très peu pénétrant ou radiotoxique. Par contre, les particules  $\beta^-$  émises lors de sa désintégration présentent un risque par contamination (ingestion, inhalation ou transfert par voie cutanée).

## 3. Problématiques industrielles de la gestion des déchets dégageant des gaz

Différents gaz peuvent être générés lors du stockage de déchets radioactifs, et leur présence nécessite des solutions de gestion adaptées.

### 3.1. Cas du tritium et des déchets tritiés

Aujourd'hui le tritium, avec le carbone 14, est le principal radionucléide que l'industrie nucléaire rejette dans l'environnement, sous forme gazeuse ou liquide. Le tritium existe sous plusieurs formes [ASN 2019] :

- HTO ou eau tritiée. C'est la forme la plus abondante du tritium dans le milieu naturel. Les rejets liquides concernent environ 90 % des rejets totaux de tritium.
- $^3\text{H}$  ou T, hydrogène tritié ou tritium gazeux. Il représente une fraction des rejets atmosphériques du tritium. En 2008, le parc nucléaire français a rejeté 2.8 g de tritium liquide et 0.06 g de tritium gazeux.
- TOL ou OBT (Tritium Lié à la matière Organique ou *Organics Bound Tritium*), le tritium lié organiquement.

Le tritium est un radionucléide produit naturellement (environ 200 g par an, toutes formes confondues). Il provient de l'action des rayonnements cosmiques sur l'azote, l'oxygène et l'argon de l'air et se transforme essentiellement en eau tritiée.

Par contre, le tritium est largement plus produit par les activités humaines. Ainsi, les origines du tritium présent dans l'environnement sont majoritairement liées à la libération de tritium dû à d'anciens essais aériens d'armes nucléaires (entre 1945 et 1980), aux rejets des installations nucléaires (fonctionnement normal et démantèlement), aux rejets liés à son utilisation dans le domaine biomédical et de la recherche, et à son utilisation ancienne dans l'horlogerie et la fabrication de peinture luminescente.

Du tritium artificiel est produit actuellement au sein des réacteurs nucléaires par capture de neutrons dans l'eau qui sert au refroidissement, ainsi que dans le combustible nucléaire, lors de certaines fissions rares. Le tritium peut migrer aisément à travers les barrières qui servent usuellement à confiner la radioactivité, comme les barrières en matériaux cimentaires (qui sont toutes poreuses). En effet, par rapport à d'autres déchets contenant des radionucléides, les déchets tritiés, qu'ils soient sous forme solide ou liquide, présentent l'inconvénient majeur de dégazer, c'est-à-dire de produire en continu des effluents gazeux qui vont, en l'absence de confinement, se répandre dans l'atmosphère environnante. Une fois dans l'atmosphère, le tritium à l'état gazeux se transforme en grande partie en eau tritiée en présence de l'air ou de la vapeur d'eau.

La classification des déchets va se faire en fonction de la teneur en tritium des matériaux concernés et leur taux de dégazage. Les déchets tritiés après traitement (procédé de détritiation) et conditionnement sont entreposés pour décroissance préalable en attendant d'un exutoire définitif, c'est-à-dire en attendant d'être compatibles avec les spécifications d'acceptation de l'ANDRA qui pourra alors procéder au stockage de ces déchets.

Les rejets de tritium par les activités humaines restent globalement constants ces dernières années [Liu 2020] malgré quelques incidents [Steinhauser 2014], mais ils devraient augmenter avec l'installation du réacteur ITER. ITER mettra en œuvre des quantités importantes de tritium, élément primaire de la fusion nucléaire. Les rejets annuels en tritium gazeux sont estimés à 90 TBq (0.5 g) et quelques TBq (quelques mg) pour les effluents liquides. Cependant, en raison de la difficulté à confiner le tritium au sein de fûts de déchets, la gestion des déchets tritiés reste très spécifique [ASN 2019].

### 3.2. Dégagements gazeux issus de déchets radioactifs

Hormis le tritium, des gaz sont susceptibles d'être produits lors du stockage de déchets radioactifs. Sous l'effet de rayonnements ionisants ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , neutrons ou X) issus des déchets, les matériaux du stockage (et les déchets eux-mêmes en particulier) subissent des processus de radiolyse conduisant à la production de gaz, notamment le dihydrogène. La radiolyse est une décomposition chimique sous irradiation [Acher 2017].

Par exemple, la radiolyse des polymères issus des installations nucléaires (gants, gaines de câbles électriques, adhésifs, etc.) génère des gaz tels que  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$ . Avec la radiolyse de l'eau contenue dans les déchets ou les autres matériaux présents (bétons) et la corrosion de déchets métalliques (aluminium, uranium ou magnésium notamment), le dihydrogène est le gaz majoritairement relâché sur un site de stockage. Le risque « hydrogène » est un véritable problème pour le stockage des déchets radioactifs, qui expose les installations à des risques d'explosions. En effet, plus de 4 % d' $H_2$  dans un espace qui ne serait pas correctement ventilé peut produire une explosion avec une simple étincelle [Philippe et al. 2017]. Par contre, ces processus de radiolyse ne génèrent pas de tritium si aucune radiolyse de l'eau tritiée ne se produit.

## 4. Bilan et objectifs de la thèse

Des déchets radioactifs contenant en proportions significatives du tritium ( $^3H$  ou encore T), isotope radioactif de l'hydrogène, seront produits en France à partir de 2020 (ou plutôt 2021) avec la mise en service de l'installation expérimentale de fusion ITER. Le procédé de conditionnement de référence pour les déchets radioactifs est la cimentation, c'est-à-dire l'immobilisation des déchets dans un colis à base de liant hydraulique. L'acceptation de ces colis de déchets tritiés sur un site de stockage nécessite de garantir un faible taux de dégazage du tritium, ce qui est difficilement réalisable à l'heure actuelle, à moins de diminuer de façon drastique le taux d'incorporation des déchets ou de réaliser leur dé-tritiation préalable.

Afin de pallier ce manque, des matrices cimentaires destinées au conditionnement de déchets nucléaires de faible ou moyenne activité ont été développées en incorporant un piègeur sous forme de poudre [Lambertin et al. 2010]. Elles permettent de limiter le dégazage du tritium par piégeage irréversible des formes gazeuses. Bien qu'assurant un piégeage satisfaisant, l'inconvénient de ces ciments est qu'ils nécessitent un traitement thermique après leur prise,

pour disposer d'un réseau poreux accessible au tritium avant piégeage. Ce traitement thermique rend l'industrialisation en colis délicate.

Dans ce contexte, le projet MACH<sup>3</sup>, financé par le PIA2 (Plan d'Investissement d'Avenir phase 2) et suivi par l'ANDRA, et dans lequel s'intègre cette thèse, vise à formuler des matrices cimentaires composites, intégrant un piègeur à hydrogène et tritium, et répondant aux critères de sécurité imposés pour le stockage de déchets radioactifs. Il doit améliorer les matrices proposées dans le brevet **[Lambertin et al. 2010]** afin qu'elles ne nécessitent pas de traitement thermique préalable pour être efficaces pour le piégeage. Ce traitement thermique permet de vider la porosité remplie d'eau de la matrice cimentaire, et de rendre cette porosité accessible au gaz, pour que le piègeur puisse capturer le tritium lors du transport progressif du gaz au travers de la matrice. A contrario, si l'on empêche tout transport de gaz au travers de la matrice cimentaire, ce gaz risque à long terme de monter en pression et de provoquer la rupture (par fissuration) de la matrice cimentaire, qui perdra sa capacité d'encapsulation. Il est donc primordial de disposer de matrices cimentaires permettant un débit de gaz contrôlé.

Par ailleurs, le brevet **[Lambertin et al. 2010]** concernait une pâte cimentaire, sans squelette granulaire, ce qui la rend potentiellement plus sensible à la fissuration et moins résistante mécaniquement. Le projet MACH3 doit donc proposer des matrices cimentaires sous forme de mortier, c'est-à-dire l'assemblage d'une pâte cimentaire et d'un squelette granulaire (sable). Une autre thèse financée par le projet MACH3 s'est tenue en parallèle de celle-ci, et a investigué des matrices auto-dessiccantes, de nature phospho-magnésienne ou ettringitique. Cette thèse s'intéresse à la formulation de mortiers d'immobilisation pour le piégeage d'hydrogène et de tritium à base de ciments Portland, qui sont les mieux connus dans le contexte du stockage de déchets radioactifs.

Dans ce contexte, un certain nombre de problématiques ont été identifiées :

- L'incorporation d'un piègeur (sous forme d'une poudre fine ou autre) dans une matrice cimentaire avec un squelette granulaire va nécessiter une formulation dédiée
- Pour être efficace pour le piégeage du gaz, c'est-à-dire pour permettre un flux de gaz sans qu'il y ait de montée en pression au sein du matériau, il est nécessaire de disposer d'une porosité accessible au gaz : comment s'en assurer ? comment la piloter ? Comment l'évaluer ?
- Le piègeur dégrade-t-il le ciment Portland hydraté ? Perturbe-t-il la prise (ralentissement ou accélération) ou les performances mécaniques minimales requises ? Augmente-t-il le retrait, la ségrégation ou le ressuage des matériaux cimentaires ?

- En l'absence de traitement thermique du matériau cimentaire, le piègeur reste-t-il efficace (interactions avec le ciment et avec l'eau alcaline présente au sein des pores du matériau) ? comment le mesurer ?

Le chapitre 1, qui suit, présente un état de l'art sur le sujet. Il vise à clarifier la démarche de travail, et les principaux verrous scientifiques à lever afin de répondre aux problématiques existantes et aux objectifs du projet MACH3.

## Chapitre 1 - Etat de l’art : Matrices cimentaires d’immobilisation et piégeage de tritium

Pour le conditionnement et le stockage des déchets radioactifs de façon durable, les matériaux cimentaires sont largement utilisés dans l’industrie nucléaire. Ils présentent l’avantage d’être peu coûteux et facilement disponibles, en plus d’une mise en œuvre (élaborée à température ambiante, et à pression atmosphérique) peu contraignante, contrairement à la vitrification par exemple. Pour être acceptés, les déchets immobilisés dans une matrice cimentaire doivent constituer un bloc solide, manipulable, résistant aux chocs et compatible avec un ensemble d’épreuves techniques fixées par l’Andra [CEA 2008].

Afin de disposer des éléments indispensables pour formuler des matrices cimentaires composites pour le piégeage d’hydrogène et de tritium, ce chapitre présente les notions principales sur les matrices cimentaires d’immobilisation, et les solutions existantes permettant de disposer d’un mortier fluide et à réseau poreux contrôlé incorporant une poudre (forme actuelle du piègeur). Nous verrons ensuite quel est le comportement typique d’un matériau cimentaire Portland soumis à un rayonnement ionisant. Les piègeurs existants, et le mode d’action du piègeur retenu, sont ensuite explicités. Le chapitre se clôt par le développement des verrous scientifiques auxquels le travail de thèse va devoir répondre.

### 1. Matrices cimentaires d’immobilisation

Cette première partie s’articule autour du squelette granulaire des matrices cimentaires, des ciments Portland, de leur composition et des hydrates qui composent leur structure durcie, ainsi qu’aux propriétés associées au caractère poreux du matériau.

#### 1.1. Notions de pâte de ciment, mortier et béton

On obtient un mortier ou un béton en malaxant des granulats (sable ou sable + gravier) avec du ciment et de l’eau dans un malaxeur, avec ajout d’adjuvants si nécessaire (voir Figure I-1). Les adjuvants, généralement mélangés à l’eau avant d’être mélangés au ciment et aux granulats, sont de différents types : réducteurs d’eau, plastifiants, entraîneurs d’air, modificateurs de prise (retardateurs, accélérateurs), hydrofuges, etc.

Concernant le squelette granulaire,  $D_{\max}$  représente le diamètre du plus gros granulats. Si  $D_{\max}$  est supérieur à 4 mm, il s’agit d’un béton, sinon (si  $D_{\max}$  est inférieur à 4 mm) il s’agit d’un mortier [Dupain et al. 2000] [Neville 2000].

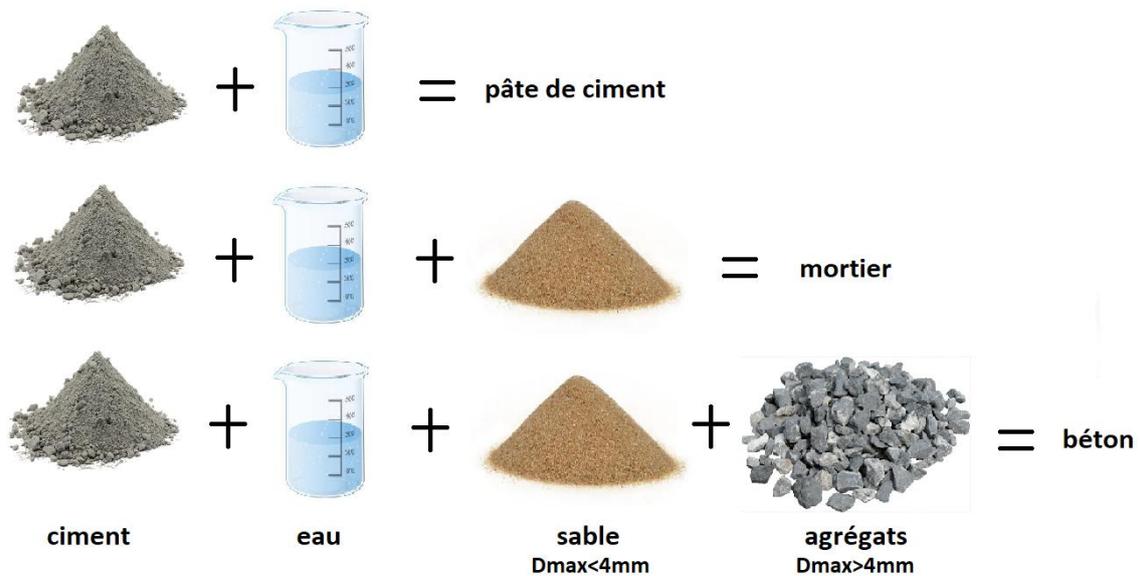


Figure I-1 : les différentes formes de matrices cimentaires

Le squelette granulaire est composé de différents types de granulats qui, selon leur taille, sont des sables, graviers, cailloux, etc. Les différents grains sont rendus cohésifs par la pâte de ciment jouant le rôle de « colle ». On appelle pâte cimentaire, liant, ou pâte liante, le mélange de ciment, d’eau et d’adjuvants. On parle de pâte de ciment pure en l’absence de granulats. Pour obtenir des mortiers homogènes dans tout leur volume ou d’une gâchée à l’autre, il est important de s’intéresser à la mise en œuvre (temps et vitesse de malaxage, température, compactage), à la composition du mélange et aux conditions de cure, car ils influent considérablement la qualité de ce dernier. Ainsi, grâce aux paramètres de formulation du matériau cimentaire, il est possible de piloter non seulement ses performances mécaniques, ses variations dimensionnelles, mais aussi sa porosité et ses propriétés de transport de fluide.

## 1.2. Le squelette granulaire

La qualité des granulats a une importance capitale sur la qualité d’un mortier ou d’un béton, puisqu’ils représentent les  $\frac{3}{4}$  de son volume. Il existe plusieurs types de granulats : calcaires, silico-calcaires ou siliceux, roulés ou concassés, et l’accroche de la pâte de ciment est différente selon la nature du granulat. Les granulats impactent directement les propriétés primordiales d’un béton (durabilité, résistance notamment). Il est donc important de choisir leurs caractéristiques (surface spécifique, porosité, forme et réactivité chimique) en fonction des propriétés attendues.

Ainsi, le ratio massique Granulats-sur-Ciment (G/C) influence la résistance en compression des bétons. Selon [Neville 2000], un rapport massique (G/C) de l’ordre de 3 permet d’obtenir de meilleures performances qu’avec des valeurs plus élevées (voir Figure I-2). En effet, pour assurer une cohésion efficace des granulats, la pâte de ciment doit être en proportion suffisante par rapport aux granulats.

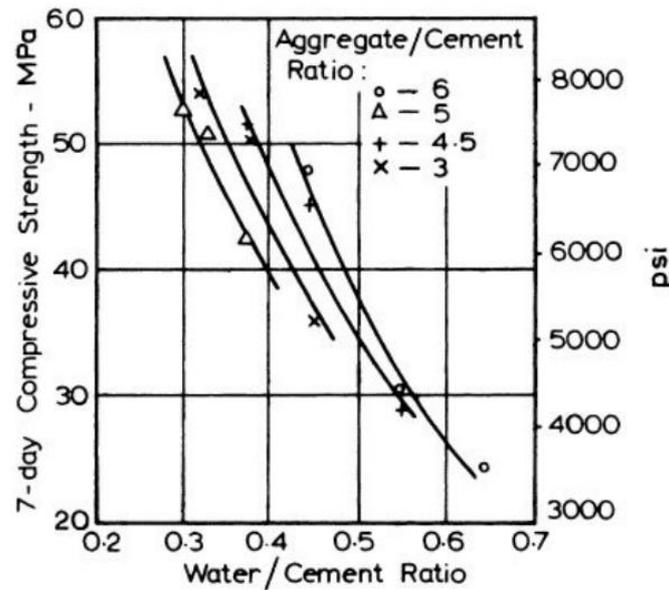


Figure I-2 : Influence du ratio massique Granulats sur Ciment (G/C) (valeurs de 3, 4.5, 5 et 6) et du rapport massique eau-sur-ciment (E/C) sur la résistance en compression à 7 jours de bétons [Neville 2000]

### 1.2.1. Nature des granulats

L'accroche d'une pâte de ciment Portland est meilleure sur des granulats calcaires [Neville 2000]. Par contre, le quartz (granulat siliceux) a une meilleure résistance à la compression que le calcaire. Si le squelette granulaire est bien constitué, c'est-à-dire s'il est suffisamment compact pour que les charges mécaniques passent majoritairement par le squelette et pas par la pâte, un mortier ou un béton aux granulats siliceux résiste davantage qu'un mortier ou un béton aux granulats calcaires [Neville 2000] [Agostini et al. 2010] [Torrenti et al. 2014]. D'un point de vue économique, il est plus intéressant (car plus facile) de concasser du calcaire que de la silice. Souvent, les granulats siliceux sont des granulats naturels comme le sable de mer (exemple : sable de Leucate, France).

### 1.2.2. Optimisation du squelette granulaire

L'optimisation du squelette granulaire est liée non seulement à la taille des granulats, mais également à leur distribution de tailles (ou distribution granulométrique).

#### Classification des granulats selon leur taille :

Un squelette granulaire peut être constitué de granulats de nature, de forme et de taille très variée. Dans le domaine du Génie Civil, les granulats sont classés essentiellement selon leur taille (voir Tableau I-1).

Tableau I-1 : Différentes familles de grains composant un squelette granulaire de béton ( $d$  = diamètre minimal,  $D$  = diamètre maximal)

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

Notion de compacité du squelette granulaire :

La distribution de taille des grains du squelette est généralement optimisée afin d’obtenir une compacité maximale des grains, et donc un minimum de vide dans le matériau. En effet, un minimum de vides assure un maximum de performances mécaniques. Cela permet également de réduire la quantité de ciment mise en œuvre et d’obtenir une meilleure durabilité [Chanvillard et al. 1996].

La compacité  $C$  ou  $\gamma$  ou fraction solide  $F_s$  [Chanvillard et al. 1996] [De Larrard 1999] [Roquier 2016] est désignée comme le volume des éléments solides (granulats, grains de sables, etc.) rapporté au volume total :

$$\gamma = C = F_s = \frac{V_s}{V_{app}} = \frac{V_s}{V_s + V_p}$$

Où  $V_s$  correspond au volume des éléments solides,  $V_p$  au volume des pores et  $V_{app}$  correspond au volume apparent du milieu considéré (il est égal à la somme de  $V_s$  et  $V_p$ ).

La compacité  $C$  est également reliée à la notion de porosité  $\phi$  (ou  $\varepsilon$ ), qui représente le volume de pores rapporté au volume apparent  $V_{app}$ . Par définition :

$$\gamma + \phi = C + \phi = F_s + \varepsilon = 1$$

En théorie, la compacité maximale d’un mélange ordonné de sphères de même taille est égale à 0,74 [De Larrard 1999] [Roquier 2016], ce qui correspond en cristallographie à un arrangement type hexagonal compact ou cubique à faces centrées. Pour optimiser la compacité d’un tel mélange, il faut utiliser des grains sphériques de taille différente afin de combler les vides présents entre les sphères. Ce principe est illustré par le modèle apollonien de Apollonius de Perge, qui correspond à l’empilement théorique optimal (voir Figure I-3).

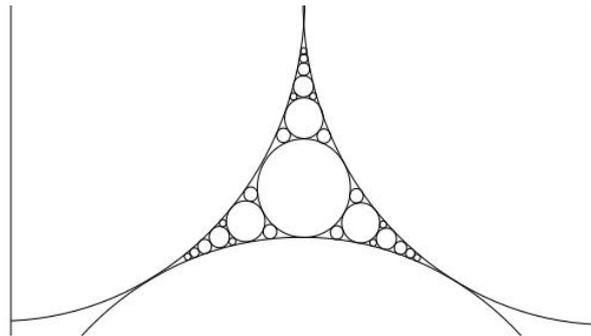


Figure I-3 : Empilement apollonien de particules [Roquier 2016]

En pratique, les granulats ne sont pas parfaitement sphériques. Leur taille n’est maîtrisée que dans des gammes (entre deux tailles limites), appelées classes granulaires, qui sont obtenues par tamisage. Les notions théoriques de compacité et l’étude de son optimisation [De Larrard 1999] [Roquier 2016] sont toutefois des guides très utiles dans la conception d’un matériau cimentaire.

Ainsi, le concept de compacité des mélanges granulaires est utilisé pour toutes les catégories de béton et peut s’utiliser même en présence de poudres (fines ou fillers). Celles-ci permettent justement de remplir plus facilement de remplir les vides autour de granulats significativement plus gros (sables, graves ou gravillons, voir Tableau I-1 et Figure I-4 ci-dessous).

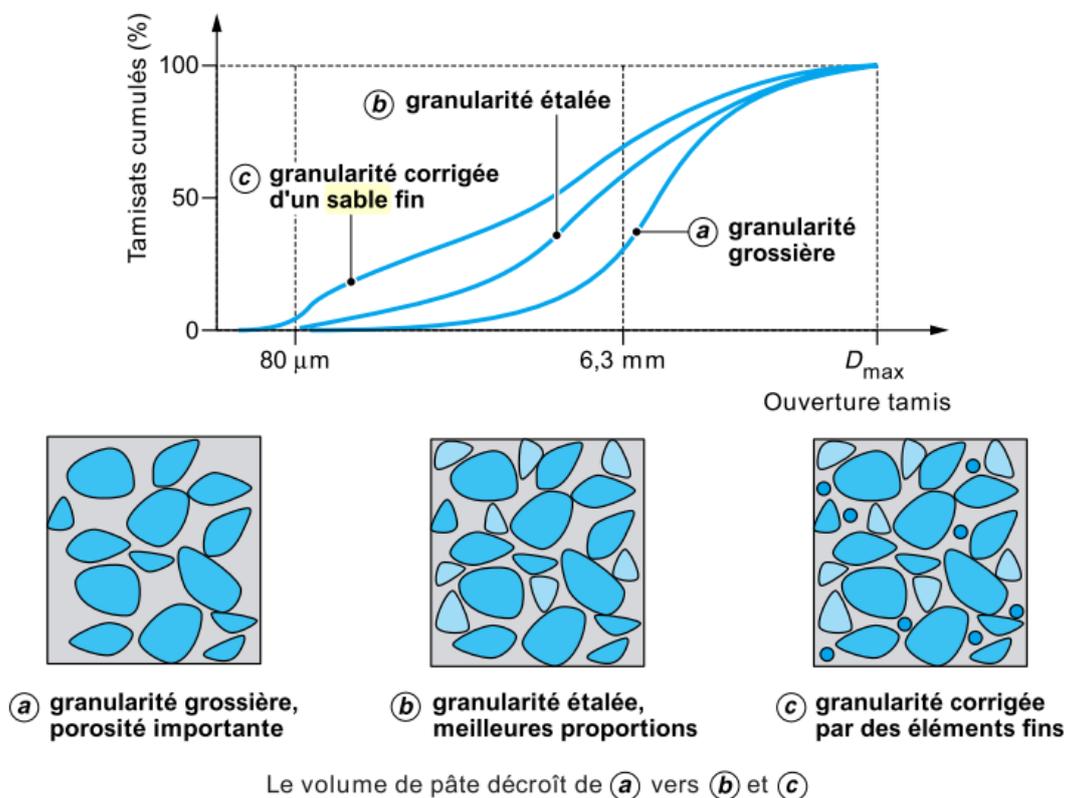


Figure I-4 : Compacité d’un squelette granulaire en fonction de la granularité et des corrections effectuées à partir d’un squelette grossier [Bernier 2004]

Supposons un mélange incompressible de grains faits de sphères parfaites [De Larrard 1999]. Si l’on considère le cas le plus simple d’un mélange binaire (à deux classes granulaires), il y a une distinction à faire entre le cas « où les gros grains sont dominants » (voir Figure I-5 à gauche) ou celui « où les grains fins sont dominants » (voir Figure I-5 à droite). Dans les deux cas, les grains sont considérés *sans interaction*, c’est-à-dire que la taille caractéristique de chaque classe  $d_1$  et  $d_2$  est telle que  $d_1 \gg d_2$ .

Ainsi, un squelette où les gros grains sont dominants est plus facilement proche de la compacité optimale qu’un squelette où les petits grains dominent.

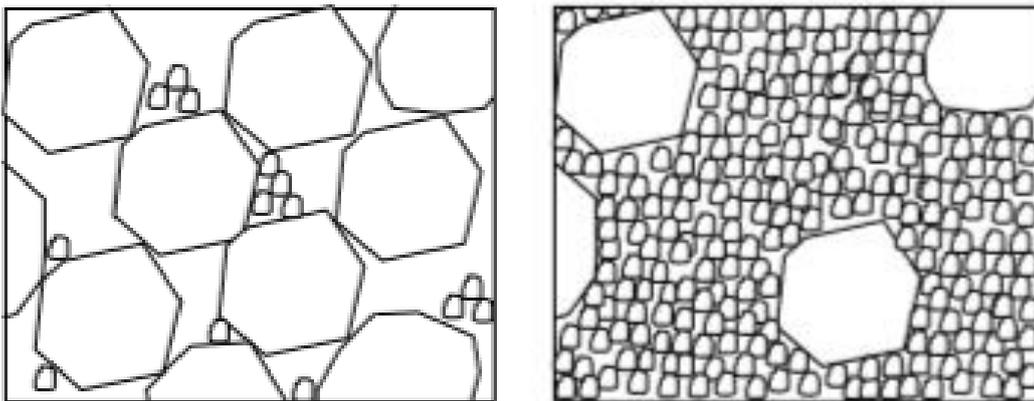


Figure I-5 : Mélange binaire sans interaction où (à gauche) les gros grains sont dominants (à droite) les grains fins sont dominants [De Larrard 1999]

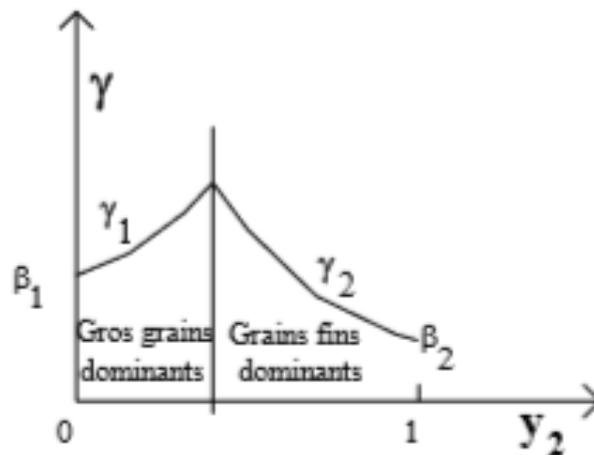


Figure I-6 : Evolution de la compacité d’un mélange binaire sans interaction en fonction de la proportion de grains fins [De Larrard 1999]

Pour les mélanges binaires, sur la Figure I-6, on peut suivre l’évolution de la compacité granulaire ici nommée  $\gamma$  (et pas  $C$  ou  $F_s$  comme dans d’autres publications). La compacité granulaire  $\gamma$  est représentée en fonction de la proportion  $y_2$  des grains fins dans le mélange.  $\gamma$  évolue depuis le mélange ne contenant que des gros grains (à gauche) jusqu’au mélange ne contenant que des grains fins (à droite). Avec les hypothèses ci-dessus (grains sphériques à deux classes  $d_1$  et  $d_2$  sans interaction et mélange incompressible), [De Larrard 1999] montre

que la compacité optimale est obtenue pour une proportion volumique  $\gamma_2$  d'environ 30 % de grains fins. Cette valeur varie légèrement en fonction des diamètres des grains des deux classes considérées.

Par ailleurs, si l'on se contente de déverser sphères de même diamètre dans un volume donné, on obtient un arrangement naturel avec une compacité beaucoup plus basse que l'optimum de 0,74. Pour s'approcher de ce maximum, on utilise la *vibration* du mélange granulaire, qui permet d'améliorer l'arrangement. Dans le cas des bétons auto-plaçants, qui sont des bétons très fluides, la mise en place se fait sans vibration. En effet, si l'on perturbe le squelette granulaire d'un béton très fluide, l'homogénéité d'un béton frais est considérablement dégradée. Ceci peut se manifester par des phénomènes de *ségrégation* et/ou de *ressuage* [De Larrard 1999]. Quand les grains les plus denses ou volumineux migrent au fond du volume à remplir, alors que les autres remontent à la surface, on parle de *ségrégation* du béton. Dans le cas du *ressuage*, les grains ont un mouvement d'ensemble vers le bas ce qui conduit l'eau inter-granulaire à percoler vers le haut. Ce cas est observé notamment en présence d'un excès d'eau dans le mélange (granulats + ciment + eau). En cas de *ressuage*, on observe une pellicule d'eau plus ou moins épaisse en surface. Ces phénomènes peuvent avoir lieu en même temps, surtout en cas de surdosage d'eau [Neville 2000].

#### Squelette granulaire continu ou discontinu ?

En pratique, un squelette granulaire est caractérisé par la proportion volumique ou massique en grains de chaque classe granulaire présente. Chaque classe granulaire est obtenue de façon normalisée par tamisage au travers de tamis de maille carrée, dont la taille  $D$  suit une progression géométrique.

Pour un sable, les principales classes normalisées et continues sont :  $<0,063$  mm (c'est le fond de la colonne à tamiser) ;  $0,063 \text{ mm} < d < 0,125$  mm ;  $0,125 \text{ mm} < d < 0,250$  mm ;  $0,250 \text{ mm} < d < 0,500$  mm ;  $0,500 \text{ mm} < d < 1$  mm ;  $1 \text{ mm} < d < 2$  mm ;  $2 \text{ mm} < d < 4$  mm.

Un squelette granulaire *continu* correspond au cas où les différentes classes sont présentes de façon successive dans un diagramme représentant la proportion de grains (% tamisat ou % refus) en fonction de la taille de grain  $D$  (Figure I-4). Le squelette granulaire continu est représenté par une courbe granulométrique continue, avec une proportion non négligeable de chaque taille (classe) de grains.

Pour les mélanges à distribution continue, certaines interactions granulaires indésirables sont susceptibles de se développer. Il s'agit de l'effet de desserrement, présent si la proportion de grains de petite taille est trop importante, et de l'effet de paroi, qui se produit lorsque des grains très petits (de type fillers ou fines) se placent préférentiellement le long de la paroi des grains les plus gros (Figure I-7). C'est le travail de l'optimisation du squelette granulaire qui va permettre de les éviter.

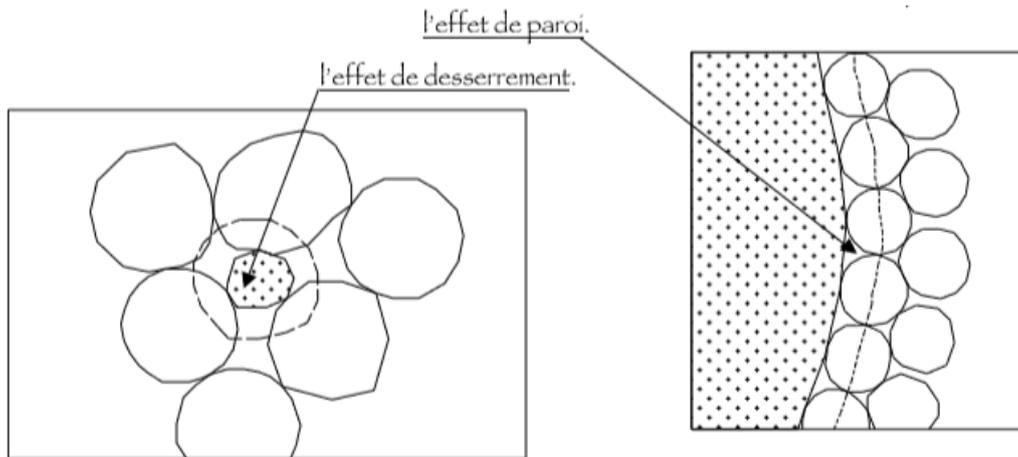


Figure I-7 : Illustrations de l'effet de desserrement, qui limite le nombre de contacts entre un petit grain et ses proches voisins– voir trait en pointillés- (à gauche) et de l'effet de paroi (à droite) [Roquier 2016]

### Méthodes d'optimisation classiques

Une méthode classique de formulation est celle de Dreux-Gorisse [Torrenti et al. 2014], qui permet de déterminer les pourcentages de ciment, d'eau et de chaque granulat dans un béton en fonction de ses propriétés attendues : principalement son mode de mise en œuvre (pompé ou non, vibration plus ou moins intense), l'affaissement à l'état frais, la classe de ciment Portland utilisée (représentant la résistance mesurée sur mortier normalisé), et la résistance à la compression à 28 jours.

Comme le note J.M. Torrenti [Torrenti et al. 2014], les différentes méthodes de formulation existantes visent toutes à obtenir un squelette granulaire le plus compact possible. L'idée étant qu'en optimisant la compacité, on minimise les quantités de liant et d'eau dans la formulation, et donc on minimise le coût. De plus, à quantité et qualité de pâte donnée, le mortier qui présentera la meilleure maniabilité aura théoriquement la meilleure compacité. Il existe différentes méthodes empiriques ou théoriques permettant une optimisation granulaire. Elles conduisent à une compacité maximale définie comme une zone dans laquelle il est possible de faire varier les quantités de certains constituants sans modifier de manière importante la compacité du mélange. Toutefois, de nombreuses méthodes ont été remises en cause avec l'évolution des exigences vis-à-vis des propriétés des bétons.

### Effet du squelette granulaire sur les performances des mortiers et bétons au ciment Portland

En général, la compacité d'un sable est de l'ordre de 65 % (en volume), alors que celle d'un mélange sable-gravillon optimisé est de l'ordre de 80 %. C'est pourquoi les mortiers doivent contenir plus de ciment que les bétons [Chanvillard et al. 1996].

Par ailleurs, la distribution granulométrique, et en particulier la fraction de granulats grossiers, influence fortement les propriétés d'un béton frais et durci, comme le montre par exemple l'étude de [Meddah et al. 2010].

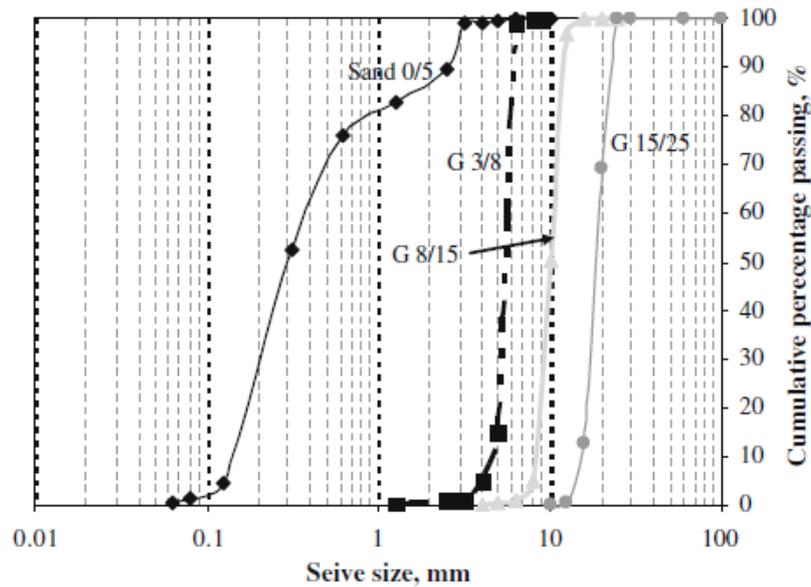


Figure I-8 : Distribution granulométrique des agrégats utilisés par [Meddah et al. 2010] ; « sand 0/5 » correspond au sable, G3/8 aux granulats grossiers compris entre 3 et 8mm, G8/15 aux granulats grossiers compris entre 8 et 15mm, et G15/25 aux granulats grossiers compris entre 15 et 25mm

[Meddah et al. 2010] ont étudié l’influence de la composition du squelette granulaire sur la résistance en compression de bétons. Quatre combinaisons de base (C1 à C4) avec trois à quatre classes granulaires, et ayant une distribution de taille et un contenu d’agrégats grossiers différents ont été sélectionnées (cf Tableau I-2 et Figure I-8). Chaque combinaison granulaire comporte des granulats grossiers et une fraction de sable comprise entre 33 et 36,5% en masse du squelette granulaire. Les bétons sont réalisés avec une proportion de ciment Portland pur CEM I constante de  $335 \text{ kg/m}^3$ , un rapport E/C compris entre 0,40 et 0,58 (soit  $135\text{-}194 \text{ kg/m}^3$ ) avec (ou sans) plastifiant ou super-plastifiant (utilisés chacun à des dosages de 1 à 2% en masse de ciment) pour obtenir un affaissement constant de  $70 \text{ mm} \pm 10$ . Les mélanges C1 et C4 ont un squelette granulaire continu, alors que C2 et C3 ont des squelettes discontinus.

Tableau I-2 : Combinaison des fractions granulaires grossières utilisées dans [Meddah et al. 2010]

Nom du mélange	Fraction de sable < 5mm ( $\text{kg/m}^3$ )	Fraction de granulats grossiers (%)			Fraction de granulats grossiers ( $\text{kg/m}^3$ )			Quantité totale de granulats grossiers ( $\text{kg/m}^3$ )	Proportion de sable (% squelette total)
		3/8	8/15	15/25	3/8	8/15	15/25		
C1	618	40	60	0	480	720	0	1200	34
C2	605	20	0	80	250	0	990	1240	33
C3	675	0	50	50	0	585	585	1170	36,5
C4	605	20	40	40	250	495	495	1240	33

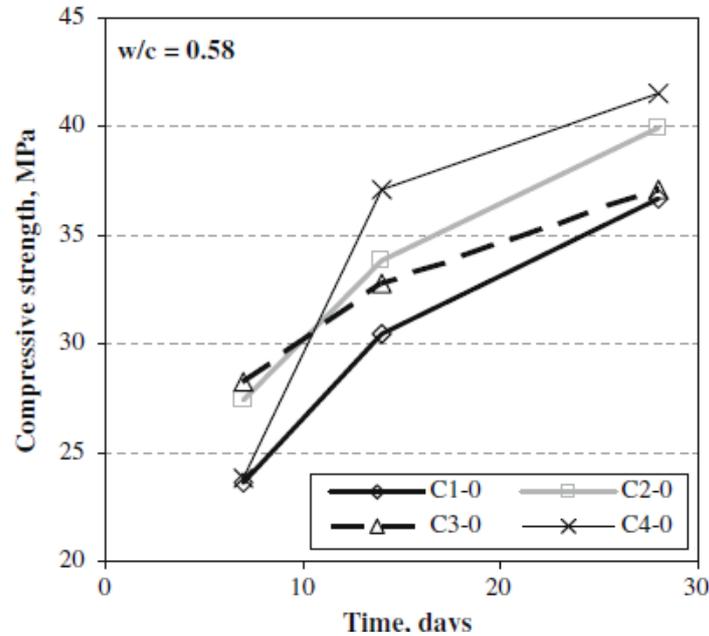


Figure I-9: Evolution de la résistance en compression de bétons (à  $E/C=0.58$ ) pour 4 squelettes granulaires différents formulés sans plastifiant ou superplastifiant, selon [Meddah et al. 2010]

La Figure I-9 illustre la résistance en compression en fonction du temps pour les mélanges de béton sans adjuvants chimiques fabriqués avec le même  $E/C$  de 0,58. Le mélange ternaire C4 (quatre fractions granulaires différentes avec un diamètre maximal de granulat  $d_{\max} = 25$  mm) montre la résistance à la compression la plus élevée à 28 jours. La résistance à la compression la plus faible a été obtenue en utilisant le mélange ternaire C1, pourtant également continu (il comporte trois fractions granulaires différentes, et  $d_{\max} = 15$  mm). Les mélanges discontinus C2 et C3, qui ont également un  $d_{\max}$  égal à 25 mm, ont des résistances à la compression supérieures à C1, mais elles restent inférieures à celles du mélange C4. Si l'on attribue la meilleure performance mécanique à l'effet d'une meilleure compacité du squelette granulaire, alors le mélange C4 avec une distribution continue de taille des grains dispose de la meilleure compacité. En effet, lorsqu'un squelette granulaire est de grande compacité, il présente moins de vides dans le mortier, ce qui conduit à une résistance à la compression plus élevée [Meddah et al. 2010]. C'est pourquoi un mélange discontinu peut avoir une bonne résistance à la compression à condition d'avoir une bonne compacité ; l'optimum reste obtenu avec un squelette continu.

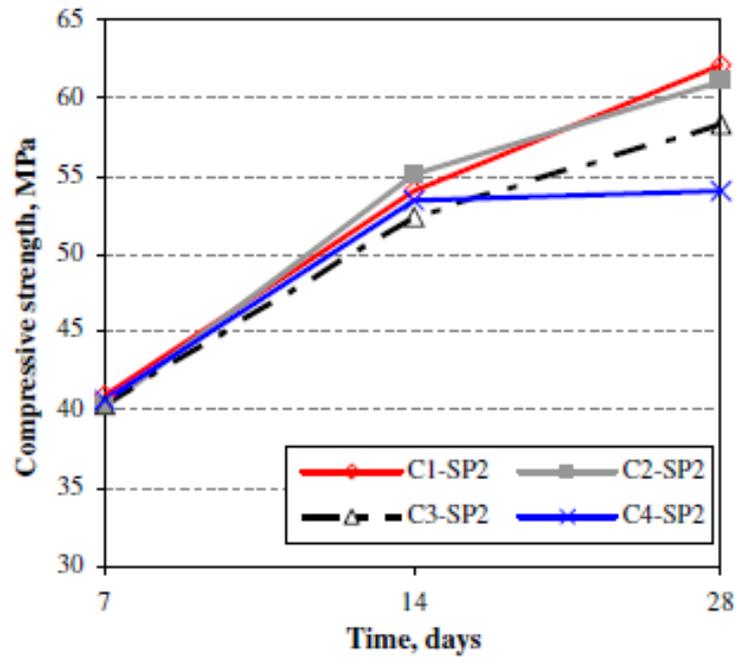


Figure I-10 : Evolution de la résistance en compression de bétons composés de 4 squelettes granulaires différents avec 2% de superplastifiant selon [Meddah et al. 2010] ; C1-SP2 a un  $E/C=0,44$  ; C2-SP2 a un  $E/C=0,40$  ; C3-SP2 a un  $E/C=0,42$  ; C4-SP2 a un  $E/C=0,40$

Par ailleurs, l’effet de la compacité du squelette granulaire à lui seul n’explique pas les performances d’un béton. En effet, pour maintenir une bonne résistance en compression, la présence d’un super-plastifiant permet de diminuer la quantité d’eau nécessaire, ici à un  $E/C$  compris entre 0,40 et 0,44, voir Figure I-10. De cette façon, la qualité de la pâte cimentaire durcie est améliorée, grâce à une meilleure dispersion des grains de ciment dans l’eau au départ de la prise. Dans ce cas, comme observé par de nombreux autres auteurs, [Meddah et al. 2010] expliquent que la pâte devient plus résistante que le squelette granulaire, qui devient alors le point faible du béton.

Les auteurs observent enfin l’importance d’une proportion élevée de grains grossiers par rapport aux grains fins (du sable) sur la résistance à la compression (Figure I-11). En effet, lorsque le rapport massique  $s/g$  (sable sur granulats grossiers) devient trop important, la résistance à la compression chute. La gamme optimale est obtenue pour des proportions de granulats grossiers de 67 % de la masse totale de squelette granulaire.

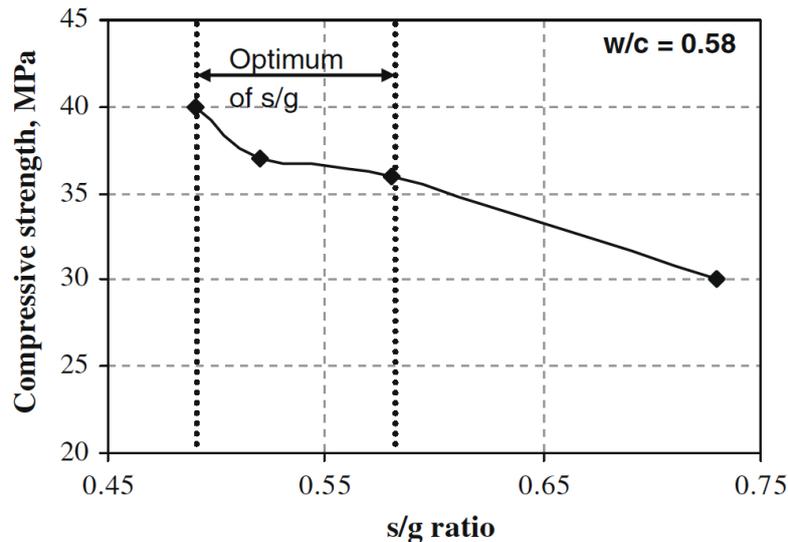


Figure I-11 : Evolution de la résistance en compression à 28 jours de bétons en fonction du rapport massique sable-sur-granulats grossiers s/g, issu de [Meddah et al. 2010]

### 1.3. Notions sur la pâte de ciment Portland

En général, le ciment est défini comme un matériau dont les propriétés permettent d'assurer la liaison et la cohésion entre un ensemble compact de fragments de matériaux (les granulats). Lorsqu'il est dit hydraulique, il a la propriété de faire prise et de durcir avec l'eau en raison de réactions chimiques avec celle-ci, et de rester à l'état solide lorsqu'il est immergé dans l'eau. Les ciments hydrauliques les plus répandus, dits ciments Portland, sont principalement constitués de silicates et d'aluminates de calcium anhydres. On peut les classer selon les proportions de leurs constituants anhydres et leur mode de fabrication. Dans ce qui suit, et dans toute la thèse, on se limitera aux ciments hydrauliques Portland purs ou composés.

#### 1.3.1. Composition chimique du ciment Portland pur (CEM I)

Le ciment Portland est constitué essentiellement de matières premières très courantes, d'une part du calcaire (à 70-80 % en masse), et d'autre part des aluminates et silicates présents dans les argiles (20-30 % en masse). [Neville 2000].

Le procédé de fabrication du ciment Portland consiste à broyer finement les différentes matières premières (farine de cru), à les mélanger dans certaines proportions puis à les cuire dans un four rotatif à une température de 1450 °C, température à laquelle le matériau fond partiellement jusqu'à former des nodules connus sous le nom de clinker. Le clinker est refroidi brutalement (on parle de trempe), généralement à l'air, pour donner des produits anhydres (sans eau) très réactifs, puis il est broyé en poudre fine. Lors de ce broyage, on ajoute du gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour éviter la prise éclair entre l'une des phases présentes (l'aluminate de calcium anhydre  $\text{C}_3\text{A}$ , où C = CaO, A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$  selon la notation cimentière) et l'eau. Le produit ainsi obtenu correspond au ciment Portland pur, noté CEM I.

Tableau I-3 : Composition chimique massique du ciment Portland pur CEM I (Source : [Neville 2000])

Oxydes	% Massique
CaO	60-67
SiO <sub>2</sub>	17-25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-6
MgO	0.5-4
Alcalins (Na <sub>2</sub> O)	0.3-1.2
SO <sub>3</sub>	2-3.5

Le clinker présent dans le ciment Portland est principalement constitué d’oxyde de calcium CaO (ou C), d’oxyde de silicium SiO<sub>2</sub> (ou S en notation cimentière), d’oxyde d’aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ou A) et d’oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ou F en notation cimentière) qui à eux quatre représentent environ 95 % en masse (voir Tableau I-3). Dans le clinker, ces oxydes métalliques sont combinés et forment quatre phases principales C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF (voir Tableau I-4) qui sont instables thermodynamiquement à température ambiante. La présence à température ambiante de ces phases instables thermodynamiquement est due à une étape de trempe (généralement à l’air froid) qui est faite lors du processus de fabrication du clinker.

Tableau I-4 : Phases anhydres d’un clinker Portland, où C= CaO, S= SiO<sub>2</sub>, F= Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en notation cimentière. C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF forment la célite (Source : [Neville 2000])

Composés	Nom	Teneur (% massique)
C <sub>3</sub> S	hatrurite, ou alite, silicate tricalcique	45-65
β-C <sub>2</sub> S	bélite, ou larnite, silicate bicalcique	15-25
C <sub>3</sub> A	aluminate tricalcique	<15 %
C <sub>4</sub> AF	alumino-ferrite tétracalcique	<10 %
Gypse	Sulfate de calcium anhydre	<5 %
Autres (CaCO <sub>3</sub> , MgO, SO <sub>3</sub> , etc.)	impuretés	< 2 %

### 1.3.2. Ciment Portland pur hydraté

En présence d’eau, les silicates et les aluminates de calcium forment des produits d’hydratation qui donnent avec le temps une masse ferme (pâte de ciment durcie). Ils jouent le rôle de « colle » qui solidarise les granulats entre eux pour former un matériau rigide. La pâte de ciment représente de 25 % à 40 % du volume du béton. Les propriétés du béton sont directement liées aux caractéristiques de la pâte de ciment durci. Les produits de l’hydratation sont essentiellement les silicates de calcium hydratés (C-S-H/C-A-S-H), la portlandite CH

( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou chaux hydratée), les aluminates hydratés et des impuretés (voir Figure I-12). L’Annexe 1 détaille les réactions chimiques d’hydratation.

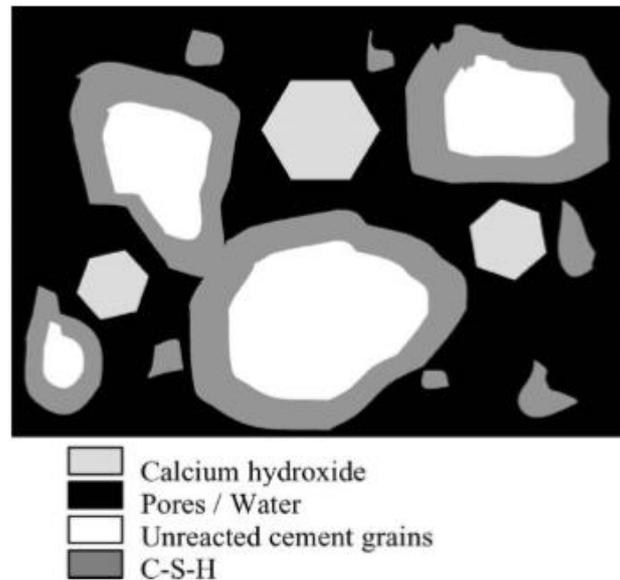


Figure I-12 : Représentation schématique de la pâte de ciment Portland en cours d’hydratation dans l’eau porale (dépôts de C-S-H en gris foncé, autour des grains de ciment anhydre en blanc, et portlandite en gris clair, précipitée dans l’eau porale – en noir) [Scrivener et al. 2004]

(1)- Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et les silicates et aluminates de calcium hydratés (C-A-S-H)

Les C-S-H occupent environ 50% du volume solide d’une pâte de ciment hydratée. Ce sont des composés non stœchiométriques, mal cristallisés. Ils ont une structure intermédiaire entre les gels et les cristaux (voir Figure I-13), et on parle souvent de gel de C-S-H pour les qualifier.

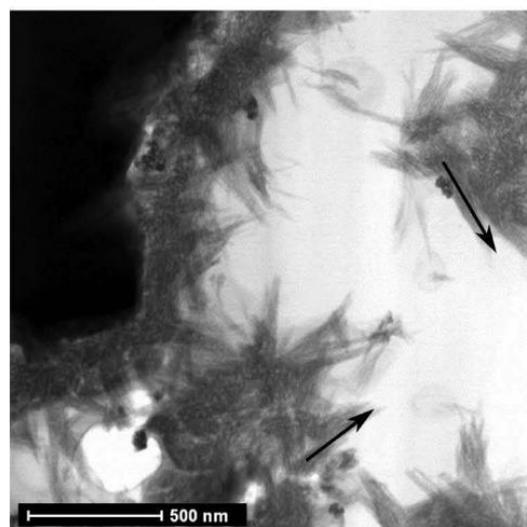


Figure I-13: Aiguilles de C-S-H à la surface d’un grain anhydre de  $\text{C}_3\text{S}$ , observés en microscopie électronique à transmission (MET) [Bazzoni 2014]

Les C-S-H assurent l’essentiel de la cohésion des matériaux cimentaires et contribuent majoritairement à la résistance mécanique. Ils intègrent souvent des aluminates dans leur

structure, essentiellement par substitution des silicates par des aluminates, et on parle dans ce cas de C-A-S-H (pour silicates et aluminates de calcium hydratés). La composition des C-S-H dépend du rapport molaire  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , noté (C/S). Leur formule générale est la suivante :  $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$  avec  $0,6 < (x/y) = (C/S) < 2$  et  $1 < z < 4$ . La valeur médiane du rapport (C/S) pour un ciment Portland pur est de l’ordre de 1,7-1,8 [Taylor 1997].

La RMN est une technique qui permet de caractériser la structure des C-S-H/C-A-S-H, et en particulier l’environnement chimique des atomes  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  [Richardson1999], [Zhang et al. 2017] [Marchand et al. 2018].

Toutefois, les C-S-H (et les C-A-S-H), à l’échelle atomique, présentent une structure nanocristalline et peuvent s’apparenter à des silicates hydratés naturels tels que la tobermorite  $14 \text{ \AA}$  :  $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{Ca}/\text{Si}=0,66$ ) et la jennite  $\text{Ca}_8\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ca}/\text{Si}=1,33$ ). La tobermorite et la jennite se caractérisent par une structure en feuillet comme pour les C-S-H et C-A-S-H. Un autre modèle est possible en intégrant tobermorite et portlandite, pour tenir compte de leur imbrication à l’échelle nanométrique [Bazzoni 2014].

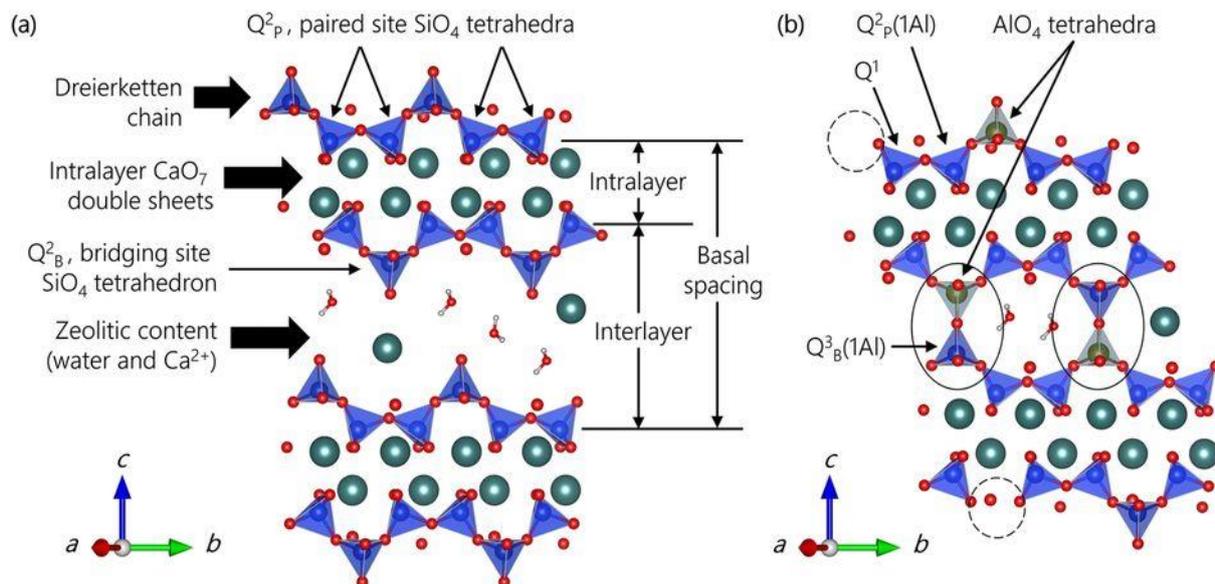


Figure I-14 : Schéma repris de [Geng et al., *Nature Scientific Reports*, DOI : 10.1038/srep44032, 2017] de la structure (a) : d’un C-S-H cristallin (d’après la tobermorite  $14 \text{ \AA}$ ) et (b) structures atomiques de C-A-S-H reliées par des aluminates (liaisons indiquées par des cercles en traits pleins). Les sphères bleu, rouge, vert, blanc et jaune correspondent à Si, O, Ca, H et Al respectivement. Les cercles en pointillés montrent les sites vacants de tétraèdres de silicate dans les sites pontants (b). La notation conventionnelle  $\text{Q}_n(m\text{Al})$  est utilisée, afin de décrire la polymérisation de la chaîne d’alumino-silicates, c’est-à-dire que les tétraèdres de silicates sont reliés à  $n$  tétraèdres adjacents ( $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$ ), dont  $m$  sont des  $\text{AlO}_4$  ; les exposants P et B représentent les sites en Paire et Pontant (Bridging), respectivement.

La Figure I-14(a) représente la structure d’un C-S-H cristallin, dérivée de celle de la tobermorite [Bonaccorsi et al. 2005] : elle est composée de feuillets et comprend une couche de cations de calcium situés entre deux couches de chaînes linéaires, parallèles et théoriquement infinies

de tétraèdres de silicate. Ces tétraèdres de silicate forment un motif qui se répète toutes les trois unités, nommé « dreierketten ». Ces unités « dreierketten » signifient que, sur trois tétraèdres, deux partagent leurs deux atomes d’oxygène restants avec un calcium du plan principal nommés  $Q^2_p$  (en paire, non pontant). Le dernier tétraèdre, dit tétraèdre pontant (ou *bridging*,  $Q^2_b$ ), possède quant à lui deux oxygènes non partagés, dont la charge est compensée par des protons ou des ions calcium présents dans l’inter-feuillet.

Selon la concentration en  $Ca(OH)_2$  en solution, la structure des C-S-H évolue : elle peut être représentée de manière schématique, soit par des longues chaînes pour des faibles concentrations, soit par des dimères pour des concentrations plus élevées en  $Ca(OH)_2$  (voir Figure I-15). En effet, les ciments comportant de l’aluminium et selon la teneur en Al, il peut se produire une substitution du silicium par cet élément dans les sites tétraédriques pour former alors des tétraèdres d’aluminates  $AlO_4$ , et former ainsi un gel nommé C-A-S-H (Figure I-14 b). Cette substitution est facilitée par l’incorporation d’autres cations tels que  $Ca^{2+}$ ,  $H^+$  ou  $Na^+$  dans l’espace inter-feuillet, pour assurer la neutralité électrique des charges.

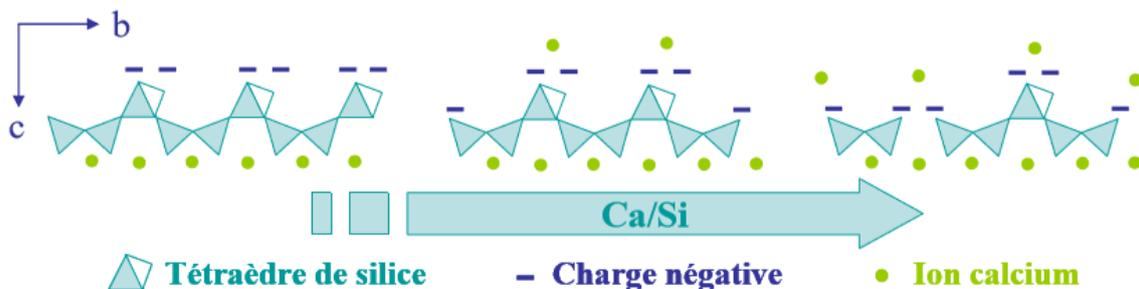


Figure I-15 : Evolution de la structure des C-S-H (représentation simplifiée) en fonction du rapport Ca/Si [Haas 2012]

(2)- La portlandite, ou chaux hydratée, ou hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$  (CH en notation cimentière) :

Elle occupe environ 15-20 % du volume des solides de la pâte de ciment hydratée. La portlandite est généralement cristallisée, avec une morphologie hexagonale (voir Figure I-16). Elle est produite lors de l’hydratation du  $C_3S$  et  $C_2S$ , en même temps que les C-A-S-H. Dans la pâte de ciment hydraté, elle devient instable et se dissout lorsque le pH devient inférieur à environ 12,5, et on parle alors de lixiviation [Agostini et al. 2010]. Elle participe peu au développement de la résistance du béton.

(3) - L’ettringite (ou sel de Candlot)

Le  $C_3A$  et le gypse réagissent pour former un tri-sulfo-aluminate de calcium insoluble  $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$  appelé ettringite (ou AFt) [Thiery et al 2017]. Ce composé très bien cristallisé se présente sous forme d’aiguilles très fines (voir Figure I-16). Le  $C_4AF$  a un rôle similaire au  $C_3A$ . En effet, le gypse réagit également avec le  $C_4AF$  pour former un sulfo-ferrite de calcium.

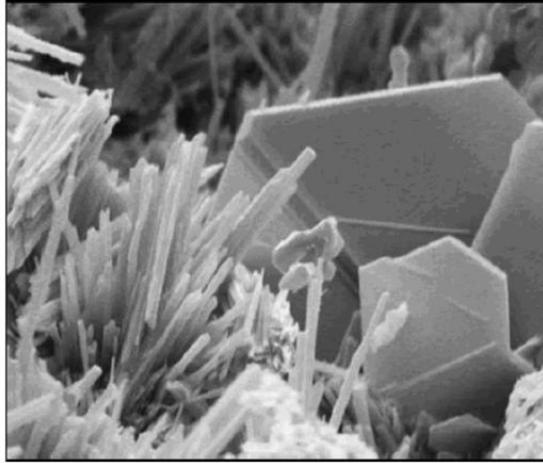


Figure I-16 : Plaquettes hexagonales d'hydroxyde de calcium (portlandite) et aiguilles d'ettringite dans un ciment Portland hydraté, en Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

(Source : consulté en août 2018 et disponible sur :

<https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/pccp/04150/chapt14.cfm>)

D'autres produits se forment dans le ciment Portland, selon la présence d'impuretés, d'additions (voir le cas des ciments Portland composés ci-dessous), au contact de l'air (carbonatation), et dans le temps (par exemple, l'ettringite se transforme progressivement en mono-sulfo aluminat de calcium ou AFm).

### 1.3.3. Additions minérales et notions de ciment Portland composé

Le ciment Portland pur (clinker et gypse) peut être utilisé en mélange avec différents additifs minéraux, pour en diminuer le coût ou en modifier les propriétés. De ce fait, dans les normes européennes et internationales, il existe plusieurs types de ciment Portland selon la part de clinker substitué (voir Figure I-17).

Dans ces catégories d'additifs minéraux, il faut distinguer les *fillers*, qui sont des matières inertes chimiquement faites de particules de charges minérales (comme le calcaire), appelées aussi fines, des additions minérales réactives chimiquement. Les *fillers* mélangés au ciment ont une granulométrie proche de celle du clinker, et peuvent être d'origine naturelle ou provenir de procédés industriels. Ils servent à diminuer la quantité de clinker en maintenant la résistance souhaitée. Ainsi l'addition de *fillers* ralentit généralement la cinétique d'hydratation du ciment (voir Annexe 1).

Par contre, les additions minérales réactives permettent d'obtenir de meilleures propriétés physiques sans modifier le dosage en ciment. Les additions minérales réactives, telles que les laitiers de haut fourneau, cendres volantes, fumées de silice sont qualifiées de pouzzolaniques. Cela signifie qu'elles ont la capacité de générer des réactions chimiques pouzzolaniques, comme les ciments romains antiques (dont les cendres volcaniques, mélangées à de la chaux aérienne  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sont issues de la région de Pouzzoles, en Italie). Les

réactions pouzzolaniques consistent en une réaction de l’addition minérale avec la portlandite du ciment, afin de former des C-A-S-H supplémentaires à la réaction du clinker. Cette réaction est plus lente, et vient après les réactions d’hydratation directes du C<sub>3</sub>S et du C<sub>2</sub>S du clinker.

Type de ciment	Notation des 27 produits (types de ciment courant) <sup>1)</sup>	Part de clinker	Constituant principal
<b>CEM I</b>	<b>Ciment Portland</b> CEM I	95–100%	
<b>CEM II</b>	<b>Ciment Portland composé</b>	65–94%	
	Ciment Portland au calcaire CEM II/A-LL CEM II/B-LL CEM II/A-L CEM II/B-L		Pierre calcaire (LL, L) <sup>2)</sup>
	Ciment Portland au laitier CEM II/A-S CEM II/B-S		Laitier granulé (S)
	Ciment Portland aux cendres volantes CEM II/A-V CEM II/B-V CEM II/A-W CEM II/B-W		Cendres volantes (V, W) <sup>3)</sup>
	Ciment Portland à la pouzzolane CEM II/A-P CEM II/B-P CEM II/A-Q CEM II/B-Q		Pouzzolane (P, Q) <sup>4)</sup>
	Ciment Portland au schiste calciné CEM II/A-T CEM II/B-T		Schiste calciné (T)
	Ciment Portland à la fumée de silice CEM II/A-D		Fumée de silice (D, max. 10%)
	Ciment Portland composé CEM II/A-M CEM II/B-M		Divers (M) <sup>5)</sup>
<b>CEM III</b>	<b>Ciment de haut fourneau</b> CEM III/A CEM III/B CEM III/C	35–64% 20–34% 5–19%	Laitier granulé
<b>CEM IV</b>	<b>Ciment pouzzolanique</b> CEM IV/A CEM IV/B	65–89% 45–64%	Cendres volantes (V, W) <sup>3) 5)</sup> Pouzzolane (P, Q) <sup>4) 5)</sup>
<b>CEM V</b>	<b>Ciment composé</b> CEM V/A CEM V/B	40–64% 20–38%	Laitier granulé et pouzzolane et/ou cendres volantes <sup>5)</sup>

- 1) Notation selon norme du ciment courant
- 2) LL Calcaire avec teneur en carbone organique total TOC de max. 0,20% en masse  
L Calcaire avec teneur en carbone organique total TOC de max. 0,50% en masse
- 3) V Cendres volantes siliceuses  
W Cendres volantes calcaires
- 4) P Pouzzolane naturelle  
Q Pouzzolane naturelle calcinée (activée thermiquement)
- 5) Pour ciment Portland composé, ciment à la pouzzolane et ciment composé, les constituants principaux doivent être indiqués

Figure I-17: classification des principaux types de ciments (source : norme SN EN 197-1)

Ces additions minérales réactives sont de plusieurs origines et de nature chimique variable :

- Le laitier de haut fourneau est un déchet issu de la fabrication de la fonte et de l’acier, de composition chimique variable, mais présentant une activité pouzzolanique. Chimiquement, le laitier est un mélange de CaO (généralement 40 à 50 % massique) [Aïtcin 2001], SiO<sub>2</sub> (30 à 40 % massique) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 à 18 % massique), c’est-à-dire les mêmes oxydes composant le ciment Portland ordinaire mais dans des proportions différentes. Le laitier peut être mélangé à de la chaux afin d’être utilisé comme matière première du ciment. Il peut également être utilisé seul ou mélangé avec du ciment Portland. Lorsqu’un ciment composé de laitier est mis en présence d’eau, le ciment Portland commence à s’hydrater puis le laitier réagit avec

l’hydroxyde de calcium libéré (portlandite) afin de former des C-A-S-H (réaction pouzzolanique).

- Les cendres volantes (ou pouzzolane artificielle) sont des résidus recueillis dans les installations de dépoussiérage des fumées de centrales thermiques à charbon. Elles sont de forme sphérique et ont une finesse très élevée, ce qui est avantageux pour la formulation des bétons. En effet, malgré leur surface spécifique élevée qui augmente la demande en eau, la grande surface spécifique des cendres volantes signifie qu’elles réagissent bien avec l’hydroxyde de calcium (portlandite) pour former des C-A-S-H (réaction pouzzolanique). Selon le type et la provenance du charbon brûlé, la composition des cendres volantes varie considérablement [Aïtcin 2001]. Toutes les cendres volantes contiennent généralement  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ .

- La fumée de silice (ou micro-silice) est aussi une pouzzolane artificielle. Il s’agit d’un déchet très fin, issu de la fabrication du silicium (industrie micro-électronique) à partir de silice, de charbon et divers combustibles. Le  $\text{SiO}$  entraîné par les gaz se condense et s’oxyde sous forme de particules de silice amorphe (verre). La silice sous cette forme est très réactive. Il s’agit d’une poudre grise ultrafine composée majoritairement de  $\text{SiO}_2$  (plus de 90 %) et d’impuretés [Aïtcin 2001].

#### 1.4. Structure poreuse d’un matériau à base de ciment Portland hydraté

De manière générale, un matériau poreux est un solide comportant un ensemble de pores, c’est-à-dire des vides pouvant être remplis par un fluide (liquide ou gaz), et pouvant être connectés entre eux, et éventuellement avec l’extérieur du solide. La porosité mesure le volume relatif des pores, comme le rapport entre le volume des pores et le volume total de matériau considéré.

Un béton est un matériau poreux polyphasique. On trouve une phase liquide, une phase gazeuse composée d’air et de vapeur d’eau et une phase solide. Cette phase solide est constituée des granulats, des hydrates et des liants non hydratés [Ollivier et al. 2008].

Dans les matériaux au ciment Portland, la porosité à l’état durci est issue d’une part de la microstructure même des hydrates (C-A-S-H) et d’autre part, des vides laissés par l’eau lors de l’hydratation (alors que le système avait déjà commencé à se figer physiquement), ainsi que des bulles d’air piégées durant le malaxage. La porosité peut ainsi être connectée ou occluse, et d’une distribution de taille de pores très variable.

De manière générale, pour les matériaux poreux, la classification internationale IUPAC définit les micropores par des pores de diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores pour un diamètre compris entre 2 et 50 nm, et les macropores pour un diamètre supérieur à 50 nm [Thommes et al. 2015].

Le béton est aussi considéré comme un matériau composite, à deux phases : granulats (ou squelette granulaire) et pâte cimentaire. Mais la pâte de ciment ne peut pas être considérée comme homogène. Il est important de différencier la microstructure poreuse à l’intérieur de la pâte de ciment, et celle à l’interface pâte/granat (auréole de transition ou ITZ=*Interfacial Transition Zone*) [Larbi 1993]. En effet, cette modification au voisinage des granulats influe considérablement les propriétés du béton.

#### 1.4.1. La zone de transition interfaciale (ITZ) et sa porosité

L’ITZ est la zone de transition située dans la pâte de ciment, à l’interface avec les granulats du mortier ou du béton.

Elle a été caractérisée à l’interface de granulats siliceux, où elle est plus poreuse que le reste de la pâte de ciment (voir Figure I-19). Son épaisseur dépend de sa composition (présence et morphologie des cristaux de Portlandite, d’aiguilles d’ettringite et de C-A-S-H) et du degré d’hydratation des réactions d’hydratation [Scrivener et al. 2004]. Elle est susceptible de s’étendre sur une épaisseur de l’ordre de la dizaine de microns comme le montre la Figure I-18. Cette auréole de transition gouverne la qualité de l’adhérence entre les granulats et la pâte de ciment.

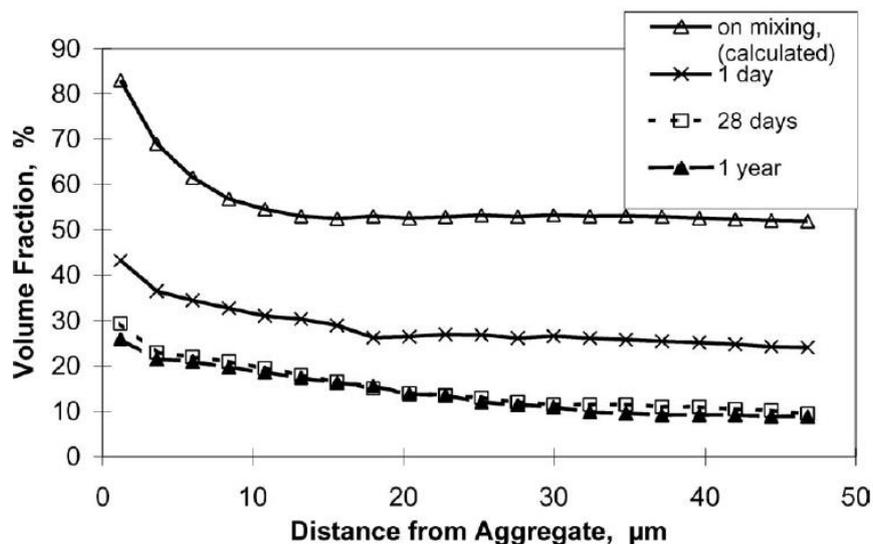


Figure I-18 : Fraction volumique de pores moyenne dans l’ITZ à des âges variables de la pâte de ciment Portland hydratée, tiré de [Scrivener et al. 2004]

En raison de l’effet de paroi autour des granulats, de l’eau supplémentaire est incorporée dans l’ITZ, en plus de l’eau efficace pour l’hydratation. La croissance des hydrates est alors influencée par la surface et la nature chimique des granulats (siliceux ou calcaires), ainsi que par l’hydratation différente au voisinage de ces derniers du fait d’une plus grande quantité d’eau (effet de dilution), ce qui explique une microstructure différente du reste de la pâte (Figure I-19).

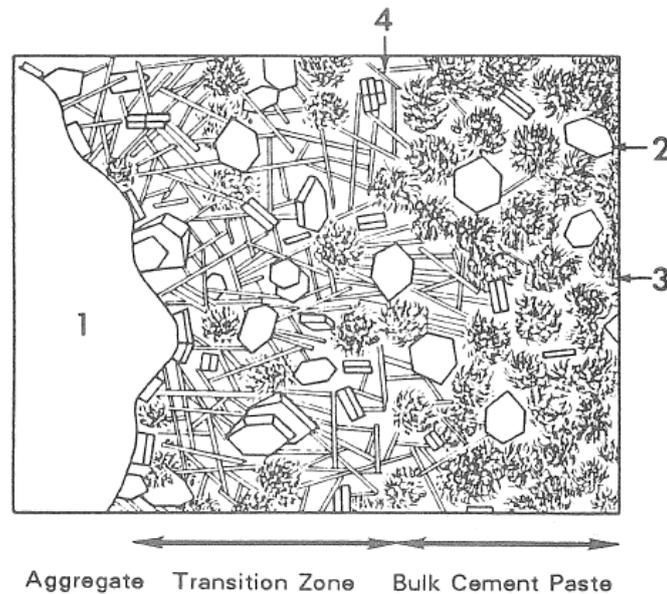


Figure I-19 : Schéma représentant la zone de transition entre la pâte de ciment et l'agrégat où 1=agrégat, 2= portlandite, 3= C-A-S-H et 4 = Ettringite. (Sources : [Larbi 1993], [Scrivener et al.1996])

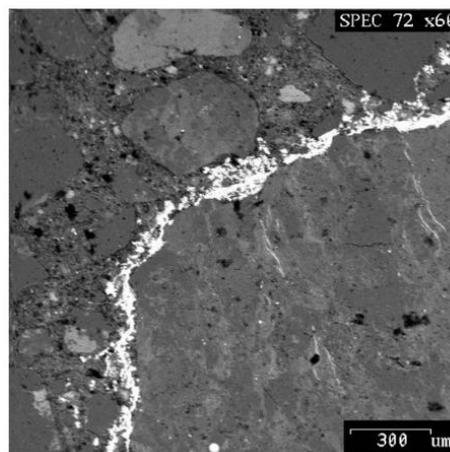


Figure I-20 : Béton imprégné de métal de Wood, observé sur surface polie au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le métal imprégné à l'état liquide (visible en gris très clair) a pénétré préférentiellement dans la zone plus poreuse de l'ITZ entre le granulat (à droite) et la pâte de ciment (à gauche) [Scrivener et al. 2004]

[Scrivener et al. 2004] utilise le métal de Wood (imprégné à l'état liquide et sous pression) pour révéler l'ITZ par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), voir Figure I-20. En effet, les auteurs observent que la pénétration de ce métal (liquide dès 70 °C) se fait préférentiellement autour des agrégats, ce qui suggère une connectivité plus élevée de la porosité dans l'ITZ. Par ailleurs, cette porosité est de taille micrométrique, ce qui la rend visible au MEB. Les échantillons traités avec le métal de Wood ont été séchés avant l'expérience et chauffés à 80°C pour permettre l'intrusion du métal. Ce traitement peut conduire à des micro-fissures, reliant des pores qui n'étaient pas connectés à l'origine, mais de telles fissures n'ont pas été observées par les auteurs. Cela signifie en particulier que si le métal a pu pénétrer jusqu'à l'ITZ sans création de fissures dues au chauffage, le réseau poreux que constitue l'ITZ est percolant

(connecté). Lorsque c’est le cas, l’ITZ pilote donc les transferts de fluides au travers du matériau (diffusion, perméabilité). En effet, comme le montre le paragraphe qui suit, les pores de la pâte de ciment, hors ITZ, sont en général bien plus fins que ceux de l’ITZ.

### 1.4.2. Réseau poreux de la pâte de ciment

Hors ITZ, la structure des pores de la pâte de ciment hydratée peut être classée en trois catégories (voir Figure I-21 ci-dessous) :

- Les pores des hydrates C-A-S-H (ou pores de gel) où l’on distingue deux grandes familles, que sont les pores inter-amas de C-A-S-H (d’un diamètre de l’ordre de 4-30 nm) et les pores intra-amas de C-A-S-H (dont le diamètre est compris entre 2 et 5 nm) [McDonald et al. 2010] [Scrivener et al.2011] [Yio et al. 2014]. On dit ainsi que la distribution de taille de pores des hydrates est bimodale [Brue et al. 2012].
- Les pores capillaires, de diamètre compris entre 30 et 300 nm [Neville 2000].
- Les bulles d’air entraînées et les micro-fissures, de diamètre (ou taille) compris entre quelques microns et 1 mm [Scrivener et al.1996].

Au final, la pâte cimentaire présente donc une distribution de taille de pores que l’on peut qualifier de multimodale, caractérisée à la fois par le réseau des hydrates (mésoporosité) et des macropores (au sens de l’IUPAC) dont font partie les pores capillaires et les microfissures. La quasi absence de micropores (pores inférieurs à 2 nm) est également à mentionner [Zhang et al. 2017].

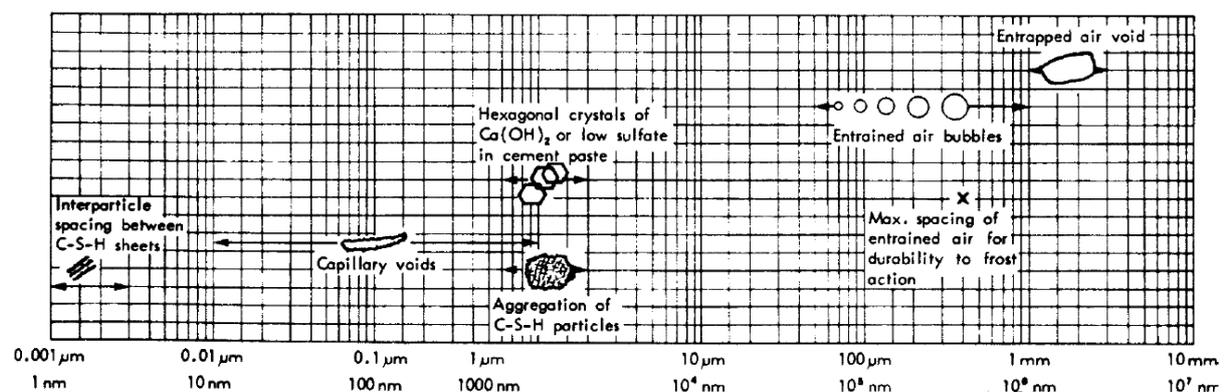


Figure I-21 : les différentes échelles de taille des solides et des pores dans la pâte de ciment Portland hydratée selon [Mehta 2006]

On notera que le rapport eau sur ciment (E/C) du matériau est un paramètre qui intervient au premier ordre sur la valeur de la porosité. En effet, l’essentiel de la porosité capillaire (qui contribue fortement à la valeur de la porosité) est issue de l’eau restée dans les espaces intergranulaires après l’hydratation. En général, l’accès aux grains anhydres n’est jamais complètement possible (voir Figure I-12), et en l’absence de tout échange hydrique, il reste systématiquement de l’eau non liée chimiquement dans un matériau cimentaire. Celle-ci génère d’autant plus de pores capillaires qu’elle est en grande quantité [Acher 2017].

### 1.5. Eau retenue dans un matériau au ciment Portland hydraté

L’eau présente dans un ciment Portland hydraté peut avoir diverses formes : il peut s’agir d’eau présente dans son environnement (plus ou moins chargée en ions et en matières potentiellement réactives), d’eau libre présente dans la porosité capillaire ou d’eau combinée aux hydrates.

Tout d’abord, à l’échelle mésoscopique (Figure I-22 à gauche), on trouve l’eau contenue dans les pores capillaires. Elle est dite « libre » quand elle est située au centre des pores et « interfaciale » quand elle est à la surface des pores. A l’échelle microscopique (Figure I-22 à droite), on trouve l’eau combinée chimiquement, qui fait partie des composés hydratés.

On distingue quatre types d’eau combinée chimiquement : l’eau de structure, l’eau de cristallisation et l’eau absorbée à la surface du solide soit par adsorption chimique ou physique [Acher 2017]. L’eau adsorbée à la surface du solide correspond à l’eau « interfaciale » décrite à l’échelle mésoscopique.

A notre connaissance, il n’existe pas de technique directe pour déterminer avec précision la répartition de l’eau entre ces différents états. Dans ce qui suit, on parlera plutôt d’eau évaporable et d’eau non évaporable.

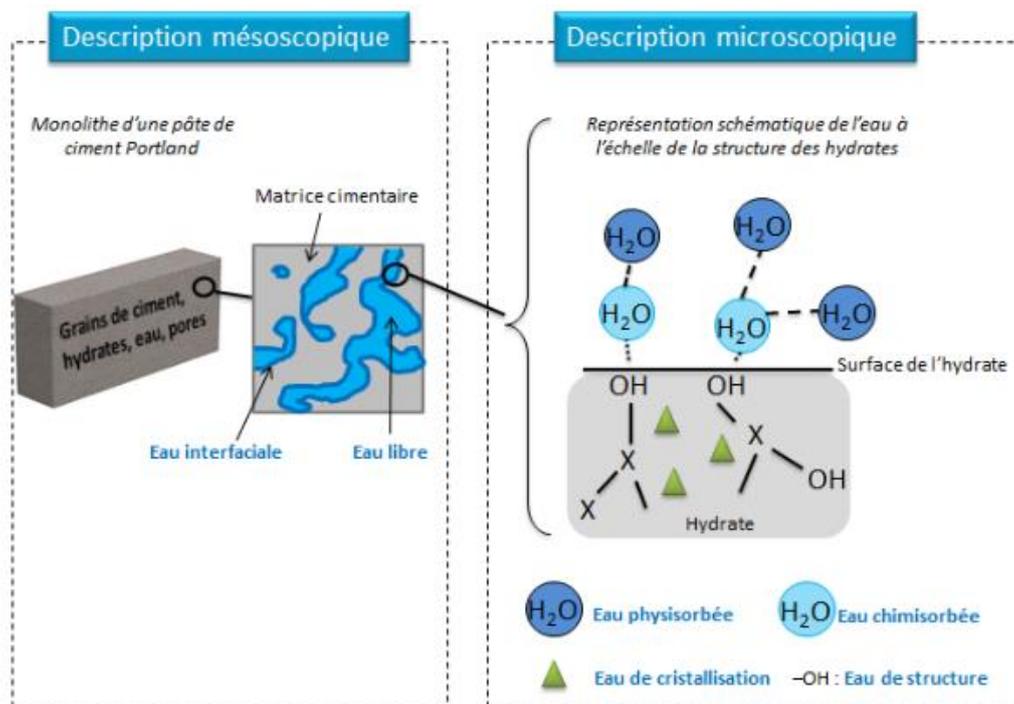


Figure I-22 : schéma des différentes formes d'eau présentes dans une matrice cimentaire [Acher 2017]

Afin de comprendre la structure multiphasique d’une pâte de ciment Portland, [Powers 1958] a proposé une répartition des volumes de matière et de vides avant et après hydratation, comme suit (Figure I-23). Les volumes d’eau  $V_w$  et de ciment  $V_c$  sont ceux introduits initialement (Figure I-23 a). Ils sont convertis après hydratation (c’est-à-dire après prise, même

partielle du ciment) en différents volumes (Figure I-23 b).  $V_c$  est le volume de ciment non hydraté.  $V_{hp}$  représente le volume des produits d’hydratation : il se compose du volume de ciment hydraté  $V_{hc}$  et de l’eau liée  $V_g$ .  $V_w$  est le volume d’eau libre restant (du fait de l’hydratation partielle). Le volume des vides formés lors de l’hydratation  $V_s$  correspond à un volume dit de retrait. En effet, les produits d’hydratation étant plus denses que le ciment et l’eau de départ, ils prennent moins de place : c’est l’effet dit de Le Châtelier.

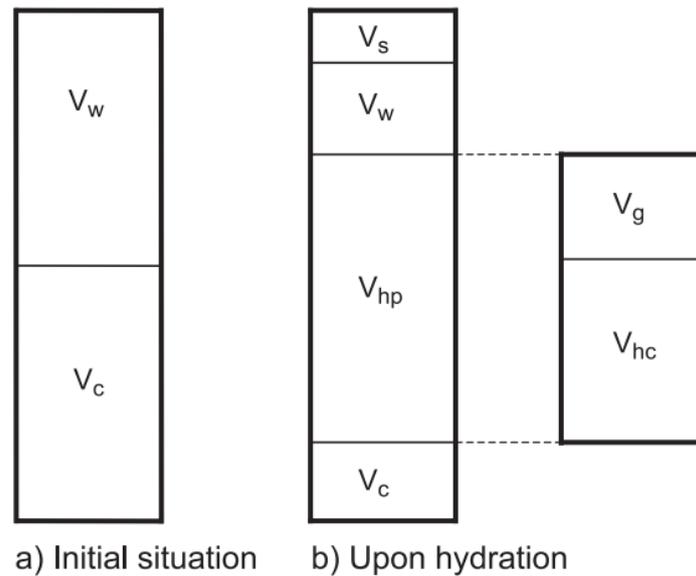


Figure I-23 : Distribution de la pâte de ciment et des produits d'hydratation avant (a) et après (b) hydratation [Powers 1958]

C'est la présence d'eau libre à l'intérieur de la pâte de ciment qui est à l'origine de la présence de la porosité dite capillaire. Cette porosité est généralement percolante, ce qui fait de la pâte de ciment un matériau qui se laisse traverser par toutes sortes de fluides, par perméation ou par diffusion notamment. Ces propriétés dépendent de la structure poreuse du matériau, c'est-à-dire de la forme, de la taille et de l'organisation spatiale de ses pores méso- et macroscopiques. Pour un béton, les propriétés de transport sont également tributaires de la porosité de l'ITZ.

### Distribution de taille de pores et saturation en eau

Au sein des pores d'un matériau, l'eau et l'air sont généralement présents en quantités variables. La proportion d'eau présente dans le matériau est mesurée par la saturation en eau du matériau  $S_w = \text{volume des pores remplis d'eau} / \text{volume total des pores}$ , exprimé en % ou par la teneur en eau  $w\% = \text{masse d'eau} / \text{masse sèche du matériau}$  (%) [Brue et al. 2012].

$S_w$  (ou  $w\%$ ) peut être piloté en imposant une humidité relative (HR) donnée autour du matériau. Les isothermes de sorption-désorption d'eau tracent la teneur en eau  $w\%$  ou la saturation en eau  $S_w$  à stabilisation de masse d'échantillons soumis à HR donnée. Ils mesurent indirectement la quantité de pores de taille donnée présents dans le matériau.

En effet, à l’interface entre eau et air, on peut appliquer la loi de Kelvin-Laplace [Brue 2009], qui s’écrit comme suit :

$$d = \frac{4 \gamma M_{eau}}{RT \rho_{eau} \ln (HR)}$$

Où  $d$  est le diamètre du pore situé à l’interface eau/air,  $\gamma$  est la tension interfaciale eau/air,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température (en Kelvins),  $HR$  est l’humidité relative,  $M_{eau}$  est la masse molaire de l’eau et  $\rho_{eau}$  est la masse volumique de l’eau.

Par exemple, à 20 °C, à une humidité  $HR$  de 35 %, le diamètre de pore à l’interface eau/air est de 2,0 nm. A une humidité  $HR$  de 50 %, le diamètre de pore à l’interface eau/air est de 3,1 nm. A une humidité relative de 93 %, le diamètre de pore est de 30 nm, et à une humidité relative de 98% (la relation n’est pas applicable à 100%), le diamètre de pore est de 106 nm. Pour les bétons à base de ciment Portland, grâce aux isothermes de sorption/désorption d’eau, on quantifie la gamme usuelle des pores des hydrates entre 35 % $HR$  et jusqu’à 93 % $HR$  ; la gamme de taille des pores capillaires se situe entre 93 %  $HR$  et plus [Neville. 2000].

## 1.6. Transport de fluides au travers des matériaux à base de ciment Portland

Par définition, la porosité d’un matériau (cimentaire ou non) est la somme du volume des vides remplis d’air (initialement ou à cause d’un séchage ou de la consommation d’eau par l’hydratation) et du volume des vides remplis de liquide, ramenés au volume total de matériau.

Lorsque le matériau ne se sature pas ou ne se vide pas de liquide, le transport de fluides peut donc se faire via le réseau poreux percolant rempli d’air (pour les gaz) ou via le réseau poreux rempli d’eau (pour les liquides).

Le transport de gaz est amplifié si le matériau cimentaire sèche (i.e. s’il se vide de son liquide), et il est diminué si le matériau s’imbibe de liquide (i.e. augmente sa saturation en liquide). Le taux de remplissage en liquide d’un matériau cimentaire est souvent décrit au moyen de son degré de saturation en eau  $S_w$  [Brue et al. 2012].

Pour un gaz, plusieurs mécanismes de transport existent [Sercombe et al. 2007] selon la taille des pores concernés et le moteur du transport. Certains de ces mécanismes sont liés à des gradients de concentration ou à une pression partielle de gaz différente (diffusion) et d’autres sont pilotés par le gradient de pression totale de gaz (flux visqueux ou massique).

Pour un matériau donné, la capacité de transport de fluide au travers de sa structure poreuse peut être mesurée à partir de ses propriétés de diffusion (dues à un gradient de concentration de gaz et décrites par les lois de Fick) ou de ses propriétés de perméation ou transport advectif (dues à un gradient de pression totale de gaz, et décrites par la loi de Darcy). Dans les deux cas, si le réseau poreux est faiblement diffusif, il sera faiblement perméable, et vice-versa.

[Sercombe et al. 2007] ont étudié expérimentalement la diffusion de gaz au travers de pâtes de ciment CEM I avec un E/C= 0,35 ou 0,45, et pour une pâte à base de ciment CEM V avec un E/C= 0,45 (Figure I-24a). Les résultats dépendent essentiellement du degré de saturation en eau ( $S_w$ ) des échantillons : plus un échantillon est saturé en eau et plus le pourcentage de pores disponibles pour le passage du gaz est réduit.

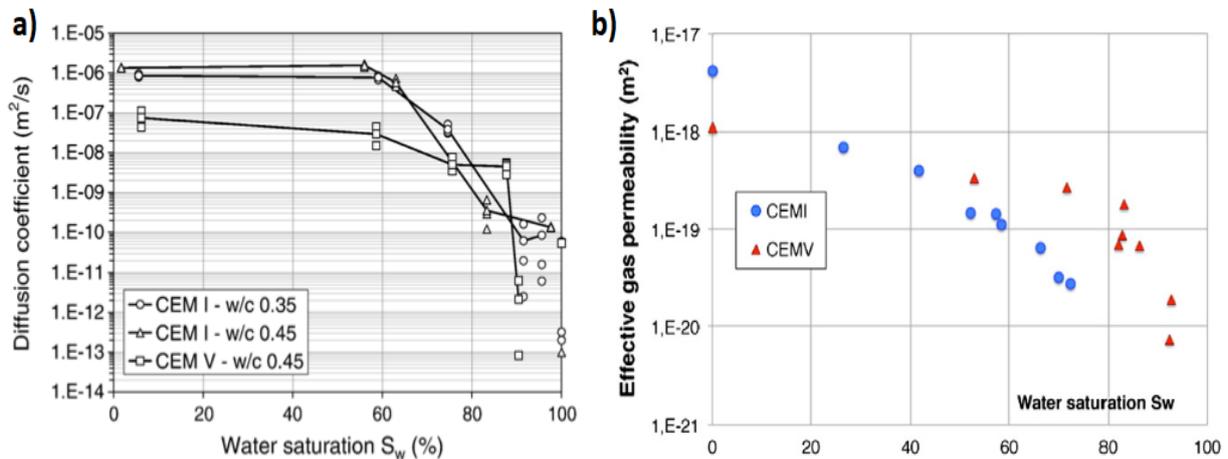


Figure I-24 : a) Coefficient de diffusion à l’hydrogène en fonction du degré de saturation  $S_w$  pour des pâtes de ciment à base de CEM I et CEM V [Sercombe et al.2007] b) Perméabilité effective au gaz en fonction du degré de saturation  $S_w$  [Chen et al. 2012], pour des échantillons de béton à hautes performances à base de ciment CEM I et CEM V.

Ainsi, les pâtes de ciment présentent un coefficient de diffusion stable pour une saturation en eau  $S_w$  comprise entre 0 et 60 %. Pour le CEM I, le rapport E/C affecte peu le coefficient de diffusion. Celui-ci est cependant différent selon le type de ciment : il a une valeur de  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $S_w = 1,7 \%$  pour le CEM I (E/C=0,45), et  $7,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $S_w = 6,2 \%$  pour le CEM V (soit près de 20 fois moins). Cela signifie qu’il suffit de changer le type de ciment pour influencer significativement le transport de gaz.

Les coefficients de diffusion diminuent à partir de  $S_w = 60 \%$ , avec une diminution très lente pour la pâte CEM V jusqu’à  $S_w=85 \%$  suivie d’une chute relativement brutale au-delà. La porosité totale n’explique pas à elle seule la diffusion du gaz : elle vaut 34 % pour le CEM I à E/C=0,45 et 35 % pour le CEM V à E/C=0,45, alors que le coefficient de diffusion est près de 20 fois plus faible pour la pâte de CEM V que pour la pâte de CEM I.

La gamme de degrés de saturation  $S_w$  de 56-98 % correspond à des échantillons stabilisés à une humidité relative comprise entre 55 et 100 %, c’est-à-dire, selon la loi de Kelvin-Laplace, dans la gamme des pores capillaires. Comme on l’a vu, c’est dans cette gamme de  $S_w$  que le coefficient de diffusion chute fortement, ce qui signifie que les pores capillaires ont une forte influence sur la diffusion de gaz.

Par ailleurs, la Figure I-24b présente des résultats expérimentaux de perméabilité effective au gaz en fonction de  $S_w$  lors de la désorption, pour deux bétons à haute performance à base de ciments CEM I et CEM V [Chen et al. 2012]. Pour les deux matériaux, la valeur de la

perméabilité augmente quand la saturation en eau de l’échantillon diminue à partir de 70-90 %. Le béton CEM V a une saturation en eau maximale de l’ordre de 90 %, contre 70 % pour le CEM I : il présente donc une capacité de rétention d’eau plus importante que le béton CEM I. Ceci est attribué au plus grand nombre de petits pores du CEM V par rapport au CEM I [**Chen et al. 2012**]. Dans l’article, bien que le béton CEM V soit plus poreux que le béton CEM I (10,3 % pour le CEM V au lieu de 8,3 % pour le CEM I), la perméabilité intrinsèque au gaz à l’état sec ( $S_w=0$ ) est similaire pour les deux bétons, avec une valeur moyenne de  $3,4 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  (+/-  $0,9 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ ) pour le béton CEM I et  $3,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  (+/-  $1,1 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ ) pour le béton CEM V à une contrainte hydrostatique  $P_c = 5 \text{ MPa}$ . La porosité seule ne suffit donc pas à expliquer la perméabilité au gaz.

La perméabilité au gaz augmente significativement en-dessous d’un  $S_w=42 \%$  pour le CEM I et  $S_w=72 \%$  pour le CEM V ; ces valeurs de  $S_w$  correspondent tous les deux à une humidité relative HR de 43 %. A partir de cette valeur et en dessous, les pores capillaires sont remplis d’air (vides d’eau), ce qui signifie que ce sont les pores capillaires qui influencent significativement le transport de gaz.

### 1.7. Comment obtenir un mortier fluide et à porosité contrôlée incorporant un piègeur à $\text{H}_2/\text{}^3\text{H}$ ?

La mise au point d’un matériau cimentaire pour le piégeage doit permettre de contrôler l’ouvrabilité, l’homogénéité du matériau, les performances mécaniques, la stabilité dimensionnelle, le réseau poreux accessible au gaz (et pas seulement le réseau poreux dans son ensemble) et les performances de piégeage. Les matériaux à mettre au point disposeront d’un squelette granulaire, et devront incorporer un piègeur qui est, sans mise en forme spécifique, sous forme de poudre.

Cette partie s’intéresse aux paramètres de formulation pilotables permettant de modifier l’ouvrabilité, les performances mécaniques et également le réseau poreux du matériau.

#### 1.7.1. Adjuvants dans les bétons

Selon leur nature, les adjuvants peuvent permettre à la fois de contrôler l’ouvrabilité, de diminuer la proportion d’eau et d’ainsi augmenter les performances mécaniques.

Dans l’article de [**Meddah et al. 2010**] par exemple, les performances mécaniques de plusieurs bétons à squelette granulaire modifié (dont C1 et C2, voir Tableau I-2) sont évaluées en présence de deux adjuvants chimiques différents, un plastifiant P ou un super-plastifiant SP, utilisés pour atteindre la maniabilité constante souhaitée (70 mm +/-10 pour toutes les formulations) et diminuer le rapport eau-sur-ciment (E/C). Le plastifiant P est un agent réducteur d’eau (de composition chimique non indiquée) et le super-plastifiant est un sulfonate de naphthalène (SP, à 1 ou 2 % en masse du liant). Le Tableau I-5 ci-dessous donne les rapports (E/C) en fonction des formulations.

Les meilleures performances mécaniques (Figure I-25) sont obtenues avec le super-plastifiant dosé à 2 %, qui abaisse le rapport (E/C) à 0,44 ou 0,40 (Tableau I-5), plutôt que les autres combinaisons, qui ont toutes des (E/C) supérieurs. On remarque que l’effet des adjuvants chimiques sur les performances mécaniques est bien supérieur à l’effet de la modification du squelette granulaire (C1 ou C2).

Tableau I-5 : Rapports (E/C) de bétons formulés dans l’article [Meddah et al. 2010] en fonction de l’adjuvant chimique incorporé et de son dosage ; C1 et C2 correspondent à un squelette granulaire différent, mais des quantités de ciment /m<sup>3</sup> identiques.

Formulation	C1-0	C1-P1	C1-SP1	C1-SP2	C2-0	C2-P1	C2-SP1	C2-SP2
Présence d’adjuvant	non	Plastifiant réducteur d’eau à 1 % en masse de ciment	Super-plastifiant à 1 % en masse de ciment	Super-plastifiant à 2 % en masse de ciment	non	Plastifiant réducteur d’eau à 1 % en masse de ciment	Super-plastifiant à 1 % en masse de ciment	Super-plastifiant à 2 % en masse de ciment
Rapport massique (E/C)	0,58	0,49	0,51	0,44	0,58	0,46	0,48	0,40

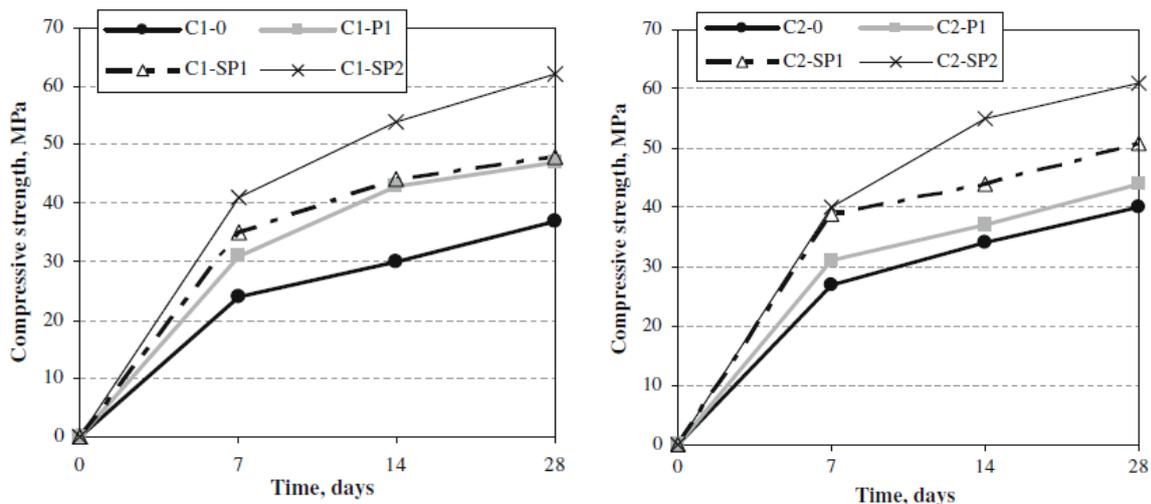


Figure I-25 : Evolution de la résistance à la compression (en MPa) de 7 à 28 jours, pour des bétons C1 (à gauche) et des bétons C2 (à droite), sans adjuvants (C1-0 et C2-0), ou avec adjuvant réducteur d’eau P (C1-P1 ou C2-P1), ou avec super-plastifiant dosé à 1% (C1-SP1 et C2-SP1) ou 2% (C1-SP2 et C2-SP2), tiré de [Meddah et al. 2010].

Les adjuvants chimiques sont généralement des tensio-actifs en solution aqueuse, dont la quantité ajoutée à une formulation ne représente pas plus de 5 % par rapport à la masse de ciment introduite. On les utilise car ils confèrent physiquement et économiquement des avantages considérables au béton.

Certains adjuvants permettent de modifier l’ouvrabilité (consistance ou maniabilité) d’un béton ou d’un mortier, comme les plastifiants et les super-plastifiants (ex :

MASTERGlenium27, Rheobuild1000 ou MASTEREASE 3000 de BASF). Ils servent à réduire la teneur en eau nécessaire pour obtenir une consistance donnée (affaissement ou étalement), c'est-à-dire qu'ils permettent aussi d'augmenter l'affaissement (ou l'étalement) du matériau frais pour une même teneur en eau. Les super-plastifiants sont des polymères hydrosolubles. Les principales familles de ces composés sont les condensés de mélanine et de formaldéhyde, les condensés de naphthalènes sulfurés et de formaldéhyde, les polyacrylates, les éthers polycarboxyliques modifiés et certains ligno-sulfates modifiés. La principale action de ces molécules à longues chaînes carbonées est de s'enrouler autour des grains de ciment, conduisant à une défloculation plus efficace.

D'autres adjuvants peuvent modifier les temps de prise et de durcissement du béton, tels que les accélérateurs de prise, ou les accélérateurs de durcissement. Le plus utilisé est le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ . A contrario, les retardateurs de prise servent à ralentir le durcissement par temps chaud. L'action retardatrice est généralement obtenue avec des borates solubles, des sels solubles de zinc, dérivés de carbohydrates ou encore du méthanol. Cette action serait due à une complexation des ions calciums. Ces composés pourront se révéler utiles si le piégeur influe le temps de prise des ciments Portland.

### 1.7.2. Additions minérales dans les bétons

Les additions minérales sont généralement des éléments fins ajoutés au matériau cimentaire frais (mortier ou béton), en supplément des additions minérales qui peuvent être présentes dans le ciment lui-même. Bien qu'elles conduisent généralement à une augmentation de la viscosité du matériau à l'état frais (par une augmentation de la demande en eau), elles ont un effet bénéfique à l'état durci, en modifiant la compacité, la porosité, les performances mécaniques, la stabilité dimensionnelle et la perméabilité du matériau. Le piégeur, hormis ses propriétés vis-à-vis de l'hydrogène, étant une poudre, est considéré comme une sorte d'addition minérale.

Par exemple, dans [Benachour et al. 2008], des mortiers à base de ciment Portland pur CEM I ont été formulés avec un filler calcaire (pur à 98,5 %), de finesse comparable au ciment, mais de granulométrie plus fine, en remplacement partiel du squelette granulaire obtenu avec un sable siliceux normalisé (entre 15 et 45 % de la masse du sable). Pour permettre une mise en œuvre identique à l'état frais, le rapport (E/C) est ajusté de façon à rester à maniabilité constante ; la masse de ciment est identique pour toutes les formulations ( $450\text{kg/m}^3$ , en accord avec la norme européenne EN196-1).

Alors que le rapport (E/C) est de 0,48 en l'absence de filler, il diminue légèrement à 15 % de filler avec une valeur de 0,47. Pour les autres proportions testées (25, 35 et 45 % de la masse de sable), le rapport (E/C) est croissant avec la quantité de filler, et compris entre 0,51 et 0,67. A l'état durci, la masse volumique apparente du matériau atteint un maximum à 15 % de filler. En même temps, la porosité diminue jusqu'à 15% de filler, puis elle ré-augmente au-delà. Ces

résultats sont cohérents avec les performances mécaniques en compression uniaxiale, qui sont optimales à 15 % de filler (Figure I-26a et b).

Dans cette étude, les propriétés de transport de gaz sont également affectées par la présence de filler, de la même façon que la microstructure et les performances mécaniques. En effet, la perméabilité intrinsèque au gaz à l’état sec est de  $6,2 \times 10^{-17} \text{ m}^2$  en l’absence de fillers, alors qu’elle diminue jusqu’à  $4,5 \times 10^{-17} \text{ m}^2$  avec 15 % de fillers pour ensuite augmenter jusqu’à  $1,19 \times 10^{-16} \text{ m}^2$  pour 35 % de fillers (Figure I-26c). La perméabilité au gaz suit une évolution similaire à la porosité. Le réseau poreux est donc significativement modifié par la présence de fillers ; une proportion de 15 % en masse de sable permet de le rendre significativement moins apte au transport de gaz. Les mesures d’absorption d’eau par capillarité montrent la même tendance (Figure I-26d).

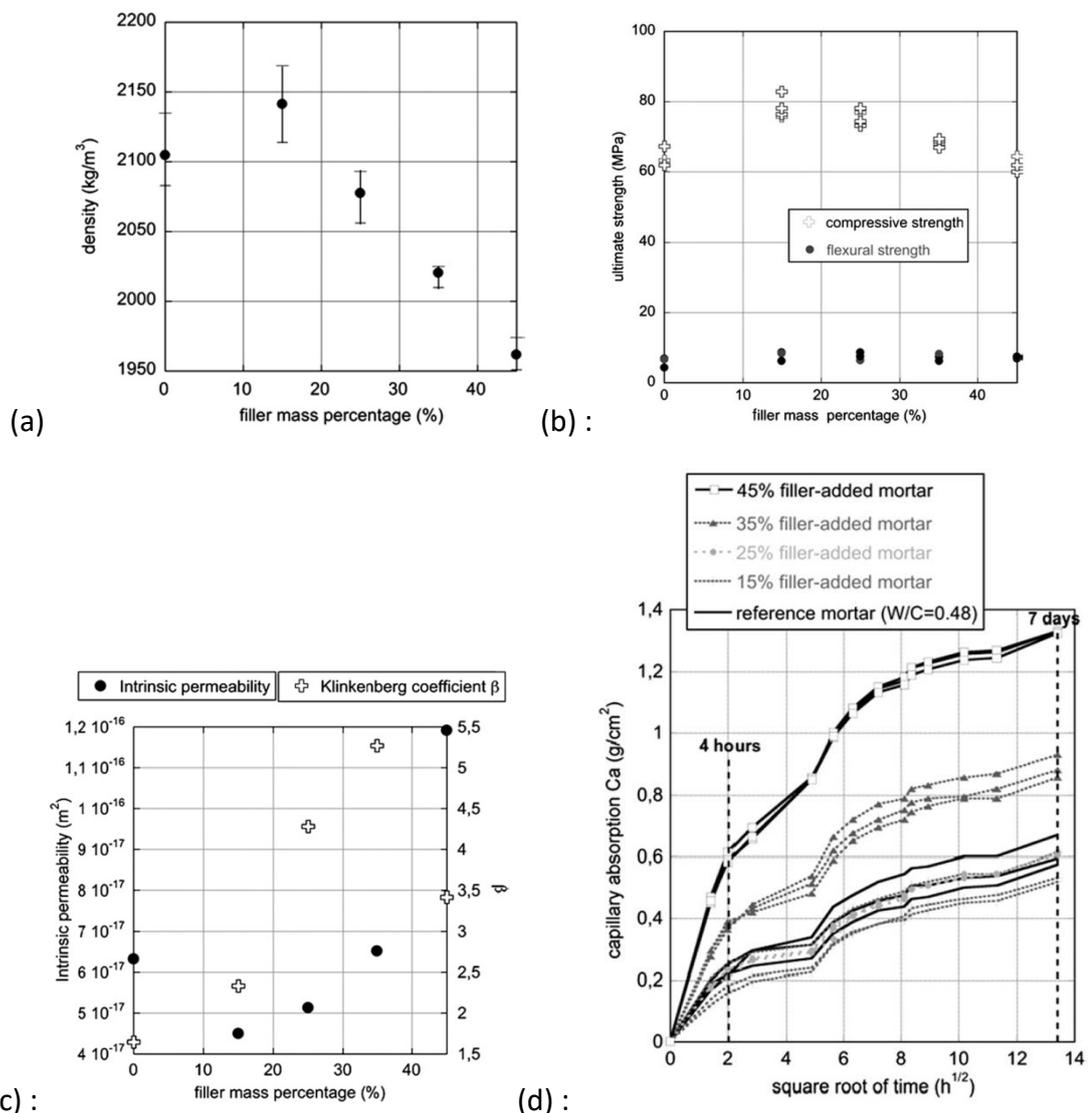


Figure I-26 : (a) : évolution de la masse volumique apparente de mortiers formulés avec des filles calcaires en remplacement partiel du squelette granulaire (de 15 à 45% en masse) ; (b) : performances mécaniques associées (en compression uniaxiale et en flexion trois points) ; (c) : perméabilité intrinsèque et coefficient de Klinkenberg, (d) : absorption capillaire des mortiers en fonction du pourcentage de fillers [Benachour et al. 2008]

Enfin, l’addition de fillers calcaires dans l’étude [Benachour et al. 2008] n’impacte pas de façon significative la stabilité dimensionnelle : le retrait de dessiccation (à 20 °C dans une gamme d’humidités relatives comprises entre 20 et 98 %) est similaire quelle que soit la proportion de filler mise en œuvre.

L’effet filler seul qualifie un phénomène physique, qui augmente la compacité du matériau (voir Figure I-27), au contraire de l’effet chimique lié aux additions dites pouzzolaniques, qui augmentent la quantité d’hydrates (C-S-H/C-A-S-H) en consommant la portlandite (ce qui limite la lixiviation ou la carbonatation de cette dernière).

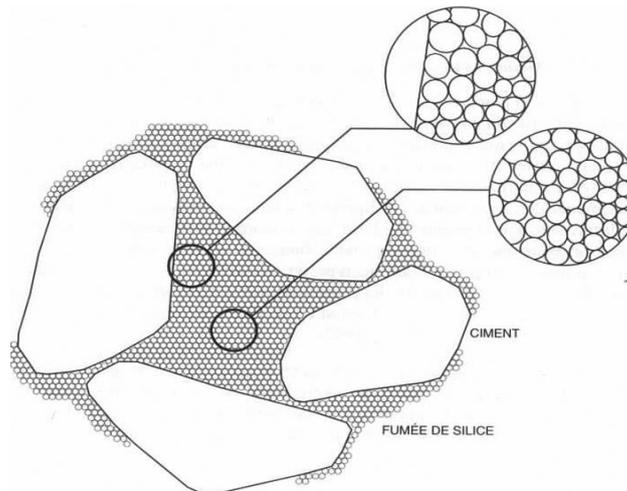


Figure I-27 : Effet filler de la fumée de silice (Source : [Aïtcin 2001])

Dans ce contexte, la poudre de  $MnO_2$  ou de  $MnO_2/Ag_2O$  est un matériau issu de l’industrie, finement broyé, et qui possède une granulométrie proche de celle du ciment Portland : il peut être considéré comme un filler. Sa réactivité chimique avec les composés du ciment Portland n’est pas connue avant notre étude.

### 1.7.3. Effet de la composition du squelette granulaire

Pour contrôler le débit d’hydrogène au travers du matériau cimentaire, au préalable à son piégeage, il est utile de pouvoir piloter le transfert de fluide.

En complément de l’effet filler, qui remplit les vides et augmente la compacité du matériau cimentaire, l’aptitude au transport de fluide peut être modifiée avec la composition du squelette granulaire.

De nombreuses études permettent d’augmenter la porosité totale d’un matériau cimentaire en y intégrant des granulats très poreux, appelés granulats légers [Agostini et al 2010], qui sont soit naturels, soit artificiels, c’est-à-dire fabriqués via un procédé de granulation [Cordier 2000].

La distribution de taille des granulats peut également modifier les propriétés de transport. Ainsi, [Affes 2012] étudie l’effet de la composition granulométrique sur le transport de fluide

de matériaux granulaires cimentés par simulation numérique. Il emploie la méthode Lattice Boltzmann ou *Lattice Boltzmann Model* LBM en 2D couplée à la méthode LEM 3D pour *Lattice Element Model*, où le matériau n’est pas représenté par un ensemble d’éléments volumiques mais plutôt par une distribution de points, les nœuds, reliés entre eux par des lois d’interaction. Seules des lois locales (équilibre des forces et des moments, etc.) sont considérées ; leur implémentation se fait au niveau de chaque nœud relié à un nombre limité de voisins.

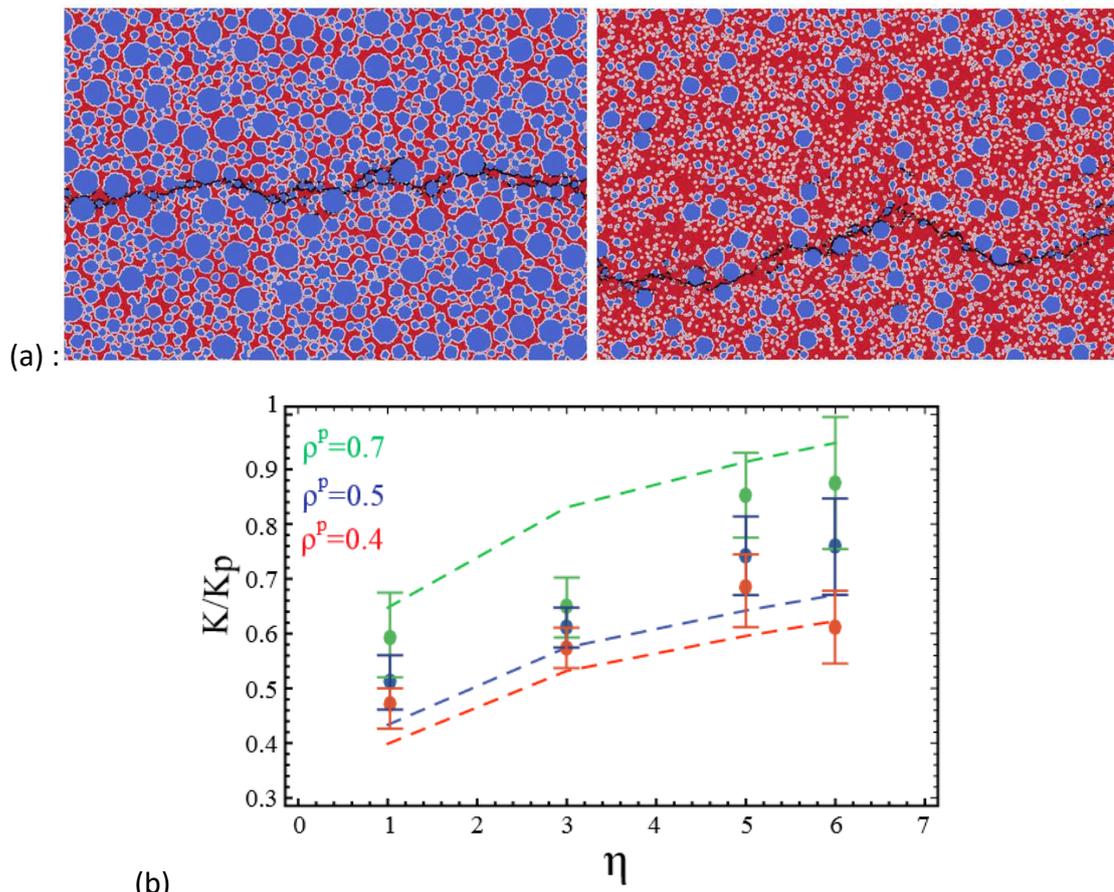


Figure I-28 : (a) : Modèle numérique pour l’évaluation de la perméabilité de milieux granulaires cimentés (à gauche) étalement  $\eta = 3$  et fraction volumique de particule de  $\rho^p = 0,7$  et (à droite) étalement  $\eta = 6$  et fraction volumique de particule de  $\rho^p = 0,3$  ; (b) : Evolution de la perméabilité  $K$  normalisée par  $K_p$  (perméabilité d’un écoulement de Poiseuille de mêmes dimensions) en fonction de l’étalement  $\eta$  pour trois fractions volumiques de particules différentes [Affes 2012].

Pour la prédiction de perméabilité, [Affes 2012] définit un modèle de milieu granulaire dont les grains ne sont pas perméables, cimentés par une pâte qui a été préalablement fissurée : c’est *via* les micro-fissures de cette pâte cimentaire que le fluide est supposé s’écouler. Cela revient à supposer que la matrice cimentaire est très perméable par rapport aux granulats, et en l’occurrence, les fissures passent majoritairement *via* l’ITZ (Figure I-28 a). Le milieu granulaire a un étalement granulométrique  $\eta$  variant entre 1 et 6 ; trois fractions volumiques de particules  $\rho^p$  différentes (0,4, 0,5 et 0,7) sont considérées pour la simulation de perméabilité (avec  $\rho^p + \rho^m = 1$  où  $\rho^m$  est la fraction de matrice cimentaire). La simulation montre que la tortuosité maximale des fissures est obtenue avec  $\rho^p = 0,4$ .

La Figure I-28 b présente les résultats de perméabilité obtenus en fonction de  $\eta$  et de  $p^p$ . Quelle que soit la fraction volumique  $p^p$ , on observe que la perméabilité augmente en même temps que l’étalement granulométrique  $\eta$  augmente. Cela signifie que lors de la formulation d’un matériau cimentaire de type mortier ou béton, on peut piloter la perméabilité en utilisant l’étalement  $\eta$  comme paramètre de premier ordre.

## 2. Comportement des matériaux cimentaires dédiés à l’immobilisation de déchets radioactifs

Lors de la prise d’un matériau cimentaire en présence d’un déchet, les réactions de formation du ciment peuvent être perturbées, ralenties, empêchées ou altérées, par exemple s’il s’agit de matières organiques [CEA 2008].

Avec des déchets *radioactifs*, les matrices cimentaires de conditionnement subissent également les effets des rayonnements ionisants. Dans les colis, deux systèmes sont particulièrement sensibles à la radiolyse : 1) les matières organiques contenues dans certains déchets (tels que les bitumes), et 2) l’eau présente dans les matrices cimentaires à base de Portland utilisées pour immobiliser les déchets. Cette radiolyse génère du  $H_2$ , qui peut risquer de fissurer le colis (en montant en pression à l’intérieur du colis) durant la prise et à long terme, et peut conduire à une perte du confinement [CEA 2008] [Acher 2017].

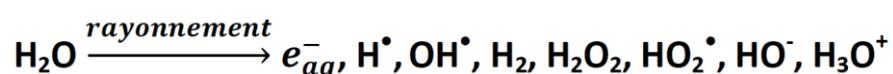
### 2.1. Notions sur la radiolyse de l’eau dans les matrices cimentaires

La radiolyse est un phénomène de décomposition de substances chimiques sous l’action de rayons ionisants. Il a été observé pour la première fois pour l’eau en 1902 par F. Giesel [Acher 2017].

L’interaction de l’eau, considérée comme un milieu homogène, avec un rayonnement ionisant, se fait en plusieurs étapes [Allen 1961] [Acher 2017] :

- L’étape dite hétérogène se produit très rapidement (entre  $10^{-15}$  sec et  $10^{-6}$  sec), à l’échelle des molécules d’eau. Elle commence par une étape primaire d’excitation et d’ionisation de molécules d’eau, avec éjection d’électrons qui ont une énergie suffisante pour générer d’autres excitations et ionisations de molécules d’eau voisines. La thermalisation et la solvatation des électrons secondaires génèrent alors des espèces radicalaires, ioniques et moléculaires  $HO^\bullet$ ,  $H_3O^+$ ,  $HO^-$ ,  $H^\bullet$  et  $H_2$ , qui se recombinent partiellement et peuvent même former du  $H_2O_2$ .
- L’étape dite homogène, par laquelle ces phénomènes se propagent dans le milieu par diffusion des espèces formées.

Finalement, les produits primaires de la radiolyse de l’eau sont à la fois des radicaux, des ions et des molécules. Ils sont décrits par la réaction de bilan suivante [Acher 2017] :



Dans les matrices cimentaires, l’eau n’est pas un milieu homogène : elle est intégrée dans le milieu hétérogène et confiné qu’est le ciment (ou la pâte de ciment et les granulats). La radiolyse de l’eau qui se produit présente des différences avec la radiolyse homogène, avec trois phénomènes spécifiques : le transfert d’énergie du solide vers le liquide, l’interaction des produits radicalaires et moléculaires aux interfaces solide/liquide et un effet de confinement lié à la taille des pores du matériau.

En conséquence, la production d’hydrogène moléculaire par radiolyse de l’eau est influencée par différents paramètres, et en particulier par le transfert d’énergie linéique (TEL) des particules incidentes sur la matière, par le débit de dose, par la dose cumulée subie et par le confinement de l’eau. Le TEL, qui quantifie les collisions inélastiques rayonnement/matière, est plus significatif pour les rayons alpha que gamma. A fort TEL, la probabilité de recombinaison des espèces radicalaires augmente, et devient plus grande que la diffusion des radicaux dans la masse de l’eau : la production de H<sub>2</sub> augmente avec le TEL. De même, les forts débits de dose sont favorables aux recombinaisons, et induisent un plus fort rendement en H<sub>2</sub> moléculaire.

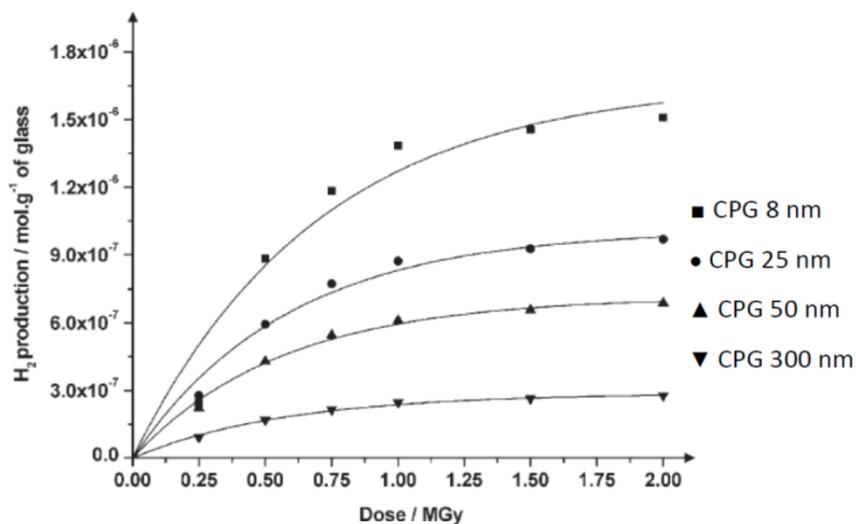


Figure I-29 : Production d’hydrogène (en mol/g) de verres Vycor à taille de pore contrôlée, saturés en eau ultrapure et soumis à une irradiation électronique de 10 MeV (soit  $16,02177 \times 10^{-13}$  J) à dose cumulée variable, jusqu’à 2 MGy ; le débit de dose est constant, à une valeur de 1,7 Gy/ns (soit 6120 GGy/h).

L’effet de la dose cumulée sur la production de H<sub>2</sub> est illustré à la Figure I-29, à partir de [Le Caer et al. 2005] sur l’irradiation de verres Vycor, dont la taille de pore moyenne est contrôlée (à moins de 10 % près) à des valeurs de 8 nm, 25 nm, 50 nm et 300 nm ; on parle de distribution monomodale de taille de pores. Comme attendu, la Figure I-29 montre que la production de H<sub>2</sub> augmente avec la dose cumulée. Par ailleurs, plus la taille de pore est petite (et donc plus l’eau est confinée), plus la production de H<sub>2</sub> augmente. En effet, plus l’eau est confinée dans des petits pores, plus les radicaux peuvent se recombinaison avant de diffuser sous forme moléculaire dans le matériau.

Pour le verre Vycor, dont la distribution de taille de pores est monomodale, l’effet de la taille des pores est simple. Au contraire, pour une pâte de ciment Portland (ou un mortier, ou un béton Portland), la distribution de taille de pores est beaucoup plus étalée. L’organisation spatiale des pores comporte aussi des effets dits de bouteille d’encre [Diamond 2000], de telle sorte que de petits pores sont placés entre des pores plus gros, ce qui génère des effets d’hystérésis de saturation/désaturation en eau, et peut influencer la production de H<sub>2</sub>.

## 2.2. Evaluation de la production d’hydrogène dans les matrices cimentaires

Comme le rappelle [Acher 2017], la notion de rendement radiolytique G a été introduite en 1952 pour définir la quantité d’espèces formées ou détruites par unité d’énergie d’irradiation subie. Son unité est le mol/J, ou les molécules/100 eV, 1 molécule/100 eV = 1,036 10<sup>-7</sup> mol/J. G<sub>x</sub> est le rendement radiolytique primaire : selon la nature de l’espèce notée x, il correspond à la quantité de radicaux ou de molécules produits (ou consommés) par unité d’énergie du rayonnement incident. On parle de rendements radiolytiques radicalaires et moléculaires. Plus spécifiquement, le rendement radiolytique en hydrogène moléculaire dépend de la réactivité des radicaux qui permettent sa formation.

*Tableau I-6 : Comparaison des conditions expérimentales d’irradiation externe de matériaux cimentaires dans les principales études de la littérature*

Etude (référence)	[Möckel 1982]	[Chartier et al. 2017]	[Acher et al. 2017]	[Le Caër et al. 2017]
Type d’irradiation	Gamma (source <sup>60</sup> Co)	Gamma (source <sup>60</sup> Co)	Gamma (source <sup>60</sup> Co) et Beta (électronique)	Beta (électronique)
Débit de dose (Gy/s)	2,8 à 5,8 kGy/h	0,2 à 1,1 kGy/h	124 à 140 MGy/h	10800 GGy/h (30 Gy/pulsation avec une pulsation de 10 ns)
Gamme de dose cumulée	1 MGy	150, 300 et 500 kGy	270 MGy à 3 GGy	Jusqu’à 200 kGy
Température des essais	Non indiquée	20 à 25°C	28°C pour les C-S-H	Non indiquée
Matériaux testés	Pâte de ciment Portland pur E/C=0,2 à 0,6	Pâtes de ciment Portland : Sans C <sub>3</sub> A (Ultimat, Vicat) ; Portland ordinaire (Calcia) avec C <sub>3</sub> A et C <sub>4</sub> AF ; Ciment Portland blanc avec peu d’impuretés et peu de C <sub>4</sub> AF à E/C=0,2, 0,3, 0,4, 0,5 et 0,6	Hydrates synthétiques du ciment Portland C-S-H à (CaO/SiO <sub>2</sub> ) = 0,7 ou 1,4 massique, portlandite et ettringite ; pâtes de ciments Portland à E/C=0,3, 0,5 et 0,6 ; ciment Fondu ; ciment phospho-magnésien et brucite	S1 : pâte de ciment type G (similaire CEM II ou CEM V) à E/C=0,45 ; S2 et S3 : mortiers (43% sable) à E/C=0,54
Cure des matériaux avant irradiation	Sans période de stockage ou après 10 mois de stockage	Endogène pendant 3 mois	C-S-H synthétiques agités un mois dans de l’eau décarbonatée puis lyophilisés ; pâtes Portland en conditions endogènes pendant 1 an	S1, S2 : eau saturée en chaux à 25°C pendant 28 ou 84 jours ; S3 : cure à 200°C pendant 24h puis une semaine de maturation sous eau à 25°C

En pratique, et notamment dans [Möckel 1982], [Chartier et al. 2017], [Acher 2017], [Le Caër et al. 2017], c’est un rendement apparent  $G(x)$ , pour une espèce  $x$ , qui est mesuré expérimentalement à la fin du processus de radiolyse, i.e. après l’ensemble des réactions et recombinaisons des étapes hétérogènes puis homogène.

La production d’hydrogène de plusieurs de matériaux cimentaires à base de ciment Portland a été quantifiée par [Möckel 1982] [Chartier et al. 2017] et [Acher 2017] suite à une irradiation gamma externe, et par [Le Caër et al. 2017] et [Acher 2017] suite à une irradiation bêta externe ; ces quatre études ont concerné des natures de rayon (électrons bêta ou photons gamma), des débits de dose des doses cumulées et des matériaux soumis à des cures relativement différents (Tableau I-6).

Tout d’abord, pour des pâtes de ciment Portland pur au jeune âge, [Möckel 1982] montrent que la production d’hydrogène augmente avec le rapport E/C, avec des valeurs comprises entre  $0,13$  et  $0,33 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Cette augmentation est attribuée à une plus grande quantité d’eau dans les pores quand le E/C augmente. Toutefois, après 10 mois de stockage avant irradiation, une augmentation de seulement 5% de la production de  $\text{H}_2$  est observée avec l’augmentation du E/C. La maturation du matériau, avec une plus grande quantité d’hydrates (C-S-H/C-A-S-H), et moins d’eau libre, impacte probablement la production de  $\text{H}_2$ .

Comparativement, pour des pâtes de ciment Portland pures âgées de 1 an, [Acher 2017] obtient un rendement radiolytique de  $0,052 \pm 0,005 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour un E/C=0,2 et un rendement de  $0,11 \pm 0,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour un E/C=0,6. Le rendement est plus faible que pour les pâtes plus jeunes de [Möckel 1982], mais du même ordre de grandeur. Comme pour [Möckel 1982], le rendement augmente d’un facteur 2,1 avec le rapport E/C, et donc avec la quantité d’eau mise en œuvre.

La Figure I-30 issue de [Chartier et al. 2017] trace les valeurs des rendements  $G(\text{H}_2)_{\text{matériau}}$  et  $\frac{G(\text{H}_2)_{\text{matériau}}}{w_{\text{eau}}}$  (rendement ramené à la fraction massique d’eau) dans des matrices Portland âgées de 3 mois en fonction de la fraction massique totale d’eau dans le matériau  $w_{\text{eau}}$ . Comme dans [Möckel 1982] et [Acher 2017], les auteurs observent tout d’abord que plus la quantité d’eau mise en œuvre est importante, plus la pâte cimentaire produit de  $\text{H}_2$  (Figure I-30 haut). Ils indiquent que ceci ne dépend pas du fait que l’eau soit liée dans les hydrates (à  $w_{\text{eau}}$  compris entre 13 et 24 %), ou qu’il y ait de l’eau libre et de l’eau liée dans le matériau (à  $w_{\text{eau}}$  plus élevé) ; selon eux, la production de  $\text{H}_2$  est peu influencée par le statut de l’eau dans la pâte (liée ou libre) (Figure I-30 bas). Toutefois, ces auteurs ne mesurent pas effectivement la proportion d’eau liée et d’eau évaporable présente dans leurs matériaux.

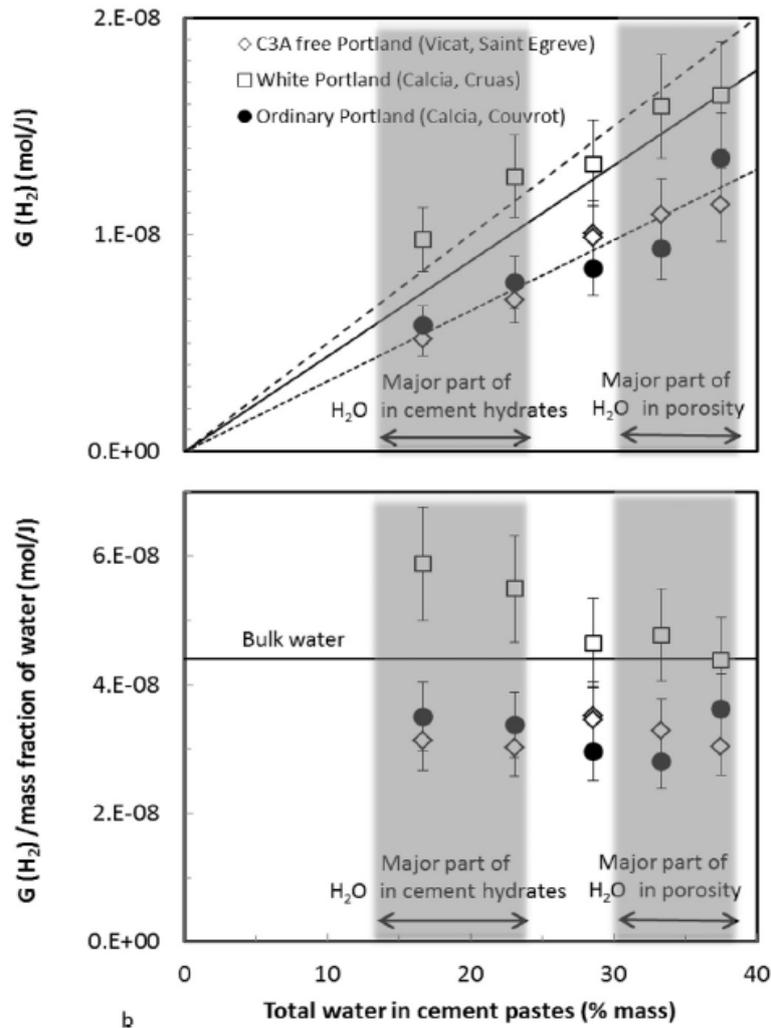


Figure I-30 : Rendement radiolytique de l’hydrogène dans trois types de pâtes de ciment Portland, en fonction de la quantité d’eau mise en œuvre ; (a) rendement radiolytique absolu (en mol/J) et (b) rendement radiolytique normalisé par la fraction massique d’eau présente (en mol/J également) [Chartier et al. 2017].

La Figure I-31(a) issue de [Le Caër et al. 2017] représente l’évolution du H<sub>2</sub> produit en fonction de la dose reçue pour trois formulations S1, S2 et S3 (voir le détail Tableau I-6). Chaque matériau est équilibré en masse à une humidité relative HR donnée, comprise entre 0 et 97 %, avant irradiation (Figure I-31(b)). Comme dans [Möckel 1982] [Chartier et al. 2017] et [Acher 2017], la quantité de H<sub>2</sub> produite augmente avec l’augmentation du débit de dose et avec l’augmentation de la quantité d’eau dans le matériau.

En complément, les auteurs mesurent la proportion d’eau libre et d’eau liée (Figure I-31(c)) en lien avec le niveau d’HR imposé. Les ciments partiellement saturés produisent moins de H<sub>2</sub> que l’eau libre, représentée par une ligne horizontale à chaque HR à la Figure I-31(b). Les rendements en H<sub>2</sub> augmentent également en fonction de l’humidité relative (HR), à l’exception des matériaux S1 et S2 pour lesquels des plateaux sont observés, entre 11 et 74%HR pour S1 et entre 11 et 43 %HR pour S2. Ces plateaux sont directement reliés à des quantités similaires d’eau libre (évaporable) disponible dans ces gammes de HR (voir Figure I-

31(c)). Ainsi [Le Caër et al. 2017] attribue l’ampleur de la production d’hydrogène à la quantité d’eau évaporable disponible dans la pâte cimentaire Portland.

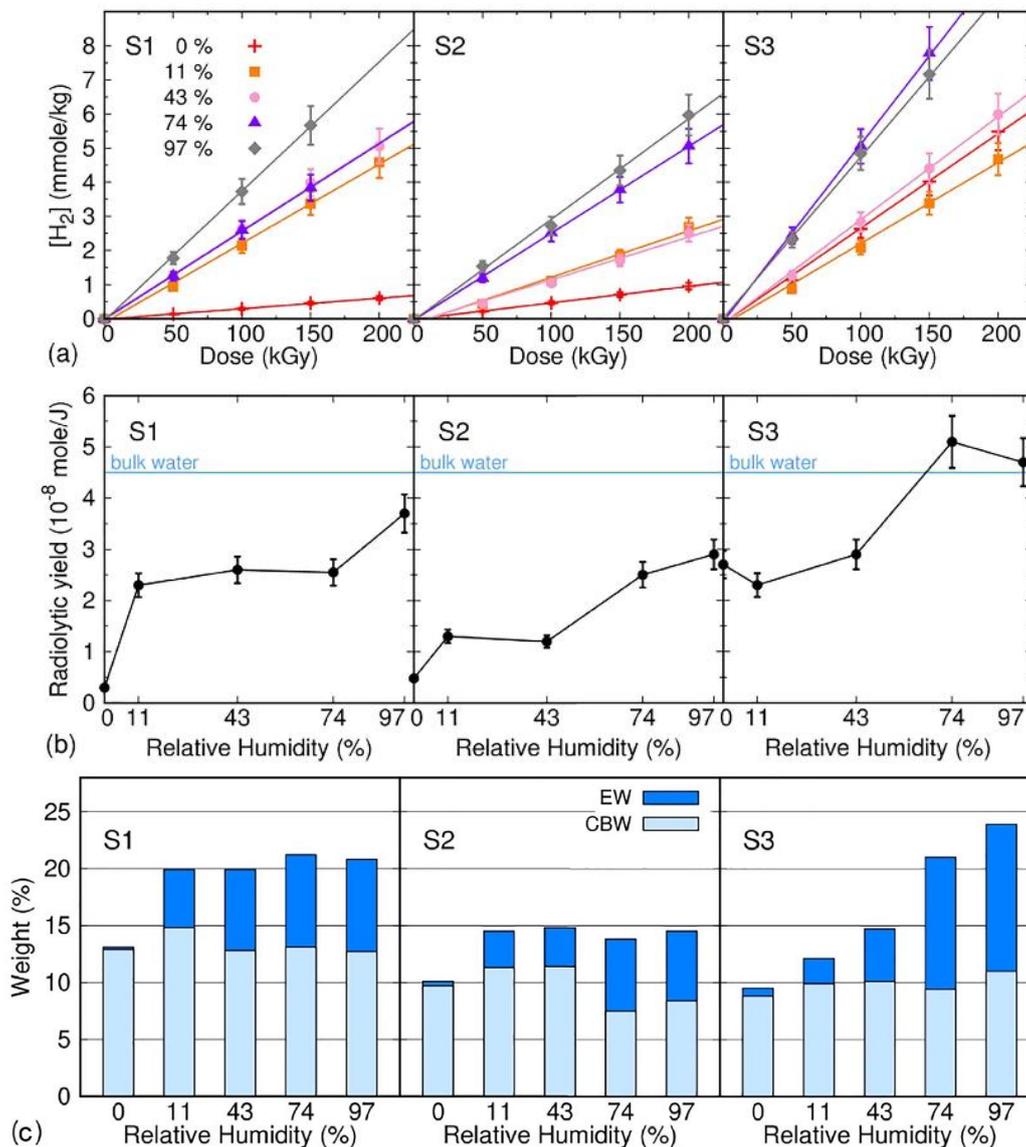


Figure I-31 : (a) Evolution du  $H_2$  en fonction de la dose pour trois formulations de ciment Portland composé (S1, S2 et S3). (b) Rendements radiolytiques en fonction de l’humidité relative HR des échantillons. La ligne horizontale correspond au rendement radiolytique de l’eau. (c) : quantité d’eau évaporable (EW) et liée chimiquement (CBW) dans les ciments S1, S2 et S3 en fonction de HR [Le Caër et al. 2017]

[Acher 2017] montre que c’est la nature intrinsèque de l’hydrate qui semble influencer la production de gaz de radiolyse, davantage que la façon dont l’eau est liée. Par exemple, l’ettringite (où l’eau est structurée) a un rendement radiolytique de  $0,72 \times 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> par fraction massique d’eau, contrairement aux C-S-H synthétiques qui ont un rendement compris entre  $2,4$  et  $4,4 \times 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> par fraction massique d’eau. Dans les C-S-H/C-A-S-H, c’est l’eau de cristallisation, c’est-à-dire l’eau intermoléculaire piégée dans la structure des C-S-H/C-A-S-H, qui semble être plus facilement sujette à la radiolyse que l’eau de structure, c’est-à-dire l’eau sous forme de groupements hydroxyles –OH.

Par ailleurs, toujours dans l’article [Chartier et al. 2017] (Figure I-30 bas), la pâte de ciment sans C<sub>3</sub>A (Type Portland SR0, sans C<sub>3</sub>A ni CaSO<sub>4</sub>) libère autant de H<sub>2</sub> qu’une pâte de ciment Portland ordinaire, mais elles en libèrent toutes les deux moins que l’eau libre. Les auteurs indiquent que la pâte de ciment Portland est alors une sorte de piègeur de H<sub>2</sub>.

A contrario, la pâte de ciment Portland blanc libère plus de H<sub>2</sub> que l’eau libre et que les pâtes de ciment sans C<sub>3</sub>A et Portland ordinaire. Ce résultat est attribué à une présence plus limitée d’impuretés dans le ciment blanc par rapport aux autres ciments, ces impuretés permettant de limiter la production de H<sub>2</sub> lorsqu’elles sont présentes. L’incertitude sur ces mesures étant élevée, elle mériterait d’être approfondie.

En conclusion, la solution proposée dans l’étude [Chartier et al. 2017] pour diminuer les quantités d’hydrogène gazeux libéré par radiolyse est principalement de diminuer la quantité d’eau dans un ciment Portland standard par ajout de super-plastifiant. Si l’eau libre est davantage soumise à la radiolyse de l’eau que l’eau liée chimiquement, comme le montrent [Le Caër et al. 2017] et [Acher 2018], une alternative est d’utiliser un ciment où l’eau est entièrement liée (ex. liant ettringitique ou sulfo-aluminate de calcium, dit auto-dessiccant).

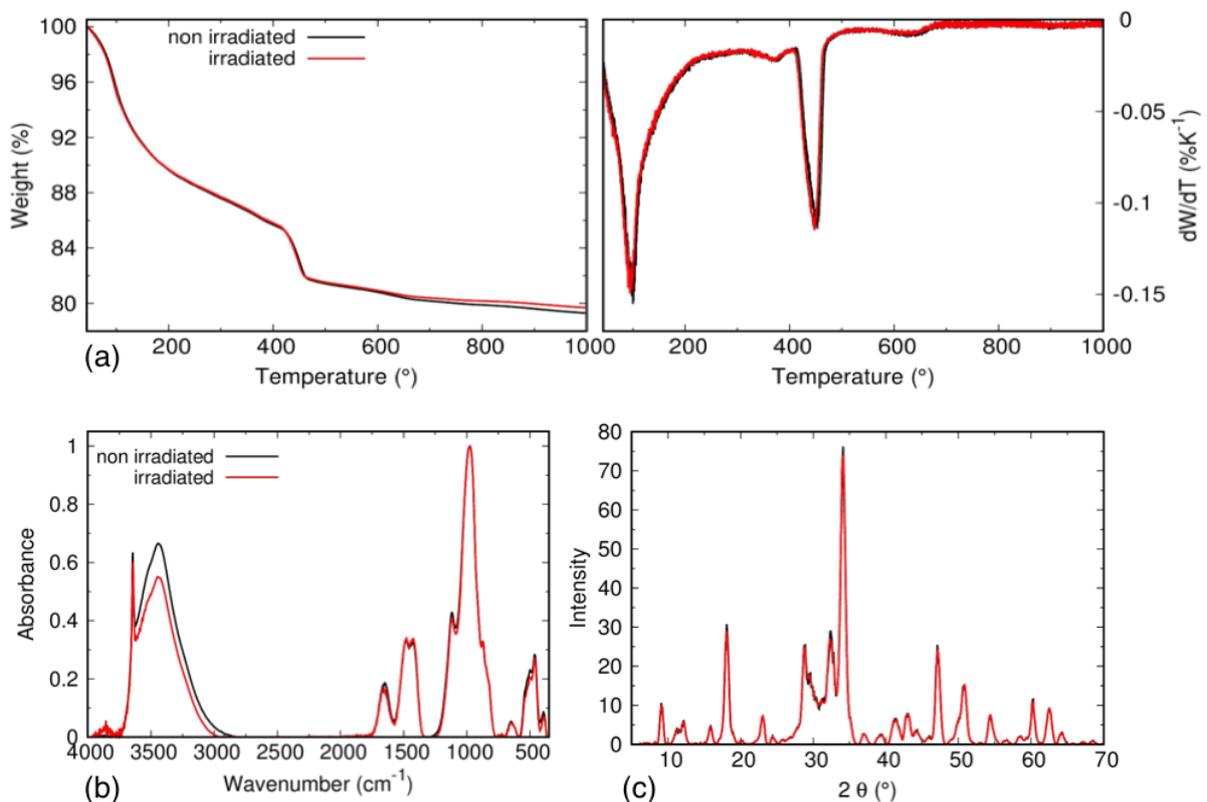


Figure I-32 : Résultats issus de [Le Caër et al. 2017] en thermogravimétrie (en haut à gauche et à droite), de spectroscopie infrarouge IR (en bas à gauche) et de diffraction de rayons X (en bas à droite) pour le ciment S1 stabilisé à 11% d’humidité relative, avant irradiation à 200kGy (en noir) et après (en rouge). Pour les spectres IR, la différence observée dans la gamme des elongations O-H (région 3000-4000 cm<sup>-1</sup>) est attribuée à la préparation des échantillons (différence non significative).

En complément (Figure I-32), [Le Caër et al. 2017] utilisent des analyses croisées en thermogravimétrie, spectroscopie infrarouge et diffraction de rayons X, et montrent que la structure solide des matériaux cimentaires n'est pas modifiée de façon significative par l'irradiation jusqu'à 200kGy. Au moyen de calculs théoriques (en simulation moléculaire), les auteurs indiquent que les zones inter-feuillets des C-A-S-H, riches en eau et en cations  $\text{Ca}^{2+}$ , agissent comme des pièges à électrons (particules  $\beta^-$ ), ce qui promeut la production de  $\text{H}_2$ . Selon [Chartier et al. 2017], dans ces gammes de dose d'irradiation, les ajouts de minéraux comme les cendres volantes, le calcaire ou les charges siliceuses n'ont pas d'influence sur la production d'hydrogène.

Au moyen de mesures de DRX, [Acher 2017] montre également que l'irradiation gamma n'altère pas la structures des C-A-S-H jusqu'à des doses de 300 MGy.

### 3. Solutions existantes pour le piégeage de tritium et d'hydrogène

L'hydrogène produit au sein d'un colis de déchet radioactif présente un risque essentiellement lors de son ouverture (intentionnelle ou accidentelle), en phase de transport ou d'entreposage. C'est alors que le  $\text{H}_2$  peut réagir violemment avec l'oxygène de l'air et générer une explosion [Galliez 2012].

Il existe de nombreux dispositifs permettant de réduire ou diminuer le risque « hydrogène ».

On peut en distinguer trois sortes [Galliez 2012] :

- les procédés d'inertage par dilution. Ils consistent à injecter un gaz inerte tel que l'hélium, l'azote ou l'argon, dans une enceinte où le  $\text{H}_2$  est présent, afin de le diluer et d'empêcher ainsi sa combustion. Ces procédés ne sont pas adaptés aux situations où de l'hydrogène est généré en continu, i.e. même après l'inertage.
- la combustion maîtrisée de l'hydrogène au moyen de recombineurs catalytiques. Elle consiste à purifier l'enceinte de son oxygène, et n'est donc pas non plus adaptée à des colis nécessitant un transport et un entreposage avec présence humaine.
- le piégeage de l'hydrogène à l'aide de piègeurs chimiques.

Les piègeurs chimiques reposent sur une chimi-sorption du  $\text{H}_2$  dans le matériau. Ils vont permettre de retenir l'hydrogène au sein même du fût de déchets radioactifs.

Ils se divisent en trois grandes familles : les hydrures métalliques, les piègeurs organiques et ceux à base d'oxydes minéraux. Mais tous ne sont pas compatibles avec les critères réglementaires pour le stockage de déchets radioactifs. Le stockage va se faire à température ambiante et pression atmosphérique. Le piègeur (*getter* en anglais) doit être stable chimiquement par rapport à son environnement interne (matrice cimentaire contenant les déchets radioactifs) et externe (en cas de montée en température ou en pression).

Par ailleurs, l'hydrogène comme le tritium peuvent aisément migrer entre les différentes barrières du site de stockage. Il est donc important que le piègeur possède une cinétique rapide et que le piégeage soit irréversible.

### 3.1. Les différentes familles de piègeurs à hydrogène

#### 3.1.1. Les hydrures métalliques

L'hydrogène peut réagir avec certains métaux (dont le palladium) ou certains alliages métalliques et former des hydrures. Cependant, la forte réactivité des hydrures avec l'eau et le caractère réversible du piégeage limite son utilisation pour les déchets tritiés [Lambertin et al. 2010], [Galliez 2012], [Le Floch 2016].

#### 3.1.2. Les composés organiques

Les piègeurs organiques sont des composés de type alcynes ou alcènes couplés à un catalyseur métallique (palladium ou platine). L'utilisation de ces composés est difficile pour le stockage des déchets radioactifs en raison de leur perte de stabilité en fonction de l'environnement, et de leur sensibilité à l'irradiation [Lambertin et al. 2010], [Galliez 2012], [Le Floch 2016].

#### 3.1.3. Les oxydes minéraux

L'utilisation d'oxydes métalliques semble être la meilleure solution pour piéger l'hydrogène car elle répond au mieux à tous les critères, notamment en termes de stabilité et de sécurité [Chaudron et al. 1998], [Lambertin et al. 2010], [Le Floch 2016].

Le piègeur privilégié actuellement par les producteurs de déchets est un piègeur de type  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MnO}_2$ , initialement proposé par [Kozawa et al. 1981] [Kozawa Patent 1981], dont la caractérisation physico-chimique et les propriétés de piégeage ont fait l'objet d'une thèse récente [Galliez 2012].

Certains piègeurs fonctionnent aussi pour le tritium. Ces dispositifs servent alors à la fois à éliminer l'hydrogène, et donc à éviter les risques d'inflammabilité dans les colis contenant des déchets radioactifs, mais ils permettent également de neutraliser le tritium généré par les déchets. C'est le cas du piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  [Janberg et al. 1995].

### 3.2. Le piègeur $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

Le piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  a été retenu car il n'est pas sensible aux rayons ionisants et fournit également un piégeage irréversible sans générer de gaz toxique [Chaudron et al. 1998], tout en ayant la capacité de piéger à la fois le  $\text{H}_2$  et le tritium.

#### 3.2.1. Morphologie du piègeur $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

Le piègeur optimisé par [Galliez 2012] est préparé avec un rapport massique  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  de 87/13, à partir de  $\gamma\text{-MnO}_2$ , sous forme de nsutite, qui est l'une des formes allotropiques de l'oxyde de manganèse.

Les oxydes de manganèse sont majoritairement formés d’unités octaédriques  $MnO_6$ , qui sont organisées en une large famille de composés (phases). On peut les classer selon deux structures principales : il s’agit soit de structures lamellaires d’octaèdres  $MnO_6$  reliés entre eux par les arêtes pour former des feuillets, soit de structures en tunnels composés d’octaèdres de  $MnO_6$  reliés entre eux par leurs arêtes et leurs sommets [Galliez 2012] (voir également Figure I-33).

Les oxydes de manganèse sont aussi classés selon leur degré d’oxydation, depuis le degré II (manganosite  $MnO$ ) le degré III ( $Mn_2O_3$ ), les composés de valence mixte II-III (hausmannite  $Mn_3O_4$ ), les composés de valence mixte III-IV (cryptomelane  $\alpha$ - $MnO_2$ , birnessite  $\delta$ - $MnO_2$  et  $\lambda$ - $MnO_2$ ), et les composés de degré d’oxydation IV (pyrolusite  $\beta$ - $MnO_2$ , ramsdellite R- $MnO_2$ , nsutite  $\gamma$ - $MnO_2$  et akhtenskite  $\varepsilon$ - $MnO_2$ , voir Figure I-33 a, c et d).

Ils sont complétés par les oxyhydroxydes de manganèse, de forme  $MnOOH$ , qui pourraient être obtenus en cas de chimi-sorption (et pas physisorption) de  $H_2$  sur le  $MnO_2$ . Les composés  $MnOOH$  comprennent la groutite  $\alpha$ - $MnOOH$ , la manganite  $\gamma$ - $MnOOH$  et le  $\delta$ - $MnOOH$  (voir Figure I-33 e et f).

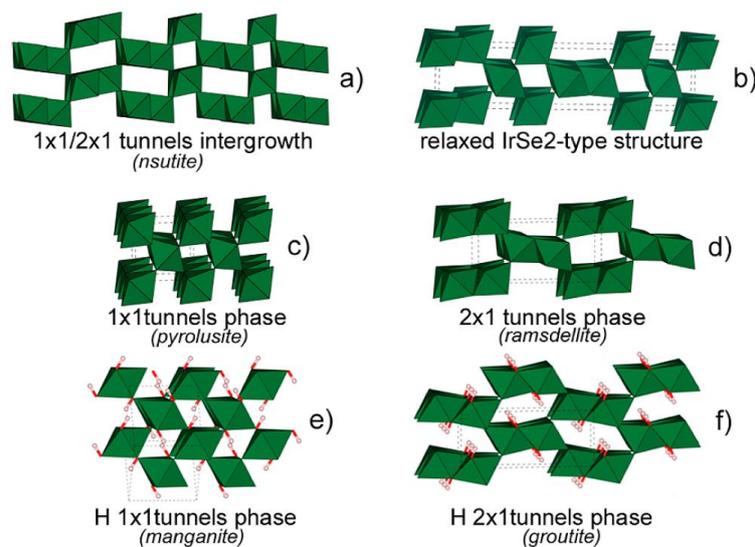


Figure I-33 : Structures cristallines de (a) la  $n$ -sutite  $\gamma$ - $MnO_2$ , (b) : structure théorique type dérivée de l’ $IrSe_2$ , avec un taux d’intercroissance  $P_r$  de 0.63, utilisée pour la simulation de la nsutite ; (c) : pyrolusite  $\beta$ - $MnO_2$  ; (d) : ramsdellite R- $MnO_2$  (e) : manganite  $\gamma$ - $MnOOH$  et (f) : groutite  $\alpha$ - $MnOOH$  [Galliez et al. 2015].

La littérature montre que l’insertion de  $H_2$  se fait principalement dans les structures ramsdellite, pyrolusite et nsutite, et correspondent toutes à un degré d’oxydation IV de l’oxyde de manganèse [Galliez 2012].

En terme de structure cristalline, lorsque les octaèdres de  $MnO_6$  sont arrangés sous forme de tunnels (1x1), ils forment la pyrolusite  $\beta$ - $MnO_2$  (voir Figure I-33 c) ; sous forme de tunnels (2x1), il s’agit de la ramsdellite R- $MnO_2$  (voir Figure I-33 d). La nsutite  $\gamma$ - $MnO_2$  est un mélange de pyrolusite et de ramsdellite, puisqu’elle combine à la fois des tunnels (1 × 1) et (2 × 1). Elle est caractérisée par son taux intercroissance  $P_r$  (aléatoire) entre des zones faites de pyrolusite

( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ), ne contenant que des tunnels ( $1 \times 1$ ), et des zones faites de ramsdellite ( $\text{R-MnO}_2$ ) n’ayant que des tunnels ( $2 \times 1$ ), et par la présence de micro-maclages, qui sont des plans de symétrie dans la structure désordonnant le réseau cristallin. Le taux de micro-maclage d’une nsutite est noté  $T_w$ . C’est à cause des intercroissances et des micro-maclages que les caractérisations par diffraction de rayons X de la nsutite sont difficiles [Galliez et al. 2013].

Dans le piègeur, l’oxyde d’argent (I)  $\text{Ag}_2\text{O}$ , utilisé comme promoteur, est de structure cubique : les atomes d’argent occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau cubique centré de l’oxygène [Galliez 2012]. Il se décompose très lentement à la lumière et sous UV pour former de l’argent métal et de l’oxygène. Il peut aussi très lentement se carbonater en présence d’air et former de l’ $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

### 3.2.2. Mécanismes de piégeage par $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

Les interactions de l’argent avec le  $\text{H}_2$  ont été étudiées de façon approfondie dans le domaine de la catalyse : l’argent est connu pour favoriser les réactions de dissociation de l’hydrogène ou de l’eau. En particulier,  $\text{Ag}_2\text{O}$  (tout comme sa forme carbonatée  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) sert de promoteur pour la dissociation  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}\bullet$ , où  $\text{H}\bullet$  est un radical (c’est-à-dire que les deux électrons, séparés par la réaction homolytique, se répartissent de façon homogène entre les deux atomes d’hydrogène, au contraire de la réaction hétérolytique :  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^- + \text{H}^+$ ).

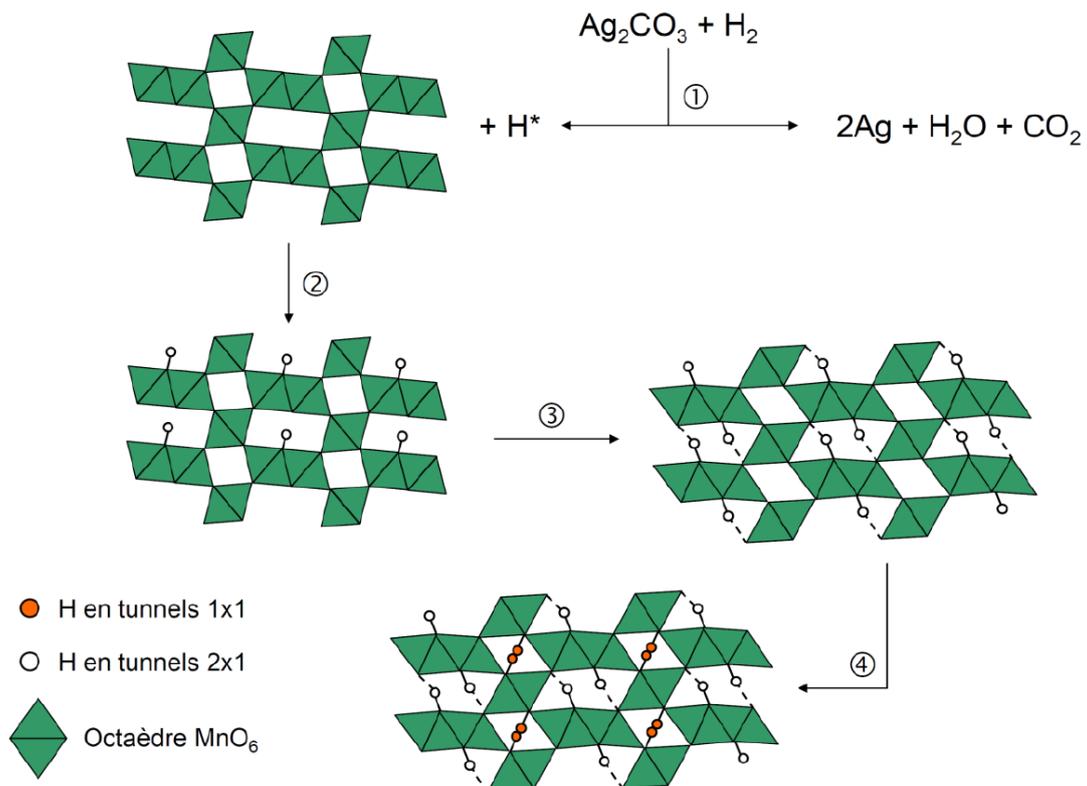
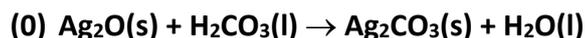


Figure I-34 : Mécanisme de piégeage de l’hydrogène dans un piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ , qui suppose la conversion préalable de l’ $\text{Ag}_2\text{O}$  en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  : dissociation de l’hydrogène en  $\text{H}\bullet$  et

*formation d'eau et l'Ag métal. Ensuite, l'hydrogène dissocié s'insère dans les tunnels de la nsutite pour former MnOOH [Galliez 2012].*

La taille des tunnels 1x1 de la nsutite est de l'ordre de grandeur de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$ , c'est-à-dire de l'ordre de 2,2 Å, soit 0,22 nm [Chalmin 2003] [Lassalle Kaiser 2008]. Sachant que l'ordre de grandeur de la molécule d'eau est de 3 Å, cela signifie que ce sont essentiellement les radicaux  $\text{H}\bullet$  qui sont susceptibles de pénétrer dans les tunnels de la nsutite.

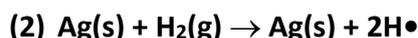
Selon K.Galliez [Galliez et al. 2015], l'insertion de l'hydrogène dans la nsutite mélangée à l' $\text{Ag}_2\text{O}$  est envisagée selon les réactions suivantes (voir Figure I-34 à partir de la réaction (1)) :



où  $\text{H}_2\text{CO}_3$  résulte de la réaction de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .



Les réactions (0) et (1) ont lieu lors de la préparation du piègeur, alors que les réactions (2) et (3) ont lieu a posteriori, en présence d'hydrogène.



où l'Ag métal dissocie  $\text{H}_2$  en radicaux  $\text{H}\bullet$ , puis on a :



L'insertion d'hydrogène passe donc par la formation temporaire de radicaux  $\text{H}\bullet$ , qui forment des liaisons O-H, et transforment progressivement la nsutite  $\gamma\text{-MnO}_2$  en un mélange de manganite ( $\gamma\text{-MnOOH}$ ) et de groutite ( $\alpha\text{-MnOOH}$ ) (Figure I-33 e, f).

Pour savoir dans quel type de tunnels (1x1 ou 2x1) les atomes d'H s'insèrent dans la structure du  $\gamma\text{-MnO}_2$ , des analyses de diffraction aux rayons X (DRX) couplées à l'approche par distribution de paires (*Pair Distribution Function* ou PDF) ont été réalisées. Cette technique est bien adaptée à une structure désordonnée comme  $\gamma\text{-MnO}_2$  [Galliez et al. 2015]. Les résultats sur le piègeur avant piégeage indiquent qu'il se compose de  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Les résultats après piégeage sont présentés à la Figure I-35 ci-dessous.

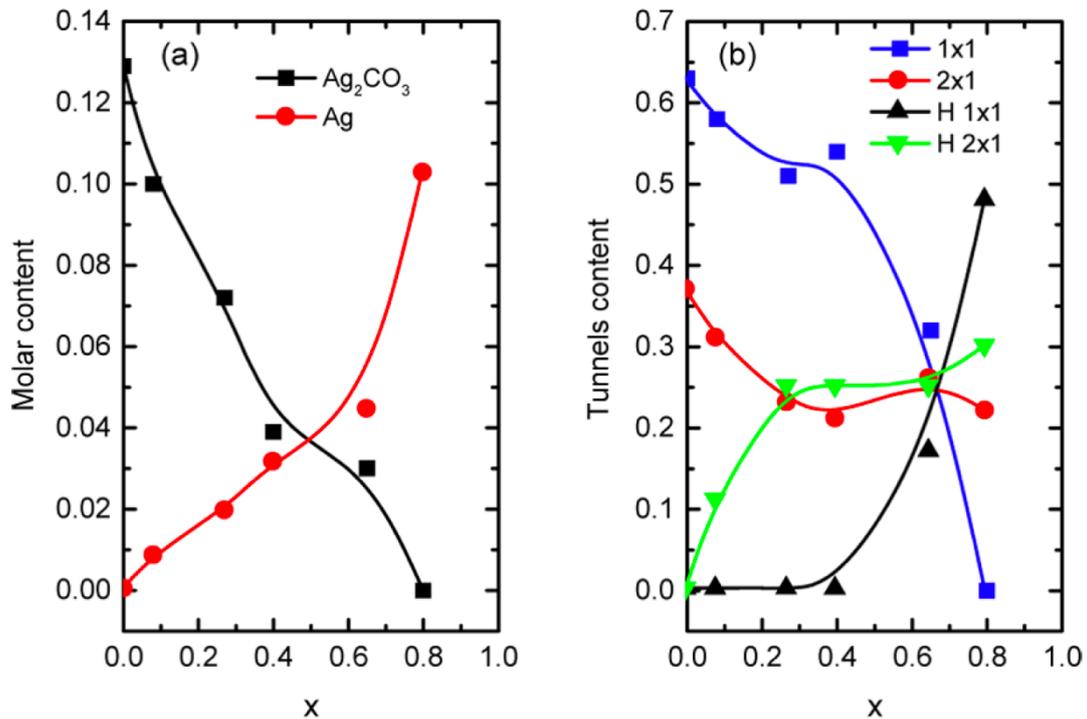


Figure I-35 : (a) : Evolution du rapport molaire de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Ag}$  dans la structure  $\gamma\text{-MnO}_2$  et (b) : évolution du pourcentage de tunnels  $1 \times 1$  et  $2 \times 1$  vides et remplis (notés  $\text{H } 1 \times 1$  et  $\text{H } 2 \times 1$ ), en fonction du paramètre  $x$  dans  $\text{H}_x\text{MnO}_2$  [Galliez et al. 2015].

Les concentrations molaires de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Ag}$  sont tracées en fonction de  $x =$  rapport molaire ( $\text{H}/\text{Mn}$ ), avec  $x = 0,08, 0,27, 0,4, 0,65$  et  $0,8$ . Quand  $x$  augmente, la quantité d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  diminue et celle de  $\text{Ag}$  augmente (voir Figure I-35(a)). Le pourcentage de tunnels vides et remplis de nature ( $1 \times 1$ ) et ( $2 \times 1$ ) dans la structure  $\gamma\text{-MnO}_2$  est également tracé en fonction de  $x$  (voir Figure I-35(b)). La somme des fractions remplies et non remplies des tunnels reste constante et est égale à 1 sur toute la série de  $x$ . Les mesures montrent que les tunnels ( $1 \times 1$ ) restent vides plus longtemps que les tunnels ( $2 \times 1$ ), qui se remplissent dès le début de la réaction et atteignent la saturation pour  $x \approx 0,4$ .

L'étude [Galliez et al. 2015] montre donc que le piégeage de l'hydrogène par  $\gamma\text{-MnO}_2$  se produit préférentiellement dans les tunnels ( $2 \times 1$ ), suivi par celui des tunnels ( $1 \times 1$ ).

Par ailleurs, la saturation complète des tunnels n'est pas atteinte en pratique : la quantité maximale d'insertion d'hydrogène dans le  $\gamma\text{-MnO}_2$  déterminée de façon complémentaire par chromatographie est de  $x \approx 0,8$ .

### 3.2.3. Efficacité du piègeur en présence d'eau

Les meilleures performances de piégeage du piègeur  $\text{MnO}_2/\text{AgO}_2$  ont été obtenues à l'état sec [Kozawa et al. 1981] [KozawaPatent 1981] [Galliez 2012], mais il fonctionne également à l'état humide, comme le montrent [Kozawa et al. 1981], [Chaudron et al. 1998].

Tableau I-7 : Quantité d’hydrogène absorbée par 1,0 g de matériau en 4 heures à 23°C [Kozawa et al. 1981], pour un piègeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O préparé dans différentes proportions et conditions.

Composition	(a) : 97% MnO <sub>2</sub> + 3% Ag <sub>2</sub> O (cm <sup>3</sup> )	(b) : 99% MnO <sub>2</sub> + 1% Ag <sub>2</sub> O (cm <sup>3</sup> )
(1) Mélange et broyage des poudres à sec	12,5	7,5
(2) Mélange des poudres à sec + broyage avec 20% d’eau	22,0	10,5
(3) Mélange des poudres à sec + broyage avec 20% d’eau suivi d’un traitement thermique à 75°C pendant 1 à 2h	39,0	13,0

Ainsi, [Kozawa et al. 1981] comparent les résultats de piégeage du MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O préparé dans différentes proportions et de différentes façons (voir Tableau I-7). Pour le mélange (a) 97 % MnO<sub>2</sub>/ 3 % Ag<sub>2</sub>O, l’échantillon préparé à sec piège 12,5 cm<sup>3</sup>, alors que les échantillons préparés en présence d’eau piègent 22 cm<sup>3</sup> sans traitement thermique (soit 1,8 fois plus) et 39 cm<sup>3</sup> avec traitement thermique (soit 3,1 fois plus). Cette tendance est similaire pour le mélange (b) 99 % MnO<sub>2</sub>/ 1 % Ag<sub>2</sub>O. Le traitement thermique à 75 °C améliore ainsi considérablement le taux de piégeage d’hydrogène, mais celui-ci est également significatif en présence d’eau.

[Chaudron et al. 1998] confirment également que l’eau utilisée durant le broyage des poudres, et le traitement thermique qui suit, améliorent le contact entre les particules d’Ag<sub>2</sub>O et de MnO<sub>2</sub>, et que donc elles améliorent les performances de piégeage.

### 3.3. Les matériaux cimentaires d’immobilisation et de piégeage du brevet CEA

Tableau I-8 : Exemple de pâtes de ciment réalisées dans le brevet [Lambertin et al. 2010]

	Composition du liant	Rapport massique Eau / ciment	Taux d’incorporation du piègeur (%)
Enrobé 1 : géopolymère + piègeur	Métakaolin : 19,4 g SiO <sub>2</sub> : 5,16 g KOH: 8,03 g	/	14,7
Enrobé 2 : Portland CEM I + piègeur	Ciment CEM I : 10,14 g	0,6	30
Enrobé 3 : sulfo-alumineux + piègeur	Clinker : 7,9 g Gypse : 1,99 g	0,6	27,5

Des matrices cimentaires intégrant le piègeur de type  $\text{MnO}_2 / \text{AgO}_2$  ont été mises au point dans le brevet [Lambertin et al. 2010] afin de répondre à la gestion du risque hydrogène. Ce brevet concerne différents ciments, un à base de géopolymère, un autre à base de liant sulfo-alumineux, et enfin une pâte de ciment Portland pur CEM I traitée thermiquement. Tous intègrent le piègeur en poudre (Tableau I-8).

Pour la formulation de pâte à base de CEM I, la masse de piègeur représente 30 % de la masse totale, et  $E/C=0,6$ . Après gâchage, le matériau est placé en cure en étuve à 32 °C pendant 14 jours, puis il est séché en étuve à 60 °C pendant 48 heures. Dans le brevet, il est indiqué que le séchage à 60 °C est indispensable pour vidanger le réseau poreux et permettre le transport du gaz et son piégeage par le piègeur.

Via des mesures par chromatographie au gaz, la quantité d’hydrogène gazeux piégée par la pâte de ciment Portland est évaluée à plus de 120  $\text{cm}^3$  par gramme de piègeur après 40 jours sous  $\text{H}_2$  pur ; le piégeage n'est pas stabilisé après une telle durée (voir Figure I-36). La valeur de piégeage à 40 jours est proche de la performance théorique de piégeage de 196  $\text{cm}^3/\text{g}$  pour le piègeur sec considéré seul. Le principal inconvénient d'une telle pâte de ciment est le séchage requis, ce qui la rend peu pratique à l'échelle industrielle pour réaliser des colis de stockage de déchets nucléaires.

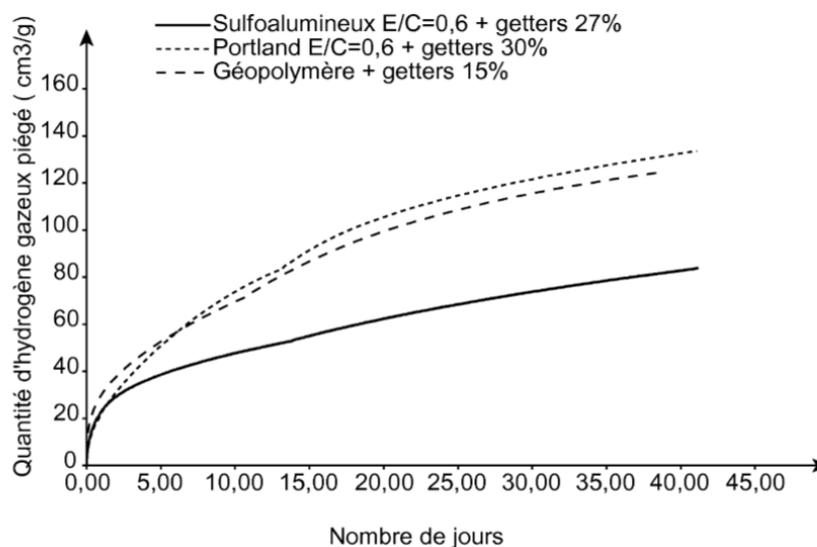


Figure I-36 : Capacité de piégeage des ciments du brevet [Lambertin et al. 2010] exprimée en volume d'hydrogène gazeux piégé, ramené à la masse de piègeur utilisée au cours du temps, pour chaque type de matrice (ciment Portland, géopolymère, ou ciment sulfo-alumineux)

### 3. Bilan et démarche de travail

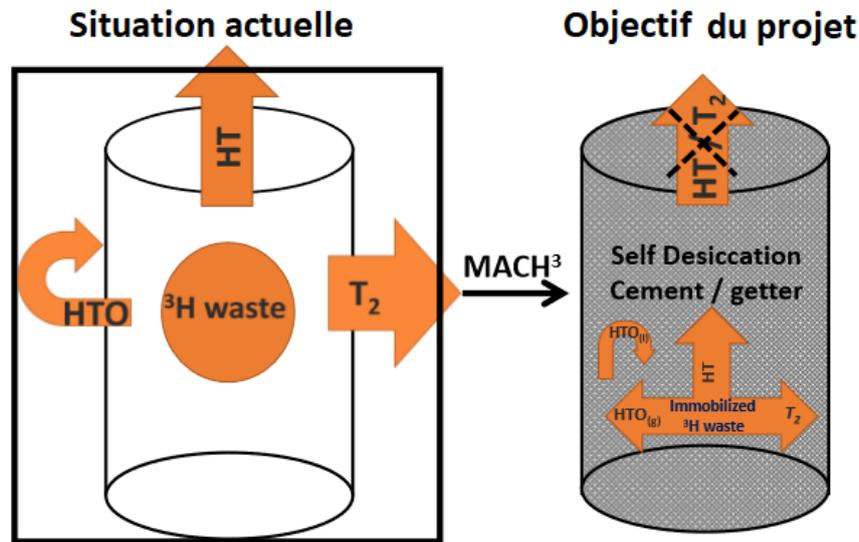


Figure I-37 : schéma de principe du projet MACH<sup>3</sup>

Les objectifs de la thèse sont de formuler des matrices cimentaires (Figure I-37) avec un squelette granulaire, incorporant un piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  qui est généralement sous forme de poudre, et qui donc génère un effet filler, voire une réactivité chimique. De façon a priori contradictoire, il s’agit également de permettre un transport de gaz via le réseau poreux du matériau, ce qui impose qu’il ne soit pas trop compact. L’étude bibliographique vient de montrer que ce verrou scientifique doit pouvoir être levé en modifiant le squelette granulaire, pour le rendre moins compact, afin de compenser l’effet filler de la poudre de piègeur. Une autre piste est de procéder à la granulation de la poudre de piègeur, afin de l’agglomérer et diminuer son effet filler. Le chapitre 2 investiguera la granulation du piègeur en poudre.

En complément, afin de limiter le remplissage des pores par l’eau de gâchage, non utile à l’hydratation du ciment, on pourra recourir à des adjuvants réducteurs d’eau, et qui permettent de conserver une bonne ouvrabilité, puisque celle-ci va être impactée par la présence du piègeur (surtout s’il est en poudre). Enfin, différentes sortes de ciments Portland peuvent être utilisés, et en particulier les ciments composés tels que le CEM V, pour diminuer le rapport eau-sur-ciment ou modifier les propriétés de transport de gaz à E/C donné (comme dans [Sercombe et al. 2007] et [Chen et al. 2012]).

Des spécifications industrielles issues de l’ANDRA ont été proposées (diamètre d’étalement  $\geq 20$  cm mesuré au cône ASTM, résistance à la compression  $f_c$  d’au moins 20 MPa après une cure endogène pendant 7 jours, absence de ressuage à 24h et de ségrégation, variations dimensionnelles limitées en cure endogène). Il sera important de déterminer dans quelle mesure l’incorporation du piègeur permet de maintenir l’étalement visé, alors qu’il va être bénéfique aux performances mécaniques et à la limitation des variations dimensionnelles. En

parallèle, il faudra s’assurer que les modifications du squelette granulaire ne vont pas générer un ressuage ou de la ségrégation, ni impacter significativement les performances mécaniques ou la stabilité dimensionnelle.

Le chapitre 3 propose l’étude de formulation complète, à partir d’un mortier de référence, dont le squelette granulaire est modifié en présence d’adjuvant, avant l’incorporation d’un simulatant à moindre coût du piègeur (le  $\text{MnO}_2$  seul), sous forme de poudre ou de granules. Contrairement au brevet [Lambertin et al. 2010], aucun traitement thermique ne sera effectué.

Une fois que l’on aura formulé des matrices d’immobilisation partiellement étanches au gaz, permettant d’éviter la montée en pression de gaz et la rupture de la matrice, il sera utile de caractériser et d’identifier les paramètres de formulation qui permettent de piloter la perméabilité au gaz des matrices, pour pouvoir choisir les matrices les plus adaptées au piégeage d’hydrogène et de tritium. L’étude bibliographique a montré que la porosité seule ne pilote pas les propriétés de transport. Elles dépendent également de la morphologie (géométrie) du réseau poreux, et du degré de saturation en eau, mais il reste à déterminer dans quelle mesure ces paramètres sont influents. C’est un autre objectif de la thèse, et il sera investigué en évaluant le réseau poreux et les propriétés de transport des matrices. Le bilan de ce travail sera présenté dans le chapitre 4.

Le chapitre 4 doit également permettre d’évaluer dans quelle mesure le piègeur est incorporé de façon homogène dans les matrices, et s’il interagit avec le ciment Portland ou l’eau porale du ciment. Le piègeur est-il dégradé dans une matrice cimentaire Portland qui n’est pas vidangée de son eau libre ? Le ciment Portland parvient-il à s’hydrater et avec ou sans retard de prise ? Le ciment Portland hydraté a-t-il la même structure qu’en l’absence de piègeur ?

Dans le chapitre 5, les performances de piégeage des matrices cimentaires doivent être évaluées pour déterminer si elles sont adaptées à l’application visée (encapsulation de déchets tritiés), et surtout dans quelle mesure les interactions du piègeur dans l’environnement du ciment Portland impactent ses capacités de piégeage. Pour cela, plutôt que de les mettre au contact d’une atmosphère riche en  $\text{H}_2$  ou en tritium, ou de les faire traverser par ces gaz, un essai d’irradiation gamma, qui génère du  $\text{H}_2$  in situ, est utilisé pour évaluer les performances de piégeage des matrices.

Chaque chapitre est complété par un résumé des principaux résultats obtenus. Le manuscrit se clôt par des conclusions générales et des perspectives à ce travail.



## Chapitre 2 : Granulation du piègeur

L'un des objectifs du projet MACH<sup>3</sup> consiste à formuler des mortiers fluides qui incorporent le piègeur sous forme agglomérée. Cela doit permettre de limiter l'effet filler obtenu si le piègeur est utilisé sous forme de poudre. Si les agglomérats ou granules sont suffisamment poreux, ils sont également susceptibles d'augmenter la porosité et sa fraction accessible au gaz.

Par exemple, dans [Agostini et al. 2010], les granulats légers utilisés pour formuler des mortiers sont issus d'un traitement par agglomération de sédiments marins. La Figure II-1 ci-dessous montre que la présence de ces granulats en proportion de plus en plus grande (33, 66 ou 100% de remplacement du squelette granulaire) augmente significativement la porosité, et diminue de façon concomitante la masse volumique des mortiers réalisés. Ces granulats sont eux-mêmes très poreux (45 à 64 %).

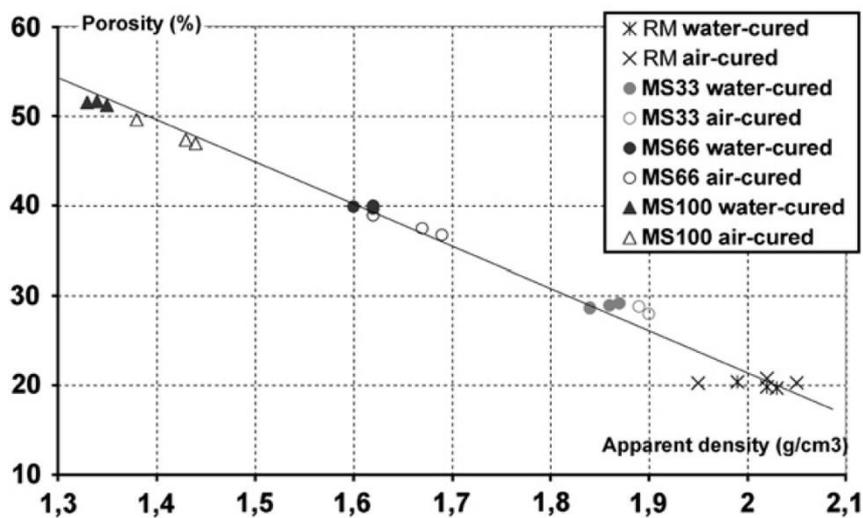


Figure II-1 : Porosité mesurée par saturation à l'eau en fonction de la masse volumique apparente pour des mortiers substitués par des granulats légers (substitution du sable) à 0% (RM), 33% (MS33), 66% (MS66) et 100% (MS100) en volume.

Ce chapitre est donc dédié à l'étude de granulation du piègeur. Concrètement, l'objectif est de modifier la poudre pour pouvoir l'employer sous forme de granules poreux, au sein de mortiers.

L'état de l'art qui suit permet de dégager une démarche concrète adaptée, pour mettre au point ces granules. Le protocole retenu est présenté, ainsi que les matériaux utilisés, puis les résultats aux deux échelles de granulation : grande échelle pour la mise au point avec le simulant MnO<sub>2</sub>, et petite échelle avec le piègeur.

### 1. Etat de l'art sur la granulation

Le terme granulation [Cordier 2000], [Gauthier 2003] ou agglomération définit une méthode permettant d'assembler des solides divisés en un produit plus gros appelé « agglomérat » ou « granulé ». Plusieurs types de procédés sont utilisés en pratique.

Parmi les méthodes de granulation les plus fréquentes, il faut distinguer celles par voie sèche (compaction), par voie humide, l'agglomération sélective et l'agglomération thermique. Ce sont les propriétés de la poudre de départ et l'usage final souhaité qui vont orienter le choix de la méthode à utiliser.

La voie sèche est utilisée lorsque le produit ne supporte ni l'humidité, ni le séchage. Ce procédé nécessite l'utilisation de liants ou d'agglutinants sous forme de poudres sèches. Il fait partie des procédés par application d'une contrainte comme le compactage, à l'aide de presses ou de rouleaux compresseurs.

La granulation par voie humide se décompose en plusieurs étapes, qui ont lieu simultanément : le mouillage de la poudre par une phase liquide (solvant et liant), la croissance des granulés et le séchage des granulés. Les procédés associés à cette méthode sont le malaxage humide, l'atomisation, l'extrusion ou encore le lit fluidisé.

L'agglomération sélective consiste à ajouter à un solide, en suspension dans un liquide, un autre liquide, immiscible avec le premier et qui va mouiller les solides et les rassembler. L'agglomération thermique consiste à former une pâte humide de particules, et à l'introduire dans un four afin d'obtenir des agglomérats brûlés.

### 1.1. Cas particulier de la granulation par voie humide

Dans notre cas, on s'intéresse plus particulièrement à la granulation par voie humide, car il s'agit de la méthode correspondant le mieux aux caractéristiques de nos poudres : elles supportent l'humidité, ne nécessitent a priori pas de sélectivité et risquent d'être endommagées par un traitement thermique. L'idée retenue pour faire des granules dans MACH<sup>3</sup> est d'agglomérer la poudre avec de l'eau et le même ciment qui servira ensuite pour faire les mortiers.

La granulation par voie humide consiste à agglomérer des poudres à l'aide d'un liquide de mouillage. Les différentes étapes de la granulation par voie humide sont les suivantes. Elles peuvent être réalisées simultanément ou non selon le procédé :

- La première étape consiste à mélanger les matières premières (poudres) sans phase liante, afin d'obtenir une répartition homogène de chaque composant, en l'occurrence le piégeur et le ciment.
- Le mouillage du mélange se fait ensuite à l'aide d'une solution liante. Cette étape permet de créer des liaisons entre les particules. En première approche, on pourra utiliser de l'eau, également utile pour l'hydratation du ciment.
- La granulation en elle-même consiste à mélanger la poudre à suffisamment de liquide jusqu'à atteindre une structure granuleuse. Diverses méthodes de mélange existent pour réaliser cette étape.
- Le procédé se termine par un séchage ou une cure pour consolider les granules.

## 1.2. Liaisons particulières formées au cours de la granulation humide

Il est utile de connaître la nature et la force des liaisons résultant du procédé d'agglomération, pour comprendre les mécanismes mis en jeu, ainsi que les propriétés des produits formés (taille, distribution, dureté ...).

Ces mécanismes ont lieu au cours de l'agglomération entre particules et liant et résultent de cinq types d'interaction généralement concomitantes **[Cordier 2000] [Hoummady 2017]** :

- les ponts solides correspondent à des liaisons formées soit par frittage (à chaud ou sous pression), soit par des réactions chimiques ou par le dépôt de particules colloïdales. Ces réactions ont lieu dans un système suffisamment humide.
- les forces d'attractions entre les particules solides. Il s'agit généralement des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques et/ou magnétiques. Ce sont des forces qui n'agissent qu'à faible distance mais elles sont cependant fortes.
- les forces d'adhésion/cohésion. Ces forces sont prépondérantes dans le processus d'agglomération. Ce sont des forces que l'on observe à l'interface solide/liquide quand on utilise des liants visqueux. Les molécules sont attirées par les petites particules afin de former une couche d'absorption.
- les forces d'interfaces ou ponts liquides. Elles sont généralement impliquées lors de l'utilisation de liquides très visqueux. Les liaisons entre agglomérats s'effectuent par des ponts liquides formés à partir de l'eau libre ou la condensation capillaire. Les forces de cohésion qui interviennent durant la granulation humide sont principalement dues aux ponts liquides qui se développent.
- les liaisons d'emboîtement. Ces liaisons résultent de la forme, de la rugosité des particules, il s'agit d'un emboîtement de particules de matière les unes avec les autres.

## 1.3. Mécanismes de formation et croissance des grains en granulation humide

Sous l'action de l'eau ou d'autres liquides de mouillage, on peut distinguer trois états du granulé : l'état pendulaire, funiculaire ou capillaire (voir Figure II-2) **[Cordier 2000] [Gauthier 2003] [Hoummady 2017]**.

En partant de l'état pulvérulent, l'état pendulaire (ou nucléation) est celui dans lequel la quantité de liquide de mouillage est la plus restreinte. On observe l'apparition des premiers points de contacts entre les particules, des ponts liquides fragiles et peu nombreux. Ces premières associations de particules sont appelés des noyaux, d'où le terme de nucléation (constitution des futurs grains).

L'état funiculaire est décrit comme l'état intermédiaire entre l'état pendulaire et capillaire, où l'on constate une augmentation de la quantité de liquide de mouillage qui entraîne l'augmentation de ponts liquides. Cette augmentation renforce la structure. A cette étape, on constate un grand nombre de petits granules de tailles très différentes.

Et pour finir, l'état capillaire est l'état que l'on cherche à obtenir en granulation humide. Il correspond à l'étape de grossissement des noyaux soit par coalescence (noyaux qui entrent

en collision pour former un noyau plus gros) ou enrobage (dépôts successifs de particules sur des noyaux déjà formés). Le dépassement de l'état capillaire doit être évité pour ne pas atteindre l'état gouttelette (excès de liquide de mouillage) [Cordier 2000] [Barkouti 2013].

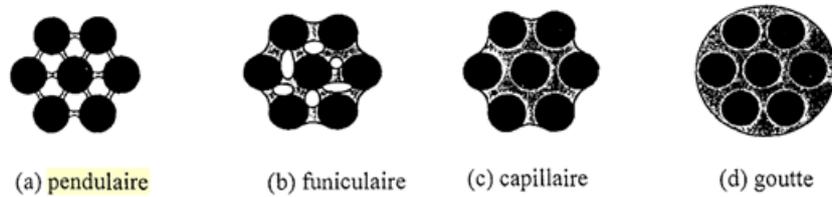


Figure II-2 : Différents états d'agglomérats liquides selon la quantité d'eau introduite [Gauthier 2003]

#### 1.4. Dispositifs de mélange en granulation humide

On distingue trois types de dispositifs de mélange, par agitation mécanique, par roulement ou par lit fluidisé.

Les appareils dits mélangeurs fonctionnent par agitation mécanique (généralement avec une pale ou un fouet), en permettant le mélange de la poudre et de la phase liquide tout en contrôlant la croissance des granulés.

Les tambours roulants fonctionnent par roulement : sous l'effet de la rotation du bol contenant les matières premières, les particules roulent les unes sur les autres et s'agglomèrent (Figure II-3).

La méthode du lit fluidisé consiste à granuler la poudre comme suit : la poudre à granuler est placée dans un récipient à fond perforé au travers duquel passe un courant d'air qui la maintient en fluidisation, puis la phase liante est pulvérisée sur la poudre ; les granulés formés sont ensuite séchés par un courant d'air chaud. En pratique, il est possible d'avoir recours à différents types de granulateurs (voir quelques exemples dans le Tableau II-1 ci-dessous).

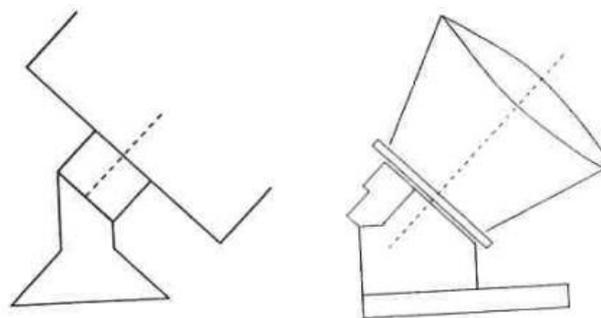


Figure II-3: Schéma représentant un drageoir à gauche et un tambour rotatif à droite [Cordier 2000]

Tableau II-1 : Exemple de différents dispositifs utilisés en granulation par voie humide [Cordier 2000]

TYPE	MODE DE FONCTIONNEMENT	APPAREILS UTILISES	AVANTAGES
Granulateurs par roulement	mélange effectué par glissement dans une cuve mobile	drageoir, assiette granulatrice, tambour rotatif, autres	Pas de cisaillement ou autre action mécanique d'un outil mélangeur sur les granulats
Par agitation mécanique : mélangeurs-granulateurs	système de mélange mécanique (pales ou fouet) et système d'émottage à mouvement rapide	mélangeur-granulateur à taux de cisaillement faible (mélangeur planétaire, mélangeur-malaxeur) ou mélangeur-granulateur à taux de cisaillement élevé	Passage aisé de l'échelle pilote à l'échelle industrielle
Lit fluidisé	mélange, pulvérisation, mouillage, puis séchage	séchoir à lit fluidisé	mélange des poudres, granulation et séchage des granulés sur la même installation, étapes réalisées simultanément ou successivement

### 1.5. Exemple de l'agglomération en mélangeur-malaxeur

Nous nous sommes intéressés davantage au mélangeur-malaxeur, le laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille en étant déjà équipé (Figure II-4).

En général, un malaxeur est constitué d'une cuve et d'un ensemble d'outils de brassage (pale pleine ou ajourée, fouet, etc.). Il présente un système de mélange mécanique (pale) et un système d'émottage à mouvement rapide. On peut distinguer un malaxeur par la vitesse de son système de brassage qui peut être lente ou rapide, et généralement réglable. Il existe des malaxeurs à fort cisaillement (et vitesse de rotation très élevée) ou à faible cisaillement. Le mélangeur dont nous disposons au laboratoire est assimilé à un mélangeur-granulateur à taux de cisaillement faible (i.e. à faible vitesse) [Cordier 2000], [Barkouti 2013].



Figure II-4 : Exemple du mélangeur malaxeur du laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille

### 1.6. Paramètres du processus de granulation humide en mélangeur-malaxeur

Les mécanismes d'agglomération ne dépendent pas seulement de l'appareil utilisé mais aussi des paramètres opératoires choisis et des matières premières. Les paramètres influençant l'agglomération au mélangeur sont liés aux caractéristiques de mouillage et à l'intensité d'agitation.

Le contact entre le liant et la poudre peut s'effectuer par un versement du liant ou par une pulvérisation de gouttes. La technique mise en œuvre va influencer sur la croissance et donc sur la taille des granules formés. L'étude [Scott et al. 2000] a montré que le versement, comparé à la pulvérisation de gouttes de liquide, va favoriser la formation de plus gros granules poreux. La taille des gouttes joue un rôle capital quand le liant est distribué au moyen d'une buse de pulvérisation (échelle industrielle), il en est de même pour le débit d'apport du liant. Ces paramètres vont impacter la surface mouillée, la croissance et la taille des granules.

L'intensité d'agitation va également avoir un effet sur la porosité et la forme du granulé. Une intensité rapide va favoriser la dispersion du liant tout en amenant un volume de poudre plus important et entraîner une diminution de la taille des agglomérats [Barkouti 2013]. La teneur en liant, sa viscosité et sa tension superficielle vont aussi être des paramètres de formulation importants dans l'agglomération.

Un protocole particulier a été mis au point par le CEA [Fournel et al. 2011]. Il s'agit d'une boue, c'est-à-dire d'un mélange de poudre agglomérée avec de l'eau, introduite dans le malaxeur en premier, et tournant à petite vitesse (140 tr/min pour un malaxeur normalisé). On vient saupoudrer la boue avec du ciment jusqu'à l'obtention de boulettes (ou granules). La dimension des granules dépend de la vitesse de rotation. Ainsi, les auteurs indiquent qu'avec une vitesse de rotation plus importante, on peut obtenir un diamètre moyen de granules plus faible. Ce protocole n'a pas été testé au laboratoire mais il pourrait être une bonne alternative à la méthode qui consiste à ajouter de l'eau à un mélange de poudres préalablement homogénéisées (piégeur + ciment en particulier).

## 2. Méthode : protocole de granulation retenu

L'objectif de la granulation est de disposer de granules (1) de taille similaire à un sable normalisé utilisé couramment pour réaliser des mortiers et (2) suffisamment résistantes mécaniquement, pour permettre leur incorporation dans un mortier, en remplacement partiel du sable normalisé.

Pour mettre au point un protocole de granulation efficace, la démarche suivie (Figure II-5) a consisté à travailler tout d'abord à « grande échelle » sur un analogue peu coûteux du piégeur (cendres volantes), dont la réactivité est supposée limitée pour les durées investiguées (24 h à 7 jours de cure). La grande échelle est celle du malaxeur d'un volume de 5 L (Figure II-6 à gauche).

Une étude paramétrique est menée à cette échelle. Elle consiste à faire varier différents facteurs influençant la taille et la résistance des granules. Il s'agit du pourcentage de ciment, du type de ciment, de la quantité d'eau, de la durée de cure des granules avant d'évaluer leur résistance, de la vitesse de malaxage et de la masse de la prise d'essai.

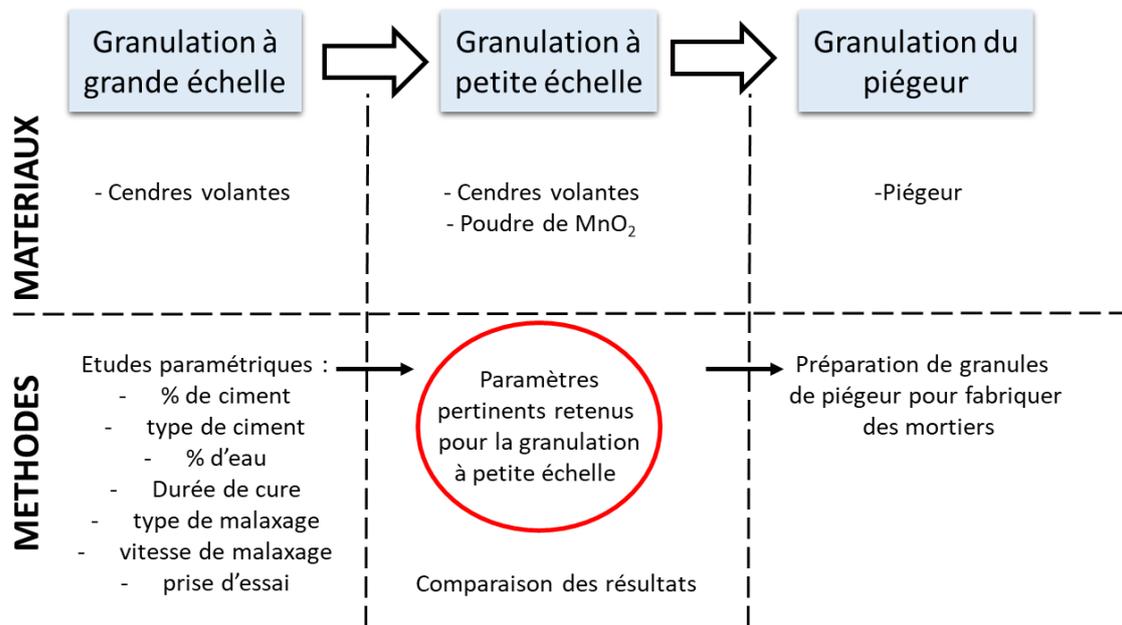


Figure II-5 : Schématisation de la démarche de granulation du piègeur



Figure II-6 : Photographie (a) : des deux malaxeurs (grande échelle à gauche et petite échelle à droite) et (b) : des accessoires des deux malaxeurs (pale de la grande échelle à gauche, pale de la petite échelle au milieu, et fouet de la petite échelle à droite).

Une fois les paramètres optimaux déterminés à la grande échelle, ils sont testés à plus petite échelle, dans un plus petit malaxeur dédié pour cette étude (volume utile de 3,3 L, voir Figure II-6 a à droite). Le travail est tout d'abord mené sur des cendres volantes (CV), afin de comparer l'influence de l'échelle puis sur un second analogue, le  $MnO_2$ . Le passage à plus petite échelle permet de limiter les quantités de granules préparés, et d'éviter un surcoût lors des mises au point. Une fois le protocole de granulation fixé à la petite échelle sur le  $MnO_2$ , on passe au piègeur, en analysant dans quelle mesure le comportement du piègeur est semblable à celui du  $MnO_2$  et des cendres volantes.

### 2.1. A grande échelle

Avant la granulation, la poudre de CV est séchée à l'étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation de sa masse, pendant 2 à 3 jours. On travaille à masse de poudre donnée (700 g en général), mélangée à du ciment Portland pur CEM I (ou CEM V) en proportion donnée (5 à 70 % de la masse totale de poudre). On homogénéise les éléments secs (poudre + ciment) pendant 2 minutes dans le bol du malaxeur à vitesse lente.

La quantité d'eau est optimisée de la façon suivante. Tout d'abord, un essai préliminaire est fait, pour lequel on va jusqu'au début de formation de la pâte, c'est-à-dire qu'on va dépasser l'état capillaire décrit précédemment (voir Figure II-7). Par la suite, on ajoute progressivement de l'eau jusqu'à se placer systématiquement en dessous de la limite de formation d'une pâte. Après l'ajout de l'eau jusqu'à la limite choisie, on continue le malaxage à vitesse lente pendant 2 minutes, puis on arrête le malaxeur : la granulation est finie. Après ce protocole, on conserve le mélange dans un sac étanche, c'est-à-dire en cure endogène, pendant une durée de 24 h, 48 h, 72 h, 96 h ou 7 jours.



*Figure II-7 : Photographie d'une pâte faite de 500 g de cendres volantes + 200 g de ciment CEM I avec 200 g d'eau, obtenue après avoir dépassé la limite d'ajout maximum d'eau (dépassement de l'état capillaire) lors d'un essai de granulation.*

### 2.2. A petite échelle

Le malaxeur utilisé est de plus petite taille qu'à la grande échelle (volume de 3,3 L) ; il est muni d'une pale, dont la forme permet un brassage mécanique proche de celui de la grande échelle (voir Figure II-6 b).

Le protocole est identique à celui de la grande échelle. Les CV sont séchées à l'étuve à 105 °C pendant 2 à 3 jours, jusqu'à stabilisation de leur masse. On travaille à masse de CV donnée (100 g en général), et seul le mélange optimisé à grande échelle a été fabriqué, avec le ciment CEM I ou avec le CEM V (voir résultats à la grande échelle en Section 4). Les éléments secs (CV ou MnO<sub>2</sub> + ciment) sont homogénéisés à vitesse moyenne (5 sur une échelle de 1 à 10, équivalente à la vitesse lente du malaxeur de la grande échelle) pendant une durée de l'ordre de deux minutes, puis on rajoute l'eau jusqu'à obtention de granules, et sans atteindre la formation d'une pâte. Après granulation, le mélange est conservé dans un sac étanche (en cure endogène) pendant 24 h. Cette durée est supposée suffisante pour obtenir des granules résistants.

### 2.3. Critères de mesure de la résistance des granules



Figure II-8 : colonne à tamiser utilisée au laboratoire

Après la cure endogène (de 24 h à 7 jours), la résistance mécanique des granules est évaluée à la grande échelle par tamisage, de la façon suivante :

(1) Pour les mélanges de 5 à 30 % de ciment (% de la masse totale de poudre), la présence d'une quantité de ciment limitée rend a priori les granules plus fragiles. De ce fait, un tamisage manuel est effectué dans un premier temps afin de déterminer leur fragilité réelle. Si les granules restent intacts, il est suivi d'un tamisage à la colonne en mode discontinu, avec une amplitude d'oscillation réglée aux 2/3 du maximum, soit 66 vibrations/min, pendant 4 minutes (Figure II-8). Les tamis correspondant aux classes granulaires du sable normalisé (utilisé pour formuler les mortiers, voir Chapitre 3) sont utilisés dans cette phase. Ses classes granulaires sont : diamètre de grain inférieur à 0,08 mm ; diamètre compris entre 0,08/0,16 mm ; 0,16/0,315 mm ; 0,315/0,63 mm ; 0,63/1,25 mm ; 1,25/2,5 mm. Si les granules résistent à ce protocole, on les soumet au protocole (2) ci-dessous.

(2) Pour les mélanges comprenant entre 40 et 90 % de ciment (% de la masse totale de poudre), le tamisage est fait directement à la colonne à 66 vibrations/min, pendant 4 minutes. Ce protocole est répété 4 fois pendant 4 minutes (soit 16 minutes). Pour cela, seuls les 5 plus

gros tamis (de taille de passant de 6,3, 5, 4, 3,15 et 2,5 mm) sont utilisés pour travailler en une seule étape, la colonne ne permettant pas d'utiliser davantage de tamis en parallèle. On utilise des tamis plus gros que ceux des classes granulaires typiques du sable normalisé, afin d'accélérer la durée du procédé et de pouvoir évaluer davantage de mélanges et la répétabilité des mesures. Les tamis correspondants aux classes granulaires du sable de Leucate sont utilisés sur certains mélanges, et en particulier sur les mélanges les plus prometteurs.

Les granules ne sont pas considérés comme fragiles si la courbe granulométrique reste stable malgré les cycles de tamisage. Après 4 cycles de tamisage à la colonne, pour chaque classe granulaire obtenue par tamisage, on calcule la variation relative de masse par la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m_0} (\%) = \frac{m(1) - m(4)}{m(1)}$$

où  $m(1)$  est la masse de granules initialement présente dans le tamis et  $m(4)$  est la masse de granules contenue dans le tamis concerné après l'étape de tamisage.

La résistance des granules formés est estimée satisfaisante si  $\frac{\Delta m}{m_0} \leq 10$  à 20 % pour la classe granulaire considérée. On verra dans le chapitre 3 que l'on va substituer le sable par des granules à classe granulaire donnée, pour limiter les perturbations (et la compacité globale) du squelette granulaire.

### 3. Matériaux

Cette partie présente les poudres (ciments, cendres volantes CV, oxyde de manganèse et piègeur) utilisés pour l'étude de granulation.

#### 3.1. Origine des poudres : ciments, $MnO_2$ et piègeur

Le Ciment CEM I utilisé est un ciment Portland pur (fournisseur : Lafarge, usine de Saint Pierre La Cour, France, code produit : 1340SP). Sa nomenclature est CEM I 52,5 R CE CP2 NF (à montée en résistance rapide et teneur en sulfures internes limitée). Il est constitué de 92,8 % de clinker Portland et 1,9 % de constituants secondaires, auxquels sont ajoutés 5,3 % de gypse. La fiche technique du fournisseur est donnée en Annexe 2.

Nous utilisons également un ciment Portland CEM V composé (fournisseur : CCB Cementir Holding, usine de Gaurain-Ramecroix, Belgique), de nomenclature CEM V/A (S-V) 32,5 N LH HSR LA (à montée en résistance normale, faible chaleur d'hydratation, haute résistance aux sulfates et faible teneur en alcalis). Il est fait de clinker, gypse, laitier de haut fourneau et cendres volantes. Ce ciment est obtenu par broyage simultané de 40 à 64% de clinker Portland, de 20 à 25 % de laitier granulé de haut fourneau, 20 à 25 % de cendres volantes et d'une faible quantité de gypse utilisé comme régulateur de prise (voir la fiche technique du fournisseur en Annexe 2).

Le piègeur  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MnO}_2$  est un piègeur commercial fourni par l'entreprise A3I (France). Comme elle implique de grandes quantités de matière, l'étude de granulation (puis de formulation) a été réalisée avec deux analogues du piègeur. Il s'agit principalement d'une poudre de  $\text{MnO}_2$  commerciale fournie par Merck (référence Manganese (IV) oxyde pour la synthèse n. 8.05958.1000), et d'une poudre de cendres volantes silico-alumineuses (originaires de la centrale thermique de Harnes, Pas-de-Calais).

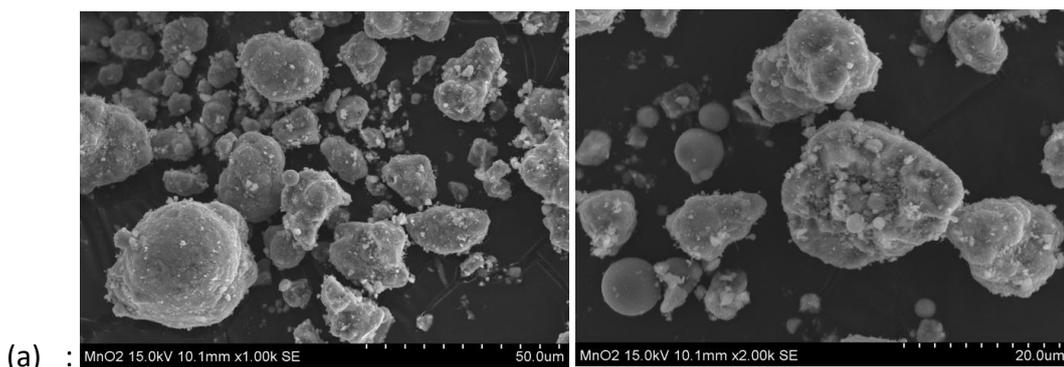
### 3.2. Caractérisation physique

La caractérisation chimique des poudres est présentée au Chapitre 5, qui étudie les interactions ciment/piégeur. Cette partie caractérise plutôt la morphologie, la taille des grains et la surface spécifique des poudres, parce que ces propriétés vont affecter le protocole de granulation (demande en eau).

#### 3.2.1. Analyse morphologique au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Ces observations ont été faites sur un microscope à balayage JEOL JSM-7800F LV, appareil doté d'une source électronique FEG (Field Emission Gun), en utilisant les deux principaux détecteurs d'électrons : les électrons rétro-diffusés (ou *BackScattered Electron BSE*) et les électrons secondaires (ou *Secondary Electrons SE*). Le mode SE donne une image en relief, de type photographique, des poudres, alors que le mode BSE donne une image en niveaux de gris correspondant aux numéros atomiques des atomes observés. Les poudres sont déposées sur un scotch carbone (conducteur électrique) et métallisées à l'or avant observation.

Les poudres commerciales de  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Figure II-9) ont tout d'abord été observées, y compris au même grossissement (Figure II-9 (b) et (c) x4000). On constate la forme ovoïde, la taille relativement variée des particules de  $\text{MnO}_2$ , et la forte rugosité de surface de l' $\text{Ag}_2\text{O}$  par rapport aux particules de  $\text{MnO}_2$ .



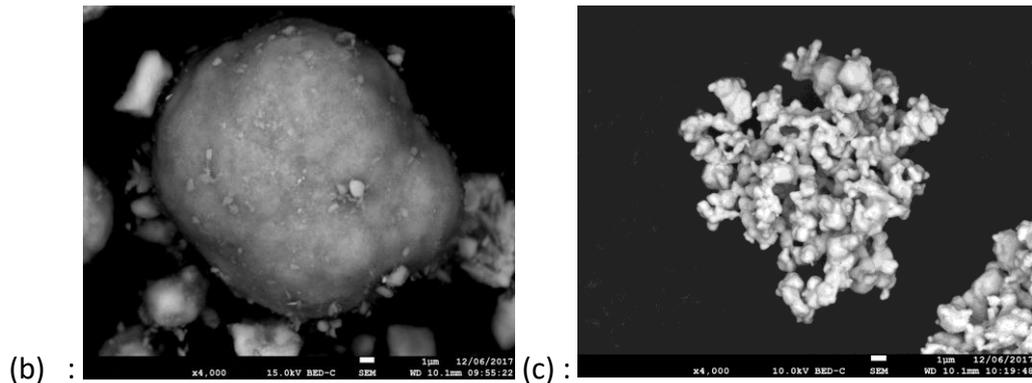


Figure II-9 : Caractérisation de la poudre (a) et (b) : de  $MnO_2$  et (c) : d' $Ag_2O$  au MEB en mode BSE (x1000 en haut à gauche, x2000 en haut à droite et x4000 en bas)

Ces analyses permettent ainsi de caractériser la morphologie des poudres avant fabrication du piègeur, mais aussi celle du piègeur (Figure II-10) et des cendres volantes analogues (Figure II-11).

Les analyses, du piègeur plus particulièrement, ont été réalisées en mode BSE. En effet, dans ce mode, les électrons rétrodiffusés sont plus nombreux pour les atomes ayant des numéros atomiques élevés que pour les atomes faits d'éléments légers. Cette particularité facilite l'identification des phases. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé sont plus claires que celles comportant des éléments plus légers, et c'est ce contraste qui nous a permis de différencier l'argent du manganèse. Cette méthode a montré qu'à de faibles grossissements (x200 et x950), on observe de l'argent présent de façon seulement ponctuelle sur les zones analysées, sélectionnées de façon aléatoire sur la surface (Figure II-10). L'argent n'est pas dispersé sur l'ensemble des grains du  $MnO_2$ . Cette observation n'a a priori pas de conséquences pour la granulation. Elle ne sera reprise qu'au chapitre 5 qui concerne le piégeage.

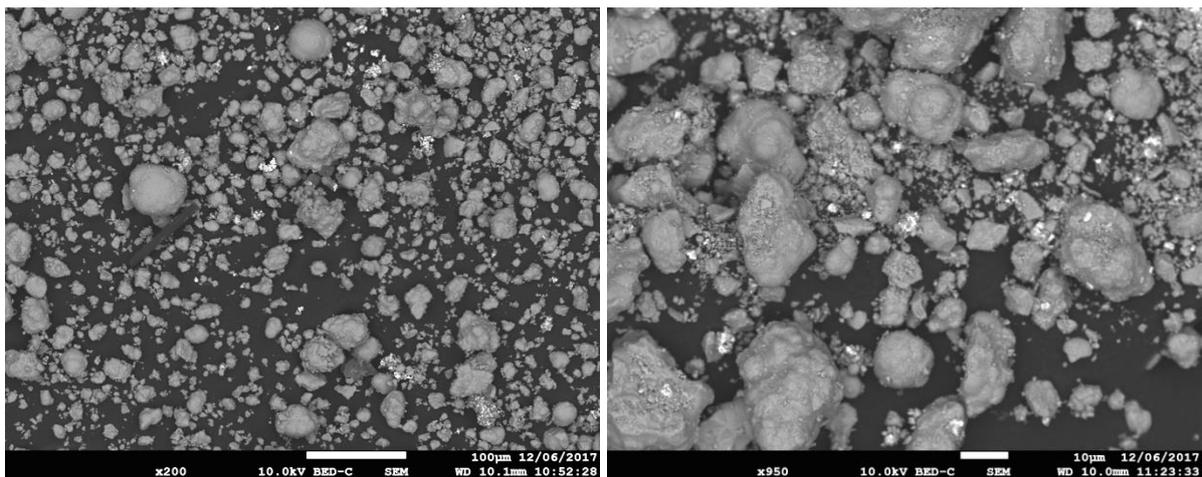


Figure II-10 : Caractérisation du piègeur au MEB, en mode BSE; les grains d'argent apparaissent avec un niveau de gris plus clair que le  $MnO_2$  (grossissements x200 et x950).

A titre de comparaison, les CV (Figure II-11) sont, pour la très grande majorité, assimilables à des sphères alors que le piègeur (Figure II-10) est majoritairement caractérisé par les

particules de  $MnO_2$  (Figure II-9) de forme beaucoup moins régulière que les CV. Pour ces grossissements proches (x200 et x350 ou x950 et x800), les tailles de particules semblent similaires. Les distributions de taille de grain sont déterminées de façon plus précise dans ce qui suit.

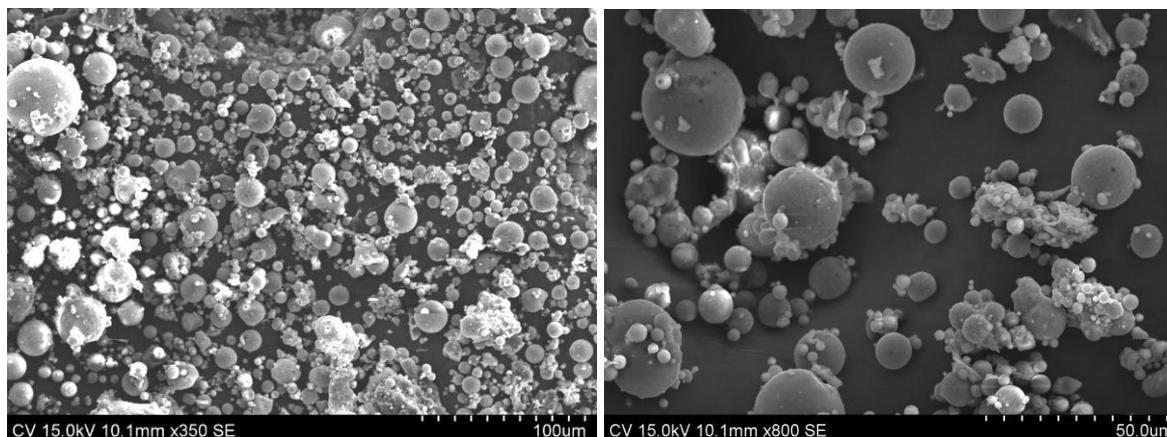


Figure II-11 : Caractérisation des cendres volantes de Harnes au MEB, en mode SE (grossissements x350 et x800). Les zones plus claires sont liées à des effets de charge électronique, pas à une différence de numéro atomique de la matière observée.

### 3.2.2. Analyses granulométriques

Les cendres volantes et le  $MnO_2$ , principaux analogues du piègeur, ont été caractérisés par granulométrie laser, en dispersion dans l'eau ultrapure (Figure II-12). Les résultats montrent une distribution très proche, avec un diamètre moyen  $d_{50} = 19,0$  microns  $\pm 0,5$  pour le  $MnO_2$  et 20 microns  $\pm 1$  pour les cendres volantes. Cette méthode n'a pas été poursuivie davantage, parce qu'une agglomération des poudres s'est probablement produite.

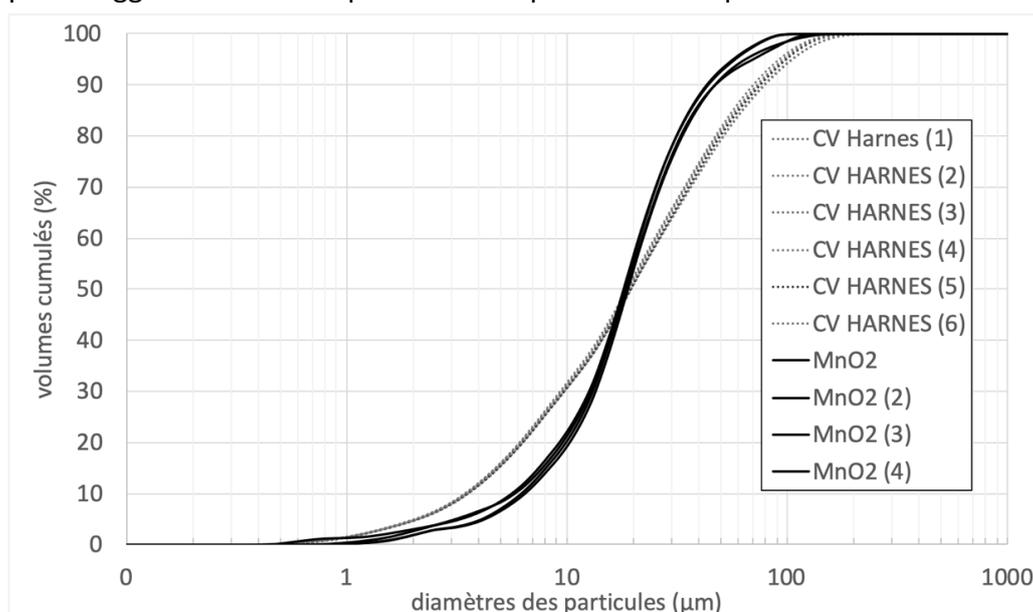


Figure II-12 : Résultats de granulométrie laser des poudres de  $MnO_2$  et de cendres volantes - faits dans l'eau ultrapure ; les différentes courbes correspondent chacune à un essai différent.

Par la suite, la distribution granulométrique des poudres est déterminée par morpho-granulométrie, voir Figure II-13. Les analyses sont effectuées avec un appareil MorphologiG3 (Malvern Panalytical), avec un mm<sup>3</sup> de matière dans le SDU (pour *Sample Dispersion Unit*) avec 3 bars d'argon pour la dispersion de la poudre, et un temps de dépôt de 1 minute. La poudre est observée par imagerie 2D à un grossissement x50, et la surface de chaque grain est mesurée. Ce protocole garantit une meilleure dispersion des grains que la granulométrie laser dans un liquide.

Les résultats sont présentés en aire cumulée à la Figure II-13 ; ils suivent la même tendance, bien qu'avec des valeurs légèrement inférieures, lorsqu'ils sont représentés en nombre. L'analyse du ciment CEM I conduit aux paramètres de distribution granulométrique suivants :  $d_{10} = 3,6 \mu\text{m}$ ,  **$d_{50} \text{ (CEM I)} = 9,9 \mu\text{m}$**  et  $d_{90} = 25,7 \mu\text{m}$  (en nombre :  $d_{10} = 1,9 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 5,3 \mu\text{m}$  et  $d_{90} = 15,4 \mu\text{m}$ ). Le ciment CEM V a une granulométrie très proche de celle du CEM I, avec des tailles de grains :  $d_{10} = 3,9 \mu\text{m}$ ,  **$d_{50} \text{ (CEM V)} = 12,1 \mu\text{m}$**  et  $d_{90} = 33,5 \mu\text{m}$  (en nombre :  $d_{10} = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 5,7 \mu\text{m}$  et  $d_{90} = 16,6 \mu\text{m}$ ). Ces valeurs sont usuelles pour les ciments [Lawrence et al. 2005].

La poudre de MnO<sub>2</sub> ( $d_{10} = 3,2 \mu\text{m}$ ;  **$d_{50} \text{ (MnO}_2) = 9,7 \mu\text{m}$** ;  $d_{90} = 17,5 \mu\text{m}$  et en nombre :  $d_{10} = 1,4 \mu\text{m}$ ;  $d_{50} = 4,5 \mu\text{m}$ ;  $d_{90} = 12,7 \mu\text{m}$ ) a une distribution granulaire proche de celle du piègeur ( $d_{10} = 4,5 \mu\text{m}$ ;  **$d_{50} \text{ (piègeur)} = 13,8 \mu\text{m}$** ;  $d_{90} = 32 \mu\text{m}$  et en nombre :  $d_{10} = 1,0 \mu\text{m}$ ;  $d_{50} = 5,9 \mu\text{m}$ ;  $d_{90} = 20,1 \mu\text{m}$ ). Ce dernier a une granulométrie légèrement plus grossière que celle du MnO<sub>2</sub>, du fait du protocole de fabrication subi.

Les cendres volantes utilisées comme analogues au MnO<sub>2</sub> et au piègeur ont une distribution granulométrique du même ordre avec les valeurs :  $d_{10} = 6,0 \mu\text{m}$ ;  **$d_{50} \text{ (CV)} = 12,2 \mu\text{m}$** ;  $d_{90} = 24,4 \mu\text{m}$  (et en nombre :  $d_{10} = 4,0 \mu\text{m}$ ;  $d_{50} = 8,7 \mu\text{m}$ ;  $d_{90} = 20,4 \mu\text{m}$ ).

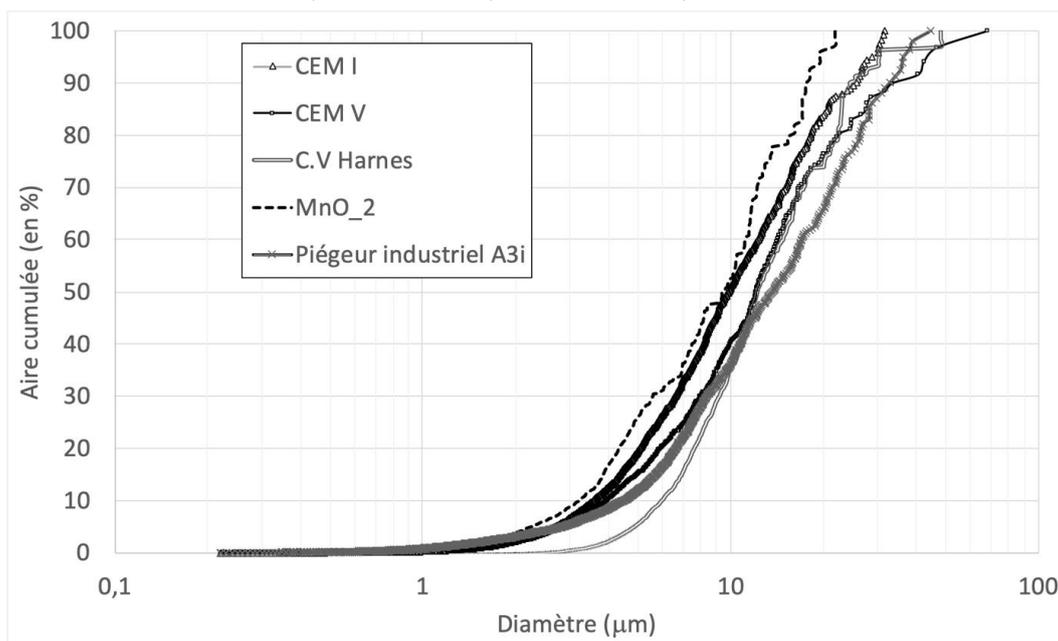


Figure II-13 : Distributions granulométriques du piègeur, du MnO<sub>2</sub>, des cendres volantes de Harnes, et des ciments CEM V et CEM I, mesurées par morpho-granulométrie

### 3.2.3. Surface spécifique

Les analyses sont réalisées avec un appareil d'adsorption d'azote ASAP 2020, de la marque MICROMERITICS. Après l'acquisition des mesures, les informations donnant la quantité d'azote adsorbé en fonction de la pression partielle appliquée sont interprétées selon plusieurs modèles différents, dont le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET), et le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH) [Thommes et al. 2015], qui consistent à relier le volume des molécules adsorbées à la surface des pores du solide.

Les résultats de surface spécifiques BET et BJH sont résumés dans le Tableau II-2. Les deux approches donnent des valeurs proches et cohérentes entre elles. Pour les ciments, les valeurs  $S_{BET}$  mesurées par adsorption d'azote sont de 2.36 et 2.22  $m^2/g$  respectivement. Ce sont des valeurs dix fois plus élevées que celles données par le fabricant avec la méthode de Blaine (voir Annexe 2). En effet, la méthode de Blaine déduit la surface spécifique à partir d'un flux d'air passant au travers d'un volume de grains donné, ce qui ne permet pas un accès optimal aux surfaces développées par les poudres, contrairement à l'adsorption d'azote [Lawrence et al 2005]. Dans ce travail, les valeurs mesurées sont obtenues avec la même méthode (adsorption d'azote) et permettent la comparaison d'une poudre à l'autre. La méthode de Blaine n'a pas pu être mise en œuvre dans les temps impartis pour cette thèse.

Ainsi, le ciment CEM I a une surface spécifique BET très proche du CEM V. Les cendres de Harnes ont une surface  $S_{BET}$  proche de celle des ciments (3,87  $m^2/g$ ). Les surfaces spécifiques du  $MnO_2$  et du piègeur sont significativement plus élevées, avec des valeurs de 78-80  $m^2/g$  pour le  $MnO_2$  et 57,5-59,5  $m^2/g$  pour le piègeur. Par rapport aux ciments, ces valeurs sont 34-35 fois (respectivement 25-26 fois) plus élevées pour le  $MnO_2$  (respectivement pour le piègeur).

Tableau II-2 : Surface spécifique, mesurée par approches BET et BJH, à partir de mesures d'adsorption d'azote, pour les poudres de ciment CEM I, CEM V,  $MnO_2$  et piègeur

	Ciment CEM I (gris)	Ciment CEM V	Cendres volantes de Harnes	$MnO_2$	Piégeur $MnO_2/Ag_2O$
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	2,36	2,22	3,87	77,9-80,2	57,5-59,5
$S_{BJH}$ ( $m^2/g$ )	2,45	2,19	4,17	86,6-87,7	67,8-69,8
SS Blaine ( $m^2/g$ )	0,477	0,400	-	-	-

## 4. Résultats de granulation à grande échelle

Des mélanges (ciment + cendres volantes + eau) avec des quantités différentes de ciment et d'eau ont été réalisés afin de déterminer ceux qui présentaient les meilleures résistances mécaniques. La variation de la quantité de ciment dans les granules va de 5 à 70 % (% par

rapport à la masse de cendres volantes CV) et de 25 à 35 % pour l'eau (% par rapport à la masse de CV).

Les résultats sont présentés ci-dessous sous forme de courbe granulométrique cumulée tracée après tamisage à la colonne. La référence est le sable normalisé siliceux de Leucate, utilisé pour la formulation des mortiers.

Par ailleurs, une étude a été menée afin d'accélérer le temps de cure des granules initialement de 7 jours. L'idée était de déterminer si un temps de cure réduit à 24, 48, 72 ou 96 h avait un impact sur la résistance ou la granulométrie des granules (résultats présentés ci-dessous), afin de pouvoir disposer de granules utilisables en formulation sans un temps d'attente trop élevé. Une étude paramétrique préliminaire a aussi été menée afin de déterminer l'impact de la nature du ciment, de la vitesse de malaxage et de la masse d'échantillon mise en jeu lors de la granulation, sur la granulométrie des granules obtenus. Ces résultats ne sont pas présentés car ces paramètres n'influencent pas significativement les caractéristiques des granules les plus utiles pour la formulation des mortiers (classes granulaires 1,25/2,5 mm ou 0,63/1,25mm).

#### 4.1. Etude paramétrique : pourcentage de ciment CEM I

Cette première étude est faite à quantité d'eau constante, évaluée à partir d'une étude préliminaire à 30 % de la masse de CV, afin d'assurer que l'on ne dépasse pas l'état capillaire. Toutes les granules sont maturés pendant 7 jours en conditions endogènes.

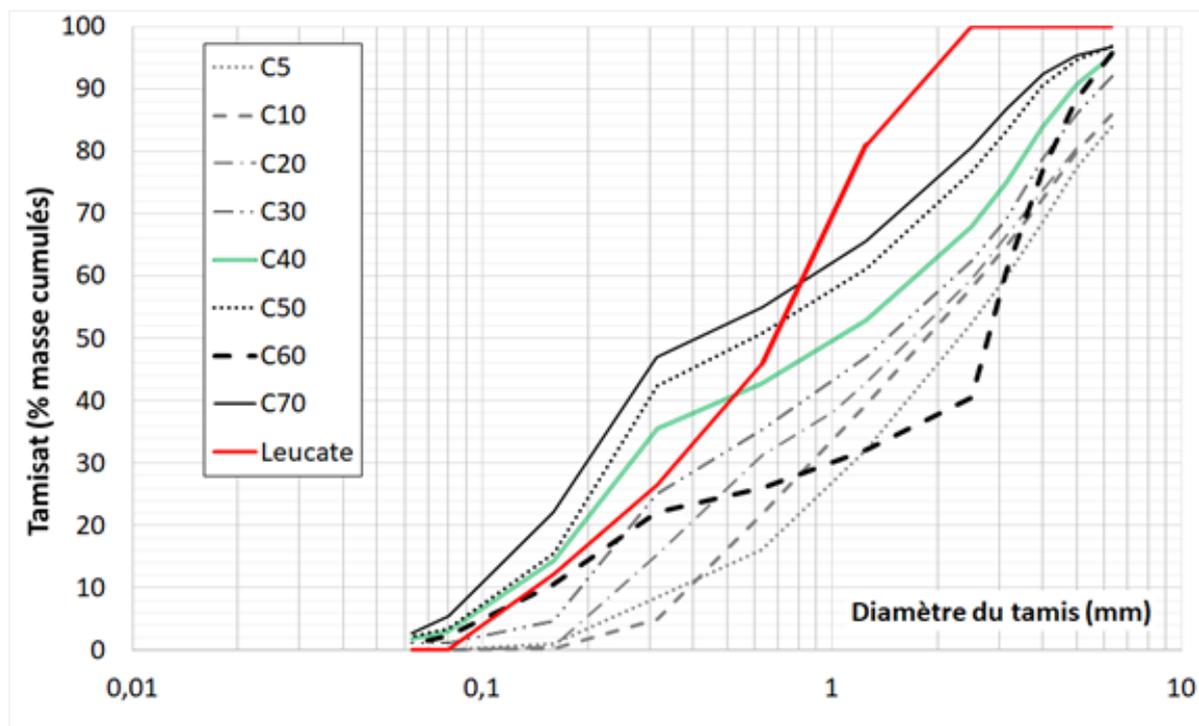


Figure II-14 : Courbes granulométriques des mélanges contenant 30 % d'eau (E=30 %) et une quantité de ciment variant de 5 à 70 % par rapport à la masse de cendres volantes (par exemple, C5 représente l'échantillon comportant 5 % de ciment) obtenues après un tamisage manuel (jusqu'à 30% de ciment) ou un seul tamisage à la colonne (de 40 à 70 % de ciment)

Les courbes granulométriques de la Figure II-14 représentent les mélanges faits avec des pourcentages de ciment variant de 5 à 70 %. Elles sont réalisées après un tamisage manuel (jusqu'à 30% de ciment) ou après un seul tamisage à la colonne (de 40 à 70 % de ciment). Les courbes granulométriques à 40, 50 et 70 % de ciment sont les plus proches de la courbe typique du sable de Leucate. Sinon, à 5, 10, 20, 30, 60% de ciment, il y a beaucoup de grains grossiers, qui correspondent à une agglomération excessive, comme en atteste l'étalement important de la distribution vers la droite (i.e. vers les grains les plus grossiers).

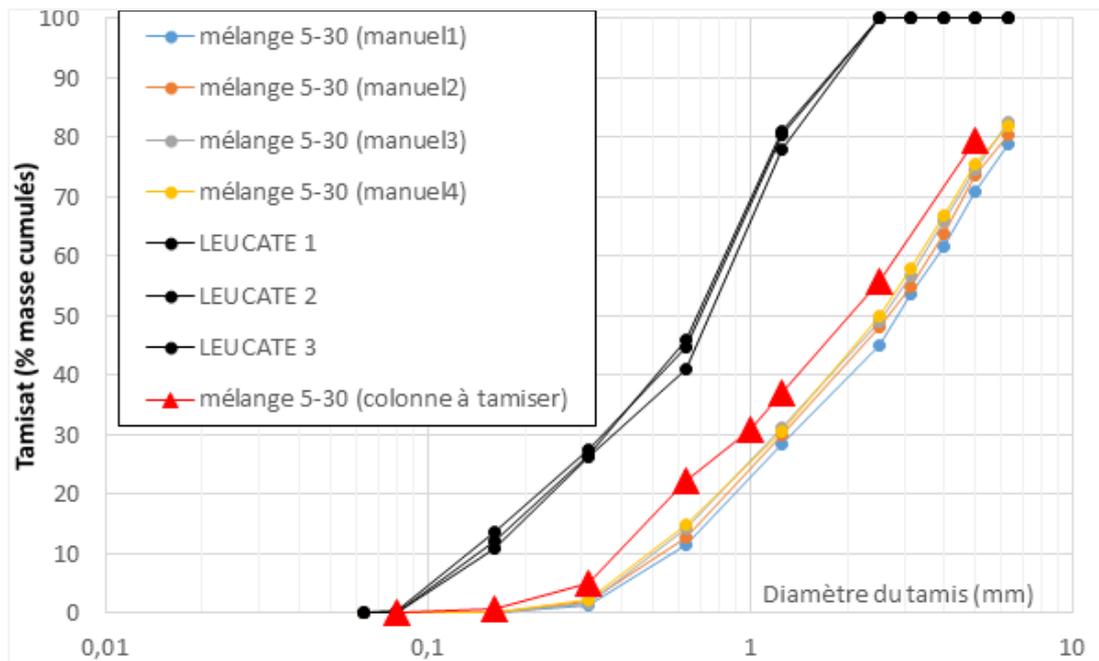


Figure II-15 : Courbes granulométriques du mélange 5 % de ciment- 30 % d'eau après tamisage manuel (4 mélanges différents), suivi d'un tamisage à la colonne, comparé à la courbe granulométrique du sable de Leucate (3 échantillons différents testés à la colonne à tamiser)

Comme le montre l'exemple du mélange à 5 % de ciment de la Figure II-15, pour les mélanges de 5 à 30 % de ciment en masse, la résistance au tamisage à la colonne est insuffisante : les plus gros granules se brisent après un seul tamisage à la colonne. Augmenter la quantité de ciment au-delà de 30 % permet d'obtenir une solidité correcte pour les granules.

Avec les mélanges faits avec une quantité de ciment supérieure ou égale à 40 % de la masse de CV, les tamisages ont été intégralement réalisés à la colonne et répétés 4 fois au total (avec les 5 plus gros tamis seulement) afin d'évaluer de façon plus complète la résistance des granules obtenus.

Le graphique ci-dessous (Figure II-16) présente deux mélanges distincts, faits avec 40 % de ciment et 30 % d'eau. Ils mettent en évidence une excellente répétabilité. Ces mélanges sont faits de granules résistants puisque la courbe granulométrique reste stable malgré les cycles de tamisage.

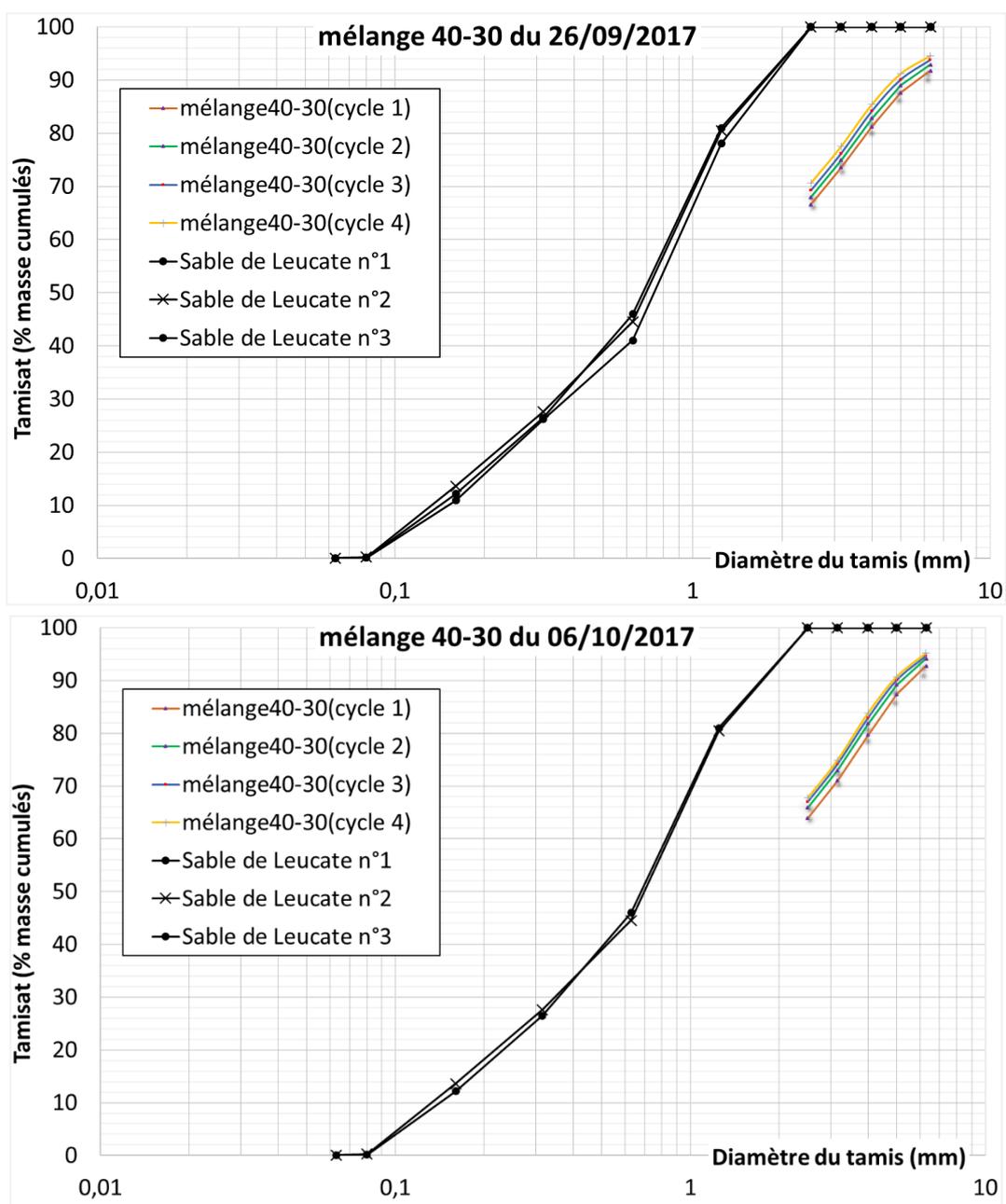


Figure II-16 : Courbes granulométriques de deux mélanges distincts (mélange 1 en haut et mélange 2 en bas) faits avec 40 % de ciment et 30 % d'eau, après 4 tamisages successifs de 4 minutes chacun, comparés à trois échantillons distincts de sable de Leucate (prise d'au moins 1350g).

Plus précisément, pour le mélange 40-30, le calcul de la variation relative de masse entre le premier et le 4<sup>ème</sup> tamisage  $\frac{\Delta m}{m_0}$  montre une bonne répétabilité (Figure II-17), et des valeurs stables (<10 %) pour les classes granulaires dont le diamètre est inférieur à 4 mm.

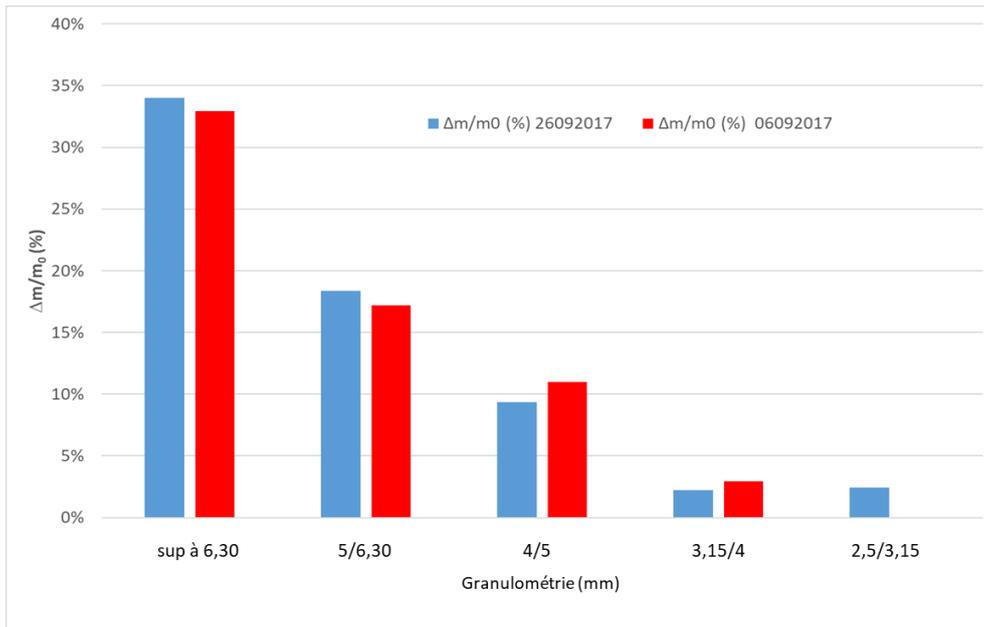


Figure II-17 : Variation relative de masse entre le 1er et le 4ème tamisage à la colonne  $\frac{\Delta m}{m_0}$  pour chaque classe granulaire étudiée de deux mélanges distincts à 40 % de ciment et 30 % d'eau

Pour le mélange 50-30, la Figure II-18 montre un  $\frac{\Delta m}{m_0}$  trop important (>60 %) pour la classe granulaire supérieure à 6,3 mm d'un des deux mélanges testés, et des valeurs supérieures à 10% pour les classes à 5/6,30 et 4/5 mm. Par ailleurs, la répétabilité des distributions granulométriques pour ce mélange reste correcte mais néanmoins bien moins bonne que pour le mélange 40-30, en particulier dans le cas de la classe granulaire supérieure à 6,3 mm.

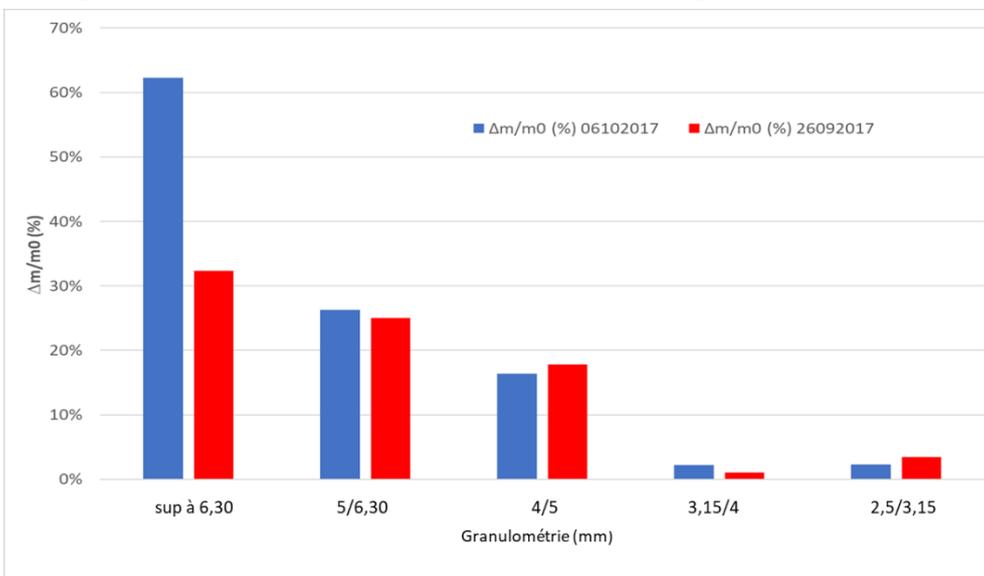


Figure II-18 : Variation relative de masse entre le 1er et le 4ème tamisage à la colonne  $\frac{\Delta m}{m_0}$  (exprimée en %) pour chaque classe granulaire étudiée de deux mélanges distincts à 50 % de ciment et 30 % d'eau. Le diamètre de tamis est exprimé en mm suivant l'axe des abscisses.

Le mélange à 60 % de ciment et 30 % d'eau permet d'obtenir des granules résistants, avec une bonne répétabilité, mais comme il nécessite davantage de ciment que le mélange 40-30 qui présente des propriétés similaires, il n'a pas été retenu.

Pour le mélange à 70 % de ciment et 30 % d'eau, la Figure II-19 montre que les tamisages endommagent progressivement les granules, en diminuant leur taille (la distribution des progressivement décalée vers la gauche). Ce mélange n'a donc pas non plus été retenu pour l'étape de formulation des mortiers.

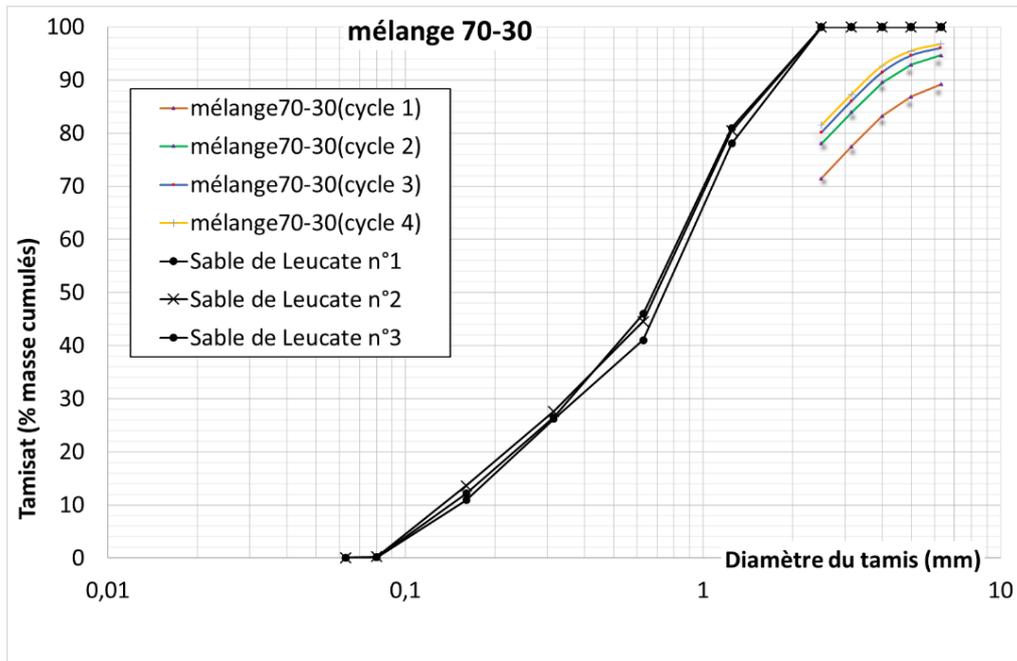


Figure II-19 : Exemple de spectres granulométriques d'un mélange faits avec 70 % de ciment et 30 % d'eau

En conclusion, à ce stade, on estime que la granulation présente un bon compromis entre la résistance des granules et la quantité de ciment utilisée, pour le mélange 40 % ciment – 30 % d'eau. Nous avons donc décidé de poursuivre le travail avec ce mélange.

#### 4.2. Etude paramétrique : pourcentage d'eau

Cette partie utilise les tamis correspondant à la distribution granulométrique du sable de Leucate et l'ensemble des mélanges est mûri pendant 7 jours.

Les courbes granulométriques de la Figure II-20 représentent les mélanges contenant 40 % d'eau et des pourcentages d'eau variant de 30 à 35 % (30, 32 et 35 %), afin d'évaluer si le mélange 40-30 est un optimum local, ou s'il est intéressant d'augmenter légèrement la quantité d'eau (ce qui facilite la prise du ciment). On limite l'augmentation de la quantité d'eau afin de ne pas dépasser l'état capillaire (i.e. afin de ne pas faire une pâte).

Ainsi, la figure II-20 montre que plus la quantité d'eau est importante dans le mélange, plus on crée de gros granules, avec le décalage de la courbe granulométrique du mélange vers la droite. L'augmentation de la quantité d'eau, bien que ne dépassant pas la limite de l'état capillaire, ne permet donc pas d'obtenir des granules mieux situés dans la gamme de

distribution granulométrique du sable normalisé. On conservera donc le mélange 40-30 pour la suite de l'étude.

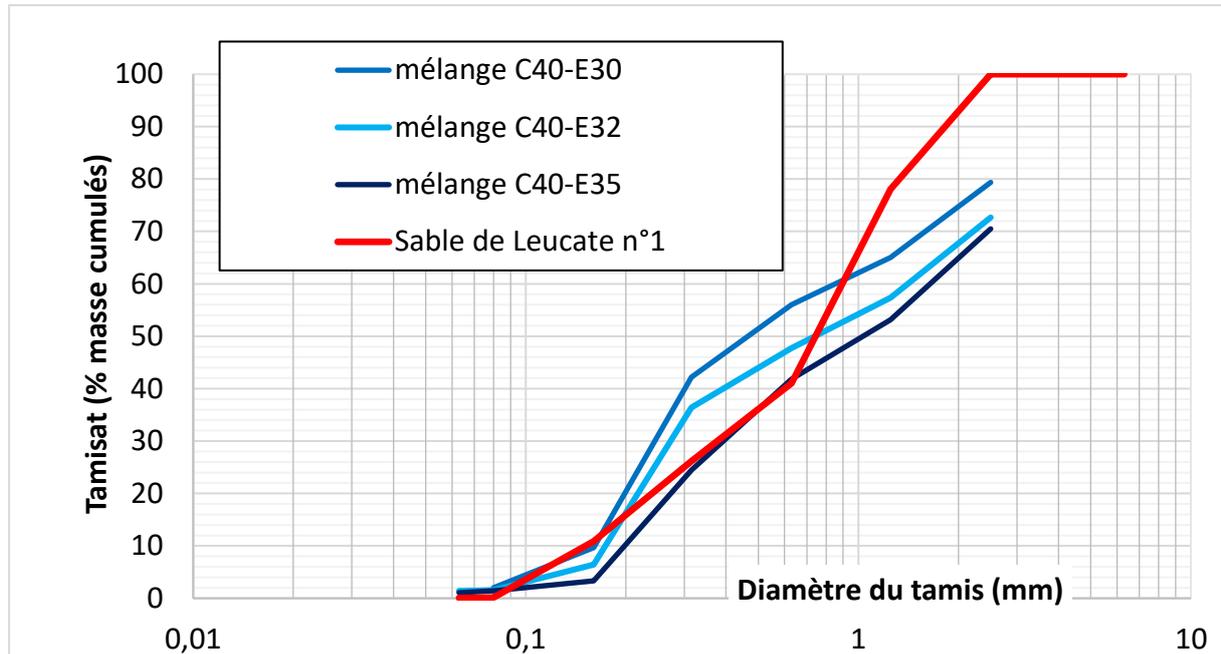


Figure II-20 : spectres granulométriques des mélanges contenant 40 % de ciment (C40) et une quantité d'eau variant de 30 à 35 % par rapport à la masse de cendres volantes (E30 représente l'échantillon comportant 30 % d'eau).

#### 4.3. Etude de l'accélération du protocole de tamisage : effet du temps de cure

Afin de disposer de granules en grande quantité, sans temps d'attente trop long, voire rédhibitoire au stade de l'exploitation industrielle à venir, le protocole de mise au point de granules a été réduit en modifiant la cure initiale de 7 jours à une cure de 96h, 72h, 48h puis 24h avant tamisage. Les proportions de classes granulométriques sont tracées après un seul cycle de tamisage à la colonne de 16 minutes, à 66 vibrations/min.

La Figure II-21 présente les proportions massiques de refus de six mélanges 40-30 distincts, mis en cure endogène pendant 7 jours (avec la répétabilité présentée précédemment), ou bien pendant 96h, 72h, 48h, ou 24h. Les diamètres de tamis utilisés (refus à 1,25 mm, 0,63, 0,315, 0,16, 0,08 mm et inférieur à 0,08 mm) sont ceux des classes granulaires du sable utilisé pour la formulation de mortiers.

La Figure II-21 montre qu'il n'y a pas de différence significative due au temps de maturation pour la classe granulaire de 0,63/1,25 mm, qui est la classe prépondérante du sable. En effet, dans ce cas, la différence de proportion massique d'une durée de cure à l'autre est de l'ordre du pourcent.

Pour la classe 1,25/2,5 mm, on obtient 34% de granules à 24h, et une valeur identique (à 1 % près) à 7 jours. La tendance est similaire pour la classe 0,63/0,315 mm : on obtient 10 % de granules à 24h ou 7 jours de maturation, et un peu moins (8% +/-1) à 48, 72 ou 96h. Ces différences sont relativement limitées et justifient une diminution du temps de cure pour ces

classes granulaires également : en diminuant le temps de cure à 24h, il reste une proportion significative des granules de plus de 1,25 mm et 0,315/0,630 mm.

Au contraire, la classe granulaire de 0,16/0,315 mm est présente en plus grandes proportions à 24, 48, 72 ou 96h qu'à 7 jours, ce qui signifie qu'on a davantage de granules de petite taille après ces temps de cure. Pour la classe granulaire inf. à 0,08 mm, c'est seulement à 48, et 72h que l'on a davantage de granules qu'à 24h, 96h. Ces variations semblent essentiellement illustrer la variabilité du procédé lui-même, et elles sont les plus significatives pour les plus petits granules.

On constate également que l'agglomération sous forme des plus gros granules (de plus de 1,25 mm et 0,63/1,25 mm) s'accompagne de la formation de granules plus petits, majoritairement de 0,16/0,315 mm et moins. Avec seulement 24h de cure, le procédé mis au point est donc bien adapté pour former des granules, mais plutôt de 0,315/0,630; 0,63/1,25 ou supérieur à 1,25 mm de diamètre. Pour les diamètres plus petits, les proportions ne correspondent pas à celles des granules curés pendant 7 jours.

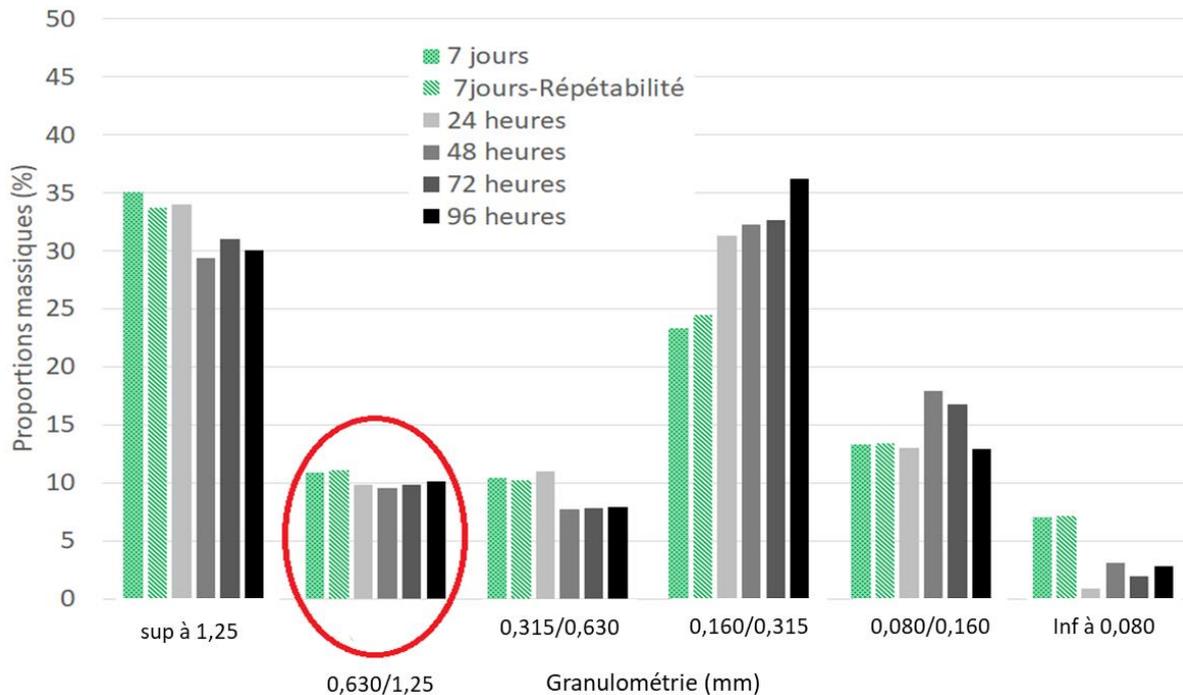


Figure II-21 : Proportions massiques de refus (%) obtenues en fonction de chaque classe granulaire pour des granules ayant subis des cures de durées différentes (24, 48, 72, 96 h et 7 jours)

Après la caractérisation des granules (voir section suivante), nous allons appliquer le protocole de granulation à plus petite échelle au MnO<sub>2</sub> puis au piègeur, afin de déterminer les quantités de ciment et d'eau permettant la formation de granules, et leur résistance au tamisage à la colonne.

## 5. Caractérisation des granules à grande échelle

Les granules sont caractérisés ici afin de déterminer dans quelle mesure ils sont poreux et vont permettre de contribuer à augmenter la porosité du mortier dans lequel ils vont être incorporés. Les méthodes de caractérisation utilisées sont la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et l'adsorption d'azote, avec les mêmes appareils et le même protocole que pour la caractérisation des poudres (voir Section 3).

### 5.1. Morphologie des granules observée par Microscopie Electronique à Balayage

Tous les granules observés ici correspondent au mélange optimal 40-30. Ils ont été mûris au moins 7 jours en conditions endogènes, puis séchés en étuve à 105 °C avant d'être métallisés pour pouvoir être observés au MEB. La préparation de ces échantillons s'est révélée délicate. En effet, malgré une métallisation de l'échantillon au carbone puis à l'or, des effets de charge restent présents et expliquent la qualité moyenne des images. Pour la suite du manuscrit, une autre approche a été suivie, qui a consisté à imprégner les matériaux dans une résine, et à observer une surface finement polie (voir Chapitres 3 et 5).

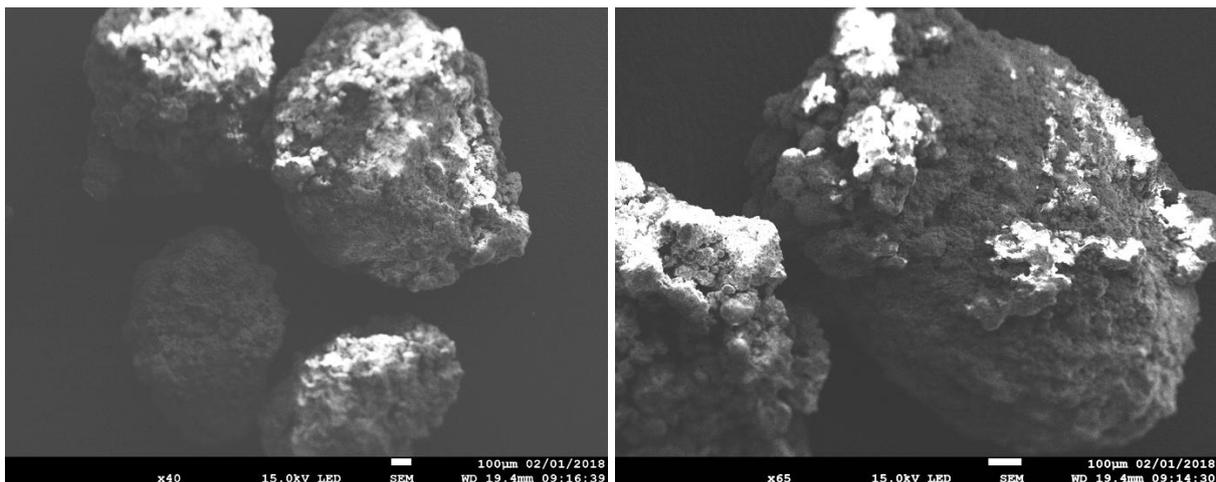


Figure II-22 : Caractérisation des granules de cendres volantes et ciment du mélange 40-30, de diamètre compris entre 0,315 et 0,630mm, par observation au MEB en mode SE (grossissements x40 et x65)

Les granules observés ici ont une morphologie similaire, de forme ovoïde, et ils sont très rugueux (contrairement aux CV seules), voir Figure II-22. On distingue justement à certains endroits des sphères bien agglomérées et lisses, typiques des CV (Figure II-23). Nous avons aussi constaté la présence de fines aiguilles (Figure II-23 bas) qui sont attribuées aux hydrates du ciment Portland (les C-A-S-H) et qui sont formés entre les grains. Ces éléments attestent de la bonne agglomération des poudres et de la prise du ciment Portland, ainsi que d'une rugosité favorable à l'augmentation de la demande en eau dans les mortiers.

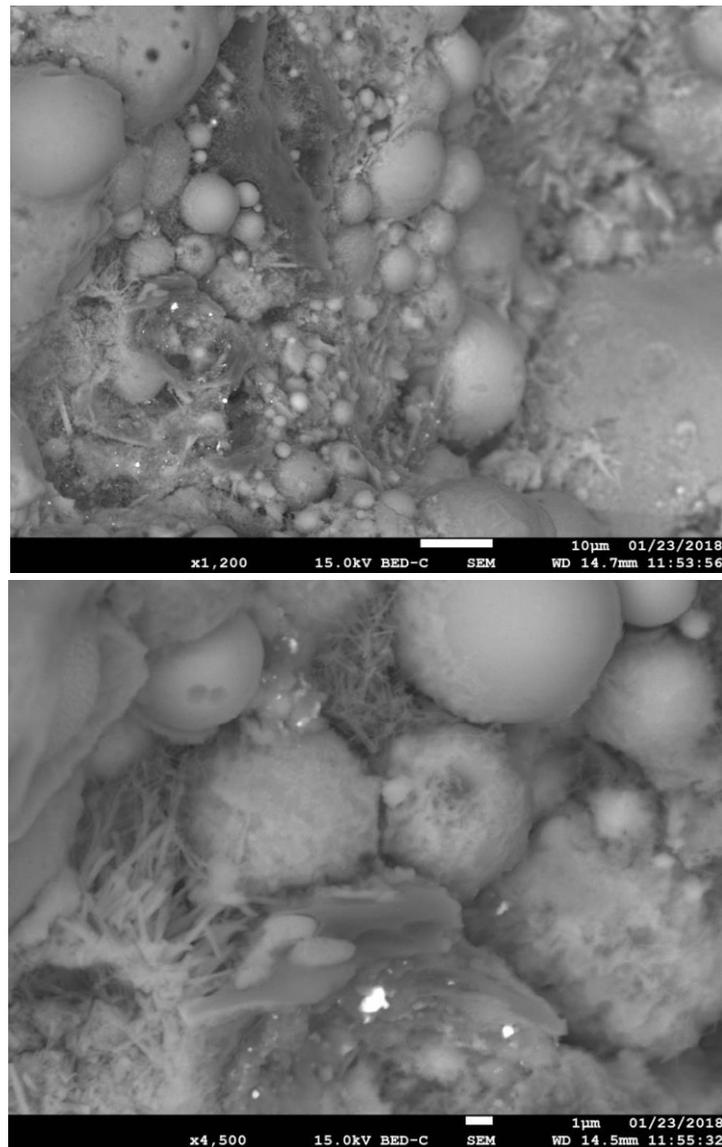


Figure II-23 : Caractérisation des granules (cendres volantes et ciment hydraté, mélange 40-30) de diamètre compris entre 0,315 et 0,630 mm, par observation au MEB en mode BSE (grossissement x1200 et x4500)

## 5.2. Détermination des surfaces spécifiques par adsorption d'azote

La Figure II-24 ci-dessous représente les surfaces spécifiques du ciment, des cendres volantes et des granules du mélange optimal 40-30 faites avec ces poudres. Les surfaces spécifiques sont mesurées avec l'approche BET ou avec l'approche BJH. Elles sont systématiquement doublées (cas (b)) pour vérifier la répétabilité des mesures.

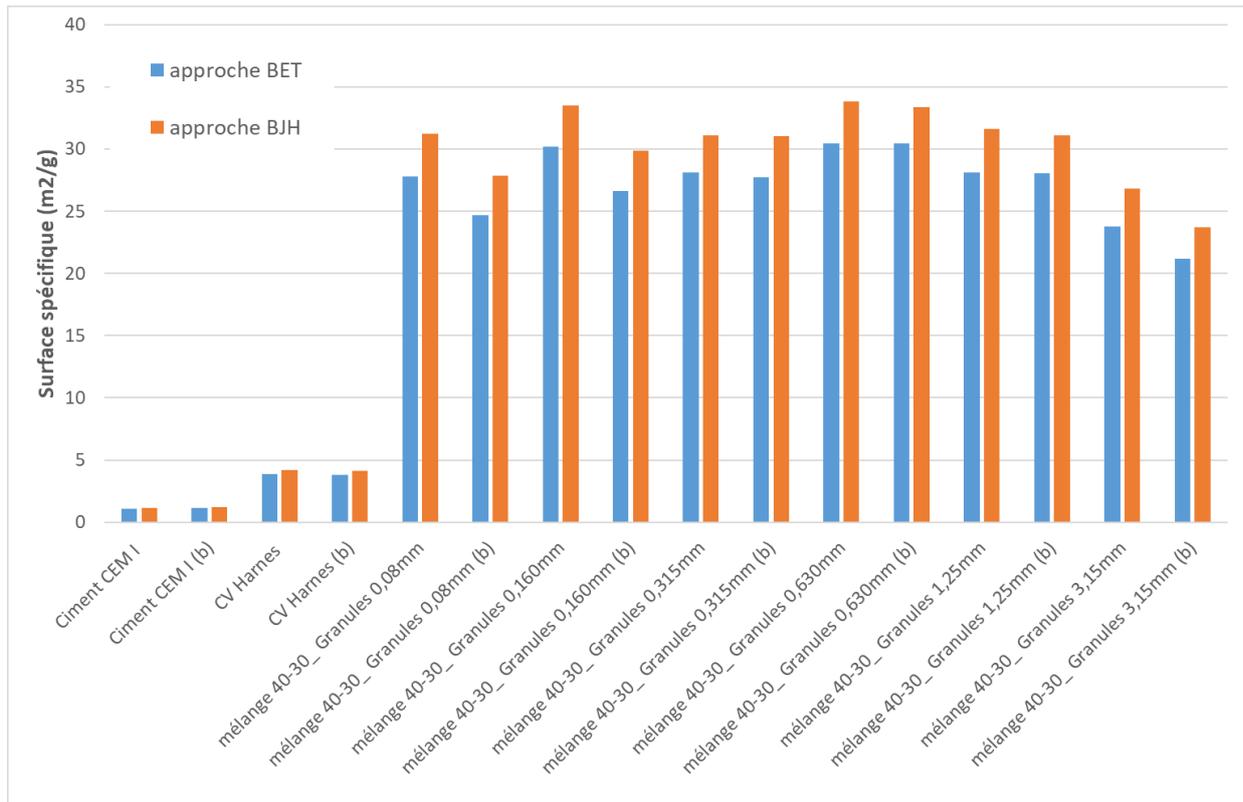


Figure II-24 : Surface spécifique des granules (en m<sup>2</sup>/g) selon les modèles BET (en bleu) et BJH (en orange), en fonction des poudres et des granules classés par classe granulométrique. L'approche BJH comptabilise la surface cumulée des pores de diamètre compris entre 1,7nm et 300 microns.

On remarque ainsi une bonne répétabilité, qui permet de conclure que les surfaces spécifiques des cendres volantes et du ciment sont environ sept fois moins importantes que celles des granules formés à partir de ces poudres. Cela signifie que la granulation permet d'augmenter la surface spécifique de la poudre. C'est plutôt une bonne chose dans notre étude, puisque cela donne potentiellement davantage de surface pour le piégeage, mais cela va très probablement augmenter la demande en eau des mortiers par rapport à ceux formulés directement avec la poudre. Par contre, la classe granulométrique des granules formés ne semble pas avoir d'impact au niveau de la surface spécifique, qui se situe à une valeur moyenne de 27,3 m<sup>2</sup>/g +/- 2,8 m<sup>2</sup>/g, sauf pour les plus gros granules (>3,15 mm).

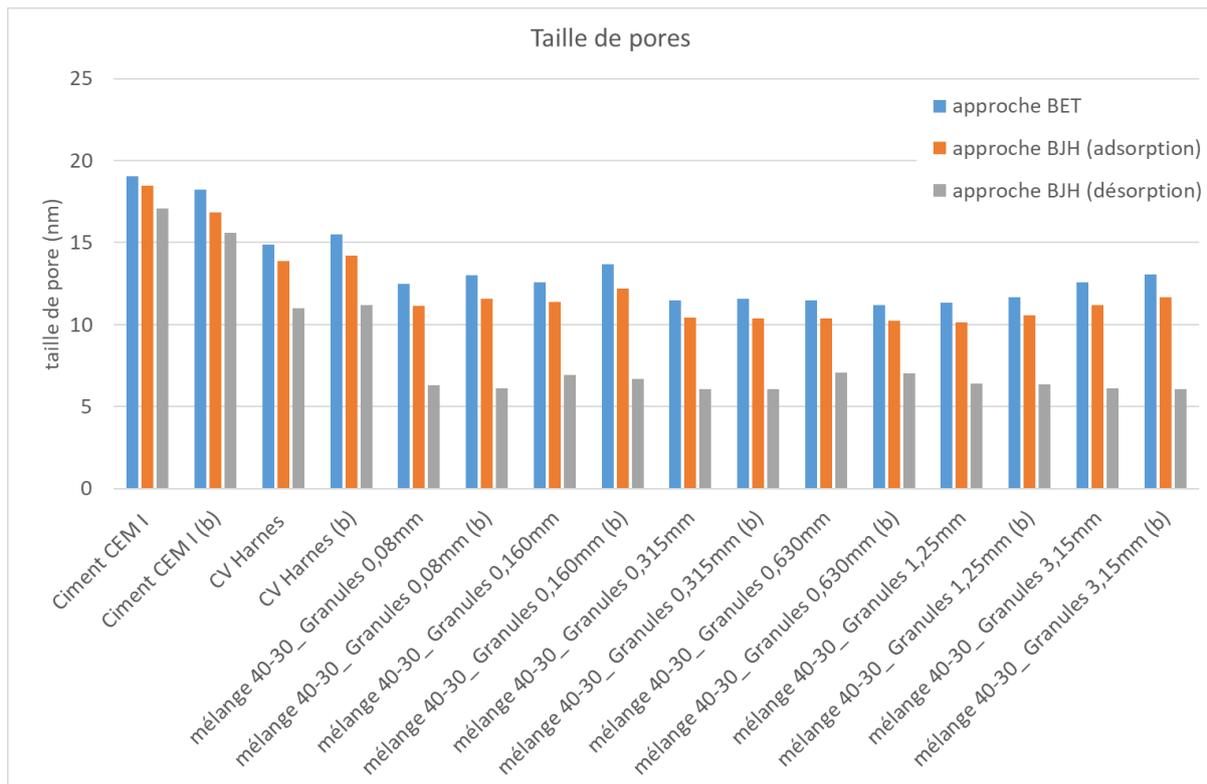


Figure II-25 : Graphique représentant la taille des pores (diamètre en Angströms) selon les modèles BET et BJH, pour les poudres et les granules selon leur classe granulaire. Les deux approches calculent le diamètre de pores comme le rapport entre 4x le volume de pores  $V$  ramené à leur aire cumulée  $A$ .

De façon complémentaire, pour chaque échantillon de poudre ou de granules, la Figure II-25 présente les diamètres de pores moyens, déduits par les approches BET et BJH. Ces diamètres moyens sont compris entre 10 et 20 nm, c'est-à-dire qu'il s'agit de mésopores. Pour les poudres, il s'agit de pores de diamètre de l'ordre de 18,3 nm +/- 0,1 par approche BET pour le CEM I (16,9 nm +/- 0,1 avec l'approche BJH en adsorption), et de 14,7 nm +/- 0,8 par approche BET pour les CV. Pour les granules, la taille moyenne des mésopores est de 12,2 nm +/- 0,8 nm à partir de la méthode BET, et de 10,9 nm +/- 0,7 nm pour la méthode BJH (à l'adsorption) ; les valeurs à la désorption sont systématiquement plus faibles et ne seront pas utilisées ici (elles correspondent à un matériau dont les pores ont déjà été sorbés par l'azote, i.e. des effets d'hystérésis, par lesquels l'azote ne se dé-sorbe pas comme il s'est sorbé, sont possibles). La granulométrie des granules observés ne semble pas avoir de réel impact sur la taille de ces pores. Leur taille est typique de la taille des pores inter-agrégats de C-A-S-H, qui se forment *via* l'hydratation du ciment, et qui agglomèrent la poudre.

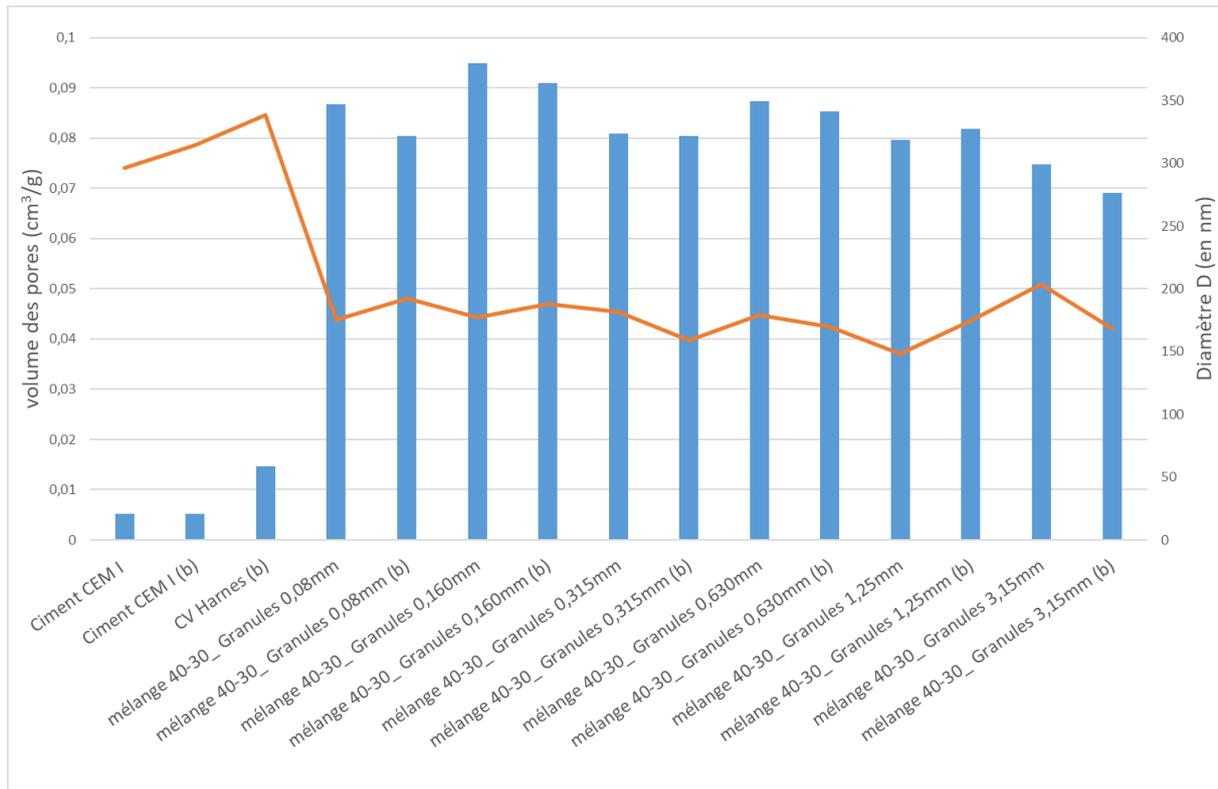


Figure II-26 : Volume des pores en  $\text{cm}^3/\text{g}$  et diamètre maximum utilisé pour le calcul du volume de pores (en nm), pour les poudres et les granules selon leur classe granulaire.

La Figure II-26 montre enfin l'évaluation du volume total des pores déduit des isothermes de sorption d'azote à la pression relative  $P/P_0$  de 98% (valeur proche du maximum de pression relative utilisé), en supposant un diamètre maximum  $D$  (représenté également). En bon accord avec les mesures de surfaces spécifiques (Figure II-24), les granules ont un volume poreux nettement plus important que celui du ciment anhydre ou des cendres volantes : les CV ont un volume poreux de l'ordre de  $0,0146 \text{ cm}^3/\text{g}$ , alors que dans les granules, le volume poreux varie entre  $0,069$  et  $0,095 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ainsi, sur le graphique de la Figure II-26, le diamètre maximum  $D$  qui caractérise le volume poreux des granules est de l'ordre de  $200 \text{ nm}$ . C'est significativement plus faible que pour les CV en poudre ( $D=338 \text{ nm}$ ) ou pour le ciment ( $D=296$  ou  $315 \text{ nm}$ ). La grande différence de diamètre  $D$  pour les CV est attribuée à la variabilité de la composition de la poudre.

## 6. Résultats de granulation à petite échelle

### 6.1. Impact du changement d'échelle avec les CV

A la petite échelle, le malaxeur dispose de deux accessoires potentiellement utiles pour la confection de granules, une pale et un fouet mélangeur (voir Figure II-6). Ils ont été testés tous les deux pour réaliser des granules de CV avec la formulation 40-30 (40 % de ciment et 30 % d'eau, exprimés en % de la masse de CV).

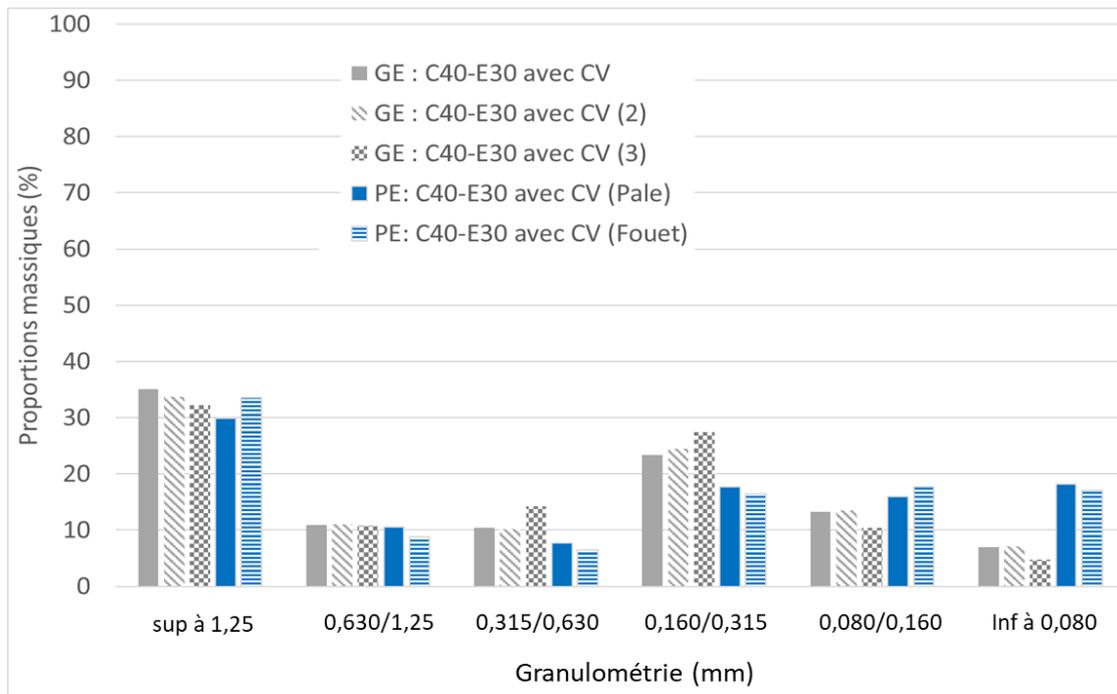


Figure II-27 : Proportions massiques de refus (%) obtenues en fonction de chaque classe granulaire pour des granules fabriqués à grande échelle (GE : en gris) ou à petite échelle (PE : bleu). Il s’agit de mélange C40-E30 (40 % de ciment et 30 % d’eau). Pour la petite échelle, deux accessoires ont été utilisés pour la granulation : Fouet ou pale.

La Figure II-27 compare les résultats pour des granules fabriqués à la grande échelle, et à la petite échelle avec le fouet, ou à la petite échelle avec la pale. Il s’agit de déterminer l’impact du changement d’échelle sur la distribution de taille des granules, en fonction de l’accessoire de mélangeage utilisé. On travaille avec une masse de poudre de 100 g, et l’ensemble des mélanges est mûri pendant 24 heures.

Les résultats montrent qu’à la petite échelle, l’accessoire utilisé (fouet ou pale) n’a pas un impact important sur les proportions de classes granulaires obtenues. La granulation à la petite échelle produit des granules globalement plus petits qu’à la grande échelle, avec des proportions plus importantes de granules plus petits que 0,160 mm. Toutefois, les proportions des classes les plus grandes (1,25/2,5 mm et 0,63/1,25 mm) restent identiques, ce qui permet de valider le protocole à plus petite échelle, au moins pour ces classes.

Pour les plus petites classes granulaires, on a davantage de poudre non agglomérée, qu’il est possible de réutiliser pour former d’autres granules lors de nouveaux mélanges. Cela rend le protocole plus long à mettre en œuvre pour les petits granules, et donc plus coûteux à l’échelle industrielle. On verra par la suite que les substitutions de grains du squelette granulaire des mortiers ont principalement concerné les classes de 1,25/2,5 et 0,63/1,25 mm, qui sont obtenues dans des proportions significatives à la petite échelle.

## 6.2. Granulation du MnO<sub>2</sub> et du piègeur

Une fois le changement d’échelle validé avec les CV, on passe à la granulation du MnO<sub>2</sub>, qui est l’analogie la plus proche du piègeur. Une étude paramétrique a été réalisée, pour évaluer

l'effet d'une augmentation de la quantité de ciment et d'eau, et du choix de l'outil de malaxage. Les résultats obtenus sur le  $MnO_2$  ont servi pour fabriquer des granules de piègeur, qui sont également représentés ici, pour le mélange optimal seulement.

### 6.2.1. Etude paramétrique de granulation du $MnO_2$

Dans cette partie seulement, du fait que le  $MnO_2$  n'a pas de propriétés pouzzolaniques comme les cendres volantes, on a également étudié la fabrication de granules avec des pourcentages de ciment au-delà de 40 %, c'est-à-dire avec des valeurs jusqu'à 90 % de la masse de poudre. En parallèle, la quantité d'eau (par rapport à la masse de  $MnO_2$ ) est augmentée pour favoriser la formation de granules de taille similaire à ceux obtenus avec les CV (par analyse visuelle). On limite toutefois l'augmentation de la quantité d'eau afin de ne pas dépasser l'état capillaire. On travaille avec une masse de poudre de 100 g et l'ensemble des mélanges est mûri pendant 24 heures. Sauf mention contraire, le tamisage à la colonne est fait pendant 16 minutes à une intensité de 66 vibrations/min.

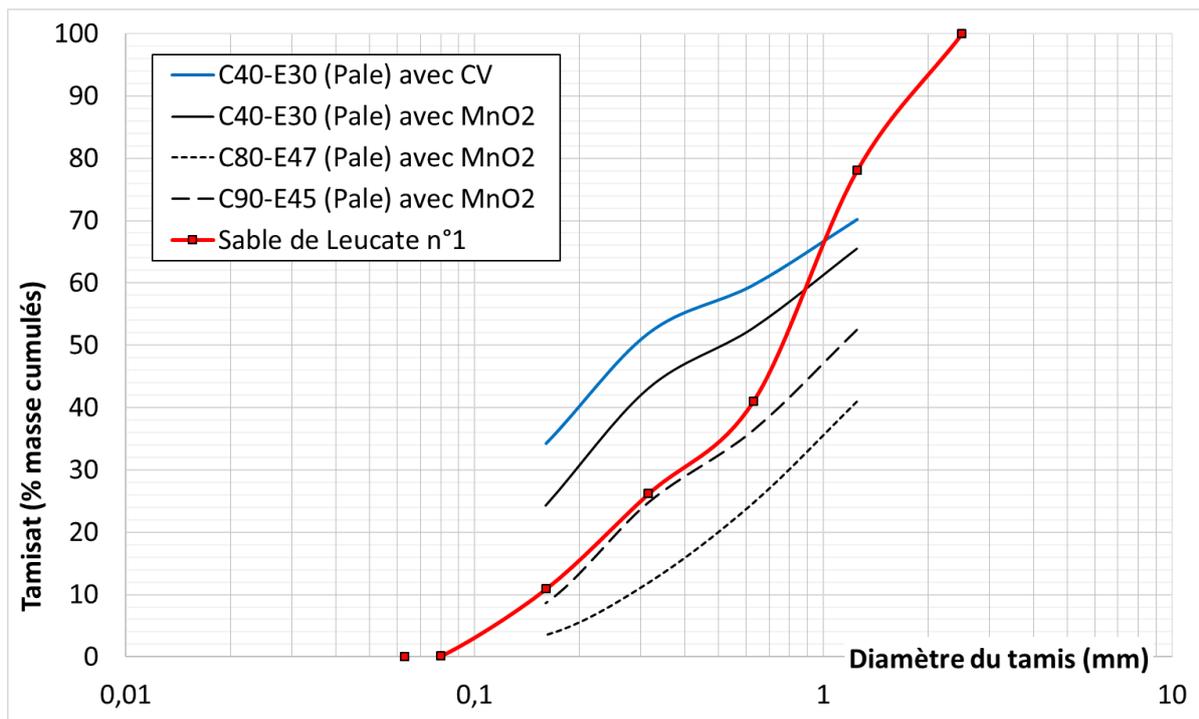


Figure II-28 : Courbes granulométriques des mélanges contenant 40% à 90% de ciment (C40, C80 et C90) et une quantité d'eau variant de 30 à 47% par rapport à la masse de CV ou  $MnO_2$  (E30 représente l'échantillon comportant 30% d'eau).

Les courbes granulométriques de la Figure II-28 représentent les mélanges contenant 40 % à 90 % de ciment (C40, C80 et C90) et une quantité d'eau variant de 30 à 47 % par rapport à la masse de  $MnO_2$ . La courbe obtenue avec les CV à la petite échelle, à la pale mélangeuse, et celle du sable siliceux de référence, sont également tracées à titre comparatif.

On constate que plus la quantité de ciment (et d'eau) est importante dans le mélange, plus on crée de gros granules, comme le montre le décalage des courbes granulométriques des

mélanges C80-E47 et C90-E45 vers la droite. L'augmentation de la quantité de ciment ne permet donc pas d'obtenir des granules plus proches de la gamme de distribution granulométrique du sable normalisé, par rapport au mélange 40-30, tout particulièrement pour les granules de plus d'1 mm de diamètre.

L'impact de l'outil mélangeur et de la nature de la poudre utilisée pour la granulation à la petite échelle est présentée à la Figure II-29. En effet, celle-ci compare les granules fabriqués à base de CV ou de  $MnO_2$ , avec le fouet ou avec la pale. L'effet de l'outil de mélangeage utilisé apparaît limité quelle que soit la classe granulométrique considérée.

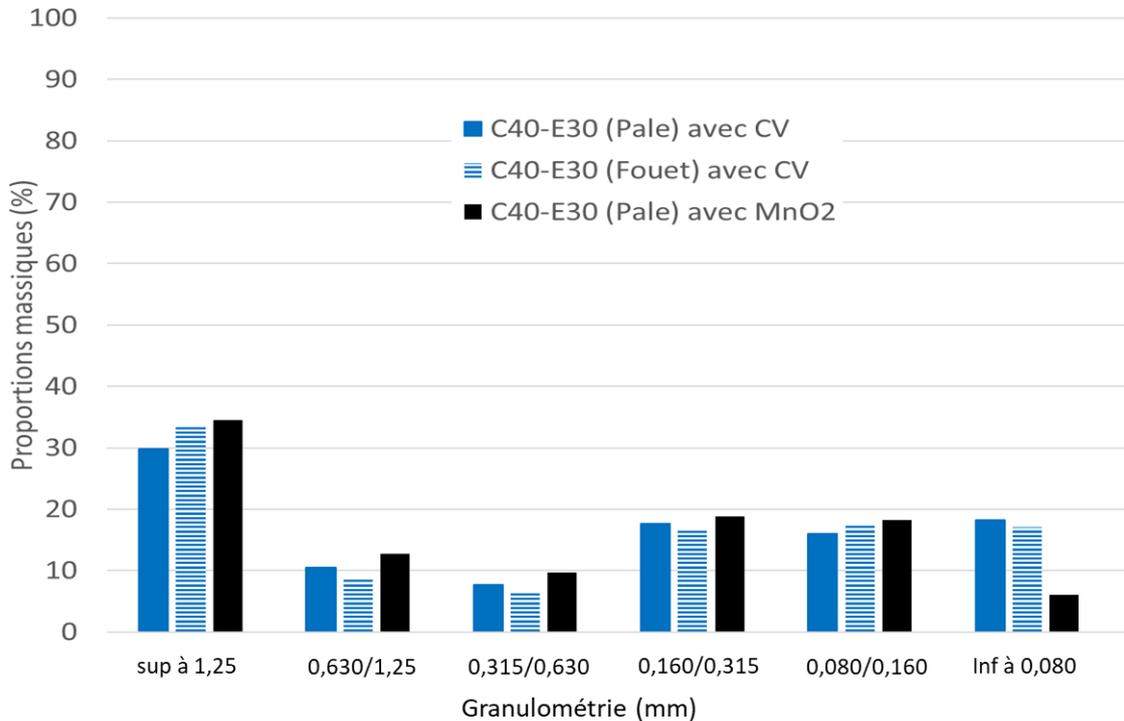


Figure II-29 : Proportions massiques de refus (%) obtenues en fonction de chaque classe granulaire pour des granules fabriqués à petite échelle soit avec des CV ou  $MnO_2$ . Il s'agit de mélange C40-E30 (40 % de ciment et 30 % d'eau). Deux accessoires ont été utilisés pour la granulation : Fouet ou pale.

On note également que la granulation avec le  $MnO_2$  produit une plus grande proportion de granules des plus grosses classes (principalement sup. à 1,25 mm, 0,63/1,25 mm et 0,315/0,630 mm) qu'avec les CV.

La résistance des granules de  $MnO_2$  a été évaluée. Pour cela, des granules ont subi 4 cycles de tamisage de 4 minutes (à 66 oscillations/min) au lieu d'un seul cycle de 16 minutes (Figure II-30). Deux mélanges distincts ont été étudiés, l'un avec la pale (Figure II-30 haut) et l'autre avec le fouet (Figure II-30 bas). On constate que les courbes sont légèrement impactées par les cycles de tamisage, avec une variation entre 6 à 8 % de tamisat entre le 1<sup>er</sup> et le 4<sup>e</sup> cycle. Pour la suite, on considère que les mélanges sont faits de granules suffisamment résistants pour la confection de mortiers.

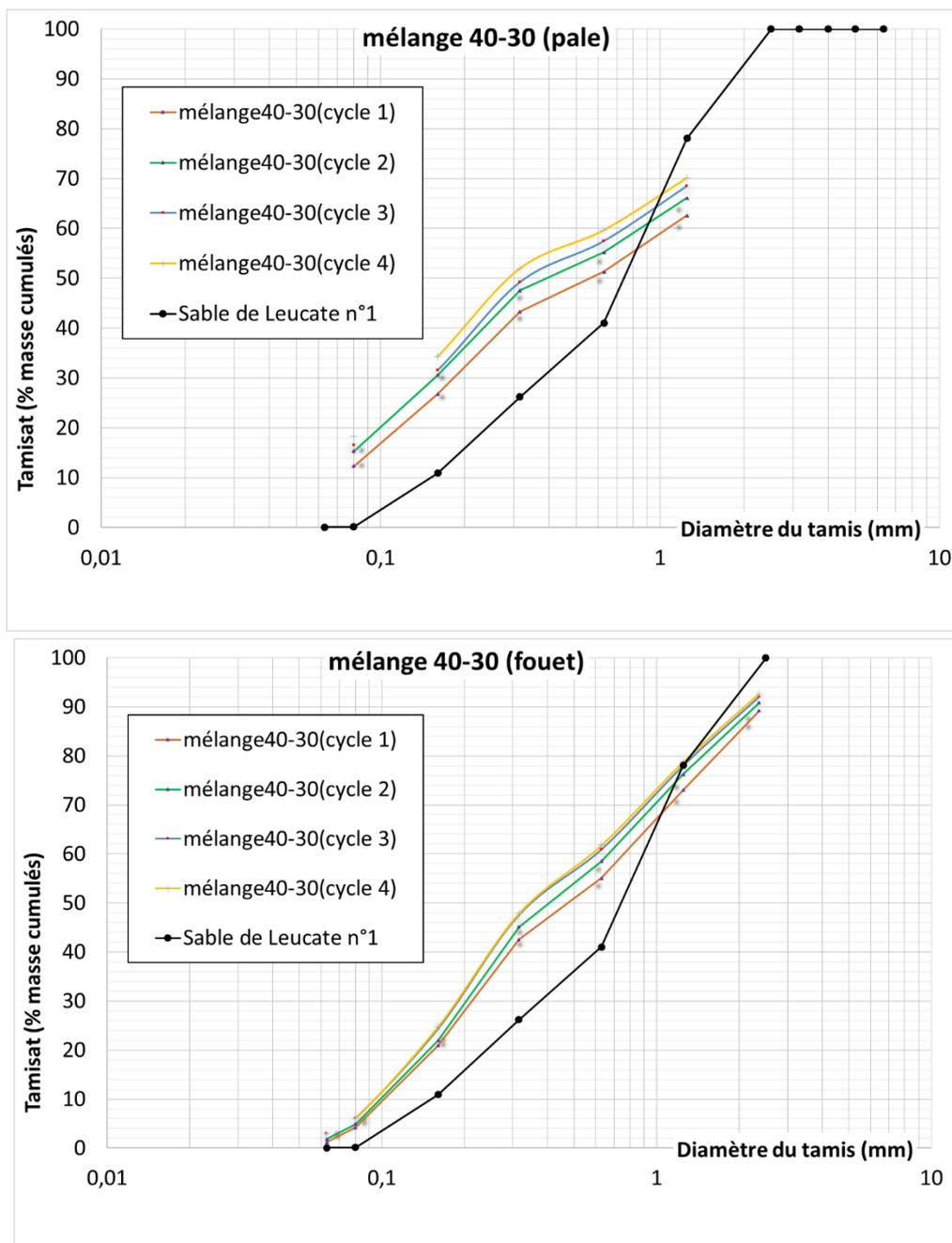


Figure II-30 : Courbes granulométriques de deux mélanges distincts de granules de  $MnO_2$  faits avec 40 % de ciment et 30 % d'eau à petite échelle avec la pale (en haut) et le fouet (en bas)

### 6.2.2. Caractérisation des granules de $MnO_2$

Les surfaces spécifiques des granules de  $MnO_2$  ont été mesurées par adsorption d'azote et déduites avec l'approche BET.

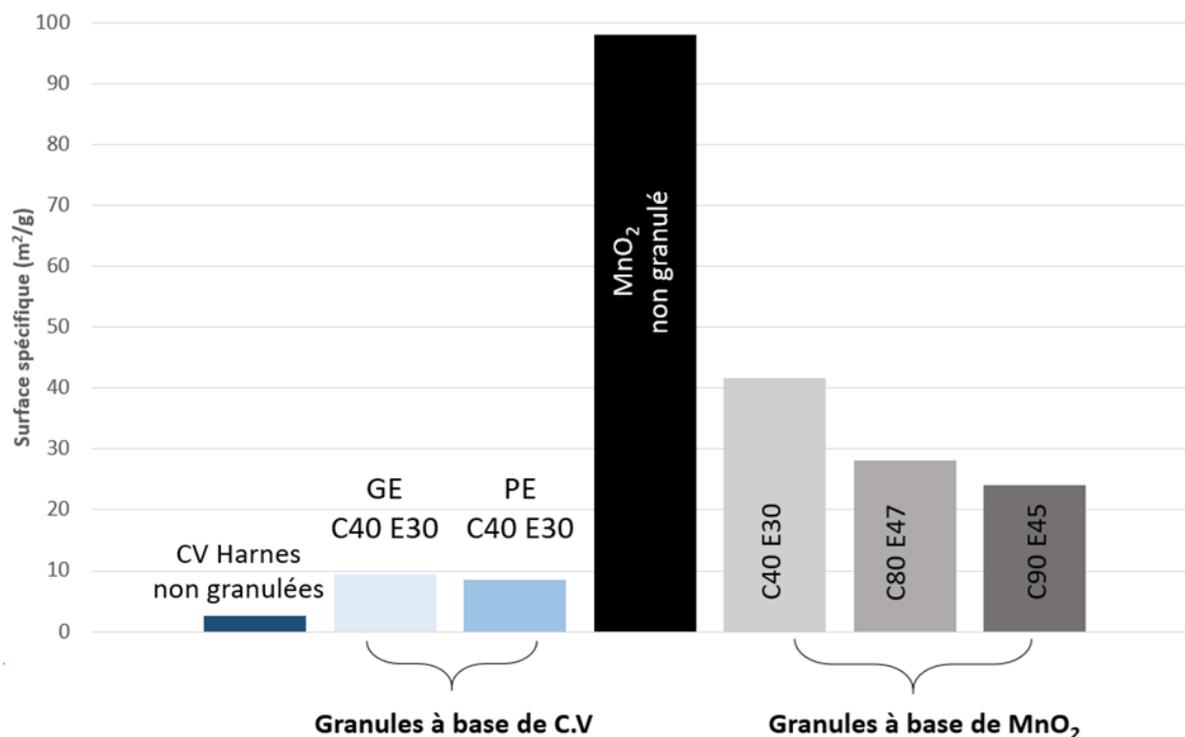


Figure II-31 : Surface spécifique mesurée par adsorption d'azote pour les granules ( $1,25 \text{ mm} > d > 0,630 \text{ mm}$ ) et les poudres (CV et  $\text{MnO}_2$ ) en  $\text{m}^2/\text{g}$  selon le modèle BET. GE = Grande Echelle et PE = Petite Echelle

La figure II-31 ci-dessus représente les surfaces spécifiques des granules de diamètre compris entre 1,25 mm et 0,630 mm, comparées aux CV et au  $\text{MnO}_2$ . La figure II-32 représente la même chose que la Figure II-31 mais pour des granules ayant un diamètre compris entre 0,630 mm et 0,315 mm. Ainsi, avec les cendres volantes, on constate que la granulation augmente la surface spécifique, alors qu'avec le  $\text{MnO}_2$  c'est l'inverse. Dans le cas des CV, c'est la formation d'hydrates (C-S-H/C-A-S-H) qui génère probablement des surfaces spécifiques supplémentaires, alors que pour le  $\text{MnO}_2$ , les hydrates sont soupçonnés de boucher partiellement les pores présents en bien plus grande quantité. Pour les granules de  $\text{MnO}_2$ , l'ajout de fortes quantités de ciment (80 ou 90 %) diminue davantage la surface spécifique qu'avec 40 % de ciment, ce qui est moins favorable au piégeage en surface : on ne conservera donc pas ces mélanges pour la suite. Par ailleurs, les valeurs de surface spécifique des granules pour les deux classes granulaires sont très proches.

Pour la suite, on conservera donc le mélange 40-30 pour le  $\text{MnO}_2$  et pour le piègeur (fait à 87 % de  $\text{MnO}_2$ ).

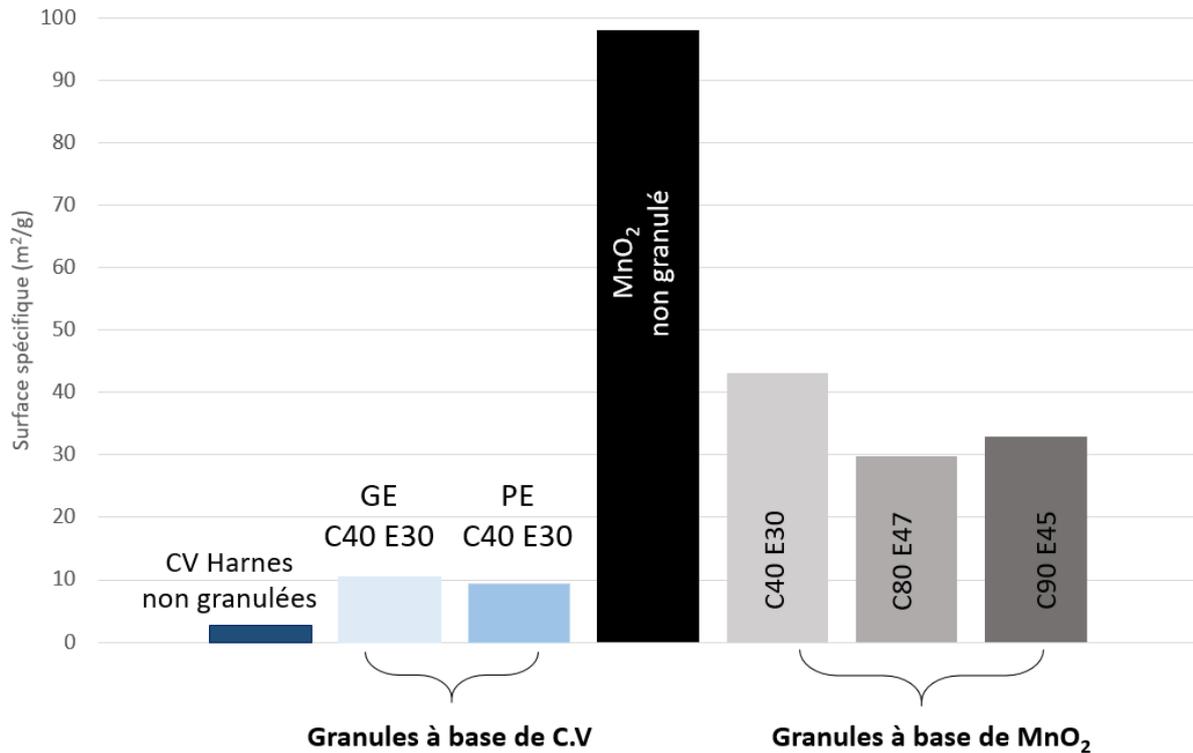


Figure II-32 : Surface spécifique mesurée par adsorption d'azote, pour les granules ( $0,630 \text{ mm} > d > 0,315 \text{ mm}$ ) et les poudres (CV et  $\text{MnO}_2$ ) en  $\text{m}^2/\text{g}$  selon le modèle BET. GE = Grande Echelle et PE = Petite Echelle

### 6.2.3. Granulation du piègeur $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

Des granules à base de piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  ont été produits en plus petite quantité afin d'en limiter le coût. Nous avons eu besoin d'environ 10 g de granules à base de piègeur avec un diamètre compris entre 1,25 mm et 0,630 mm. Cette classe granulométrique peut être obtenue avec une proportion de 35% de la masse mise en œuvre pour le mélange 40-30 réalisé avec le  $\text{MnO}_2$  (Figure II-28). En supposant que le protocole de granulation génère la même proportion de ces granules, que l'on utilise le  $\text{MnO}_2$  ou le piègeur, nous avons mis en œuvre une masse de poudre de 20 g (cela donne 11,9 g de granules de la taille requise avec le  $\text{MnO}_2$ ). Après granulation, le mélange de granules est mûri pendant 24 heures avant tamisage. Pour cette étape, seul le tamis 1,25/2,5 mm a été utilisé.

Les courbes granulométriques de la Figure II-33 représentent les mélanges contenant 40 % de ciment et 30 % d'eau par rapport à la masse de  $\text{MnO}_2$  ou de CV, comparés aux granules de piègeur. On constate que le protocole a bien fonctionné, puisqu'on obtient une proportion de granules de la taille désirée qui est similaire aux courbes du mélange à base de  $\text{MnO}_2$ , et qui est également proche de la courbe granulométrique du sable normalisé.

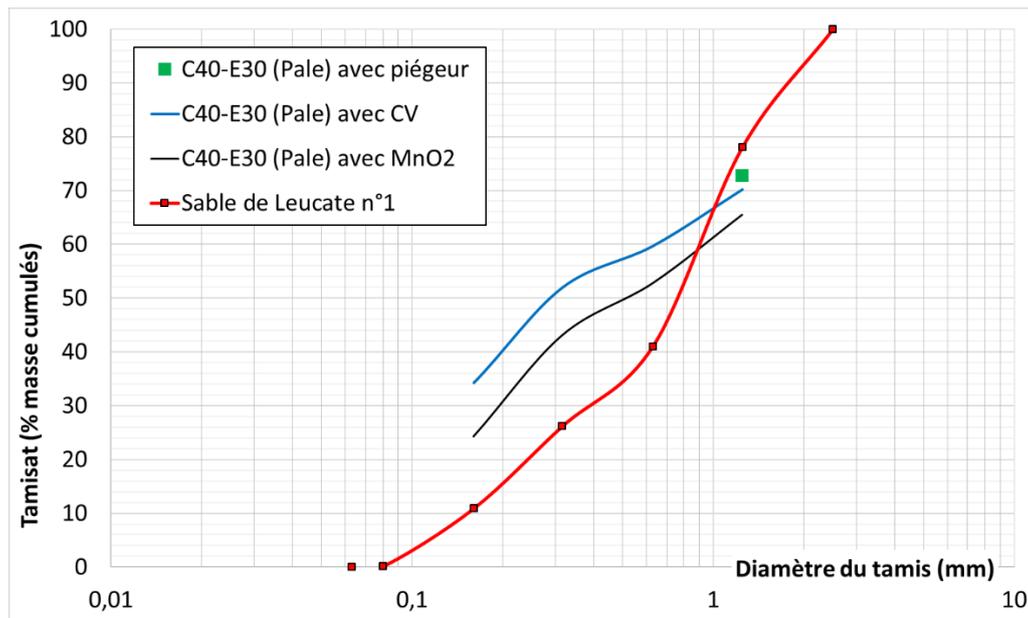


Figure II-33 : Courbes granulométriques des mélanges contenant 40 % de ciment (C40) et 30 % d'eau par rapport à la masse de CV, MnO<sub>2</sub> ou de piègeur.

## 7. Conclusion sur l'étude de granulation

Avec le protocole de granulation mis en place sur le malaxeur de laboratoire (dit « grande échelle », avec un bol de 5 L et 700 g de poudre) avec les cendres volantes de Harnes, utilisées comme analogues du MnO<sub>2</sub> et du piègeur, nous avons obtenu une granulation satisfaisante pour le mélange 40 % de ciment – 30 % d'eau (% par rapport à la masse de CV). Les granules résistent à un tamisage à la colonne extensif, de 16 minutes à 66 oscillations/min.

Un second dispositif à plus petite échelle (bol de 3,3 L et 100 g de matière), reproduisant le mouvement du mélangeur-malaxeur permet de réaliser des granules de taille minimale 1,25 mm et 0,63 mm dans les mêmes proportions qu'à la grande échelle, pour les CV au moins. Pour le MnO<sub>2</sub>, la proportion de granules de 1,25/2,5 mm et 0,63/1,25 mm représente de plus grandes proportions qu'à la grande échelle. Cela permet de limiter les coûts en contrôlant les quantités fabriquées. Le protocole de granulation est également validé à petite échelle pour fabriquer des granules à base de MnO<sub>2</sub> ou de piègeur pour nos mortiers de piégeage.

Par ailleurs, les caractérisations physiques montrent que les granules réalisés comportent bien du ciment Portland hydraté qui assure leur résistance au tamisage à la colonne. Elles sont également significativement rugueuses, comme en atteste leur surface spécifique plus élevée que les poudres de départ. Elles ont aussi un volume poreux significativement plus élevé que celui des poudres. Ces propriétés des granules vont à la fois augmenter la demande en eau lors de leur incorporation dans les mortiers, mais aussi apporter de la porosité supplémentaire, qui peut être très bénéfique à l'efficacité du piégeage de l'hydrogène et du tritium par les mortiers que nous allons développer. La formulation de ces mortiers est l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 3 : Formulation de mortiers de piégeage au ciment Portland

Ce chapitre est organisé de façon à présenter tout d'abord la démarche générale de formulation, puis les matériaux permettant la réalisation de mortiers, et les méthodes de mise en œuvre et de caractérisation utilisées. Les résultats sont présentés en deux temps : le premier avec une étude paramétrique préliminaire, et le second avec la formulation proprement dite.

L'ensemble de l'étude de formulation s'appuie sur une déstabilisation *limitée* du squelette granulaire d'un mortier de référence, par rapport à l'optimum de compacité. Après avoir formulé les mortiers pour atteindre une ouvrabilité et des performances mécaniques minimales à 7 jours, les propriétés de base (temps de prise, ressuage, retrait et homogénéité de la microstructure) sont présentées en fin de chapitre.

La caractérisation du réseau poreux et des propriétés de transport de gaz feront l'objet d'une étude détaillée, mais seulement pour les formulations les plus prometteuses : cette étude sera présentée au chapitre 4. Enfin l'efficacité du piégeage sera étudiée au Chapitre 5.

### 1. Démarche générale de formulation

Il s'agit de formuler un mortier (pâte de ciment + squelette granulaire) qui intègre un piègeur (ou *getter*) à hydrogène de type  $MnO_2/Ag_2O$ , sous forme de poudre et/ou de granules, tout en permettant le transfert de gaz (pour le piégeage). Les granules de piègeur sous la forme de particules très poreuses et relativement solides permettront d'augmenter la porosité, et faciliteront donc la diffusion du gaz dans le matériau.

Le piègeur sera efficace pour piéger le gaz tritié que si (1) : une porosité connectée (percolante) au gaz existe et (2) un volume suffisant. Il est donc impératif de disposer d'une porosité exempte d'eau suffisante, c'est-à-dire de présenter une porosité du mortier désaturée de son eau, au moins partiellement. La démarche générale suivie pour atteindre cet objectif est décrite comme suit.

L'étude de nos mortiers formulés s'est faite en les **comparant avec des références : mortiers et pâte** (Figure III-1).

La pâte de référence est celle du brevet CEA [Lambertin et al. 2010]. Elle a été fabriquée pour déterminer son ouvrabilité, ses performances mécaniques, sa porosité accessible au gaz et ses propriétés de transport de gaz (ces deux dernières propriétés ne seront exploitées qu'au chapitre 4). Les caractéristiques de la pâte du brevet CEA [Lambertin et al. 2010] serviront à la comparaison avec les mortiers formulés : il s'agira de valeurs à atteindre, pour celles qui conviennent pour l'application visée.

Le mortier pris comme référence pour le travail de formulation est celui décrit par la norme européenne EN 196-1, qui permet d'évaluer la résistance des ciments. Il a été retenu parce que ses propriétés sont connues dans la littérature, en particulier pour les performances poro-mécaniques et de transport de fluide [Benachour et al. 2008] [Chen et al. 2009a] [Chen et al.

**2009b] [Chen et al. 2010] [Chen et al. 2013].** Ce mortier doit être additionné de piégeur en poudre ou en granules, qui vont générer une augmentation de la demande en eau, et agir comme un *filler* (pour la poudre).

La demande en eau plus importante et l'effet filler sont compensés de deux manières : d'une part, en modifiant la quantité d'eau utilisée (et donc la porosité remplie d'eau) sans perdre en étalement, par l'utilisation d'adjuvant, et d'autre part, en modifiant le squelette granulaire. Dans tout mortier ou béton bien formulé, le concepteur a recherché la compacité optimale, pour maximiser la résistance mécanique, et minimiser la perméabilité des fluides [Torrenti et al. 2014]. Le but ici est de justement déstabiliser et diminuer cette compacité, pour augmenter le volume du réseau poreux accessible au gaz. Les vides seront comblés par l'ajout du piégeur en poudre (effet *filler*), ce qui devrait permettre également de conserver de bonnes performances mécaniques [Benachour et al. 2008].

En combinaison avec les modifications du squelette granulaire, nous avons choisi d'étudier deux ciments Portland : l'un est un Portland pur CEM I, et l'autre est un Portland composé CEM V, qui présente des réactions pouzzolaniques consommatrices d'eau et de Portlandite, en supplément des réactions chimiques usuelles du clinker.

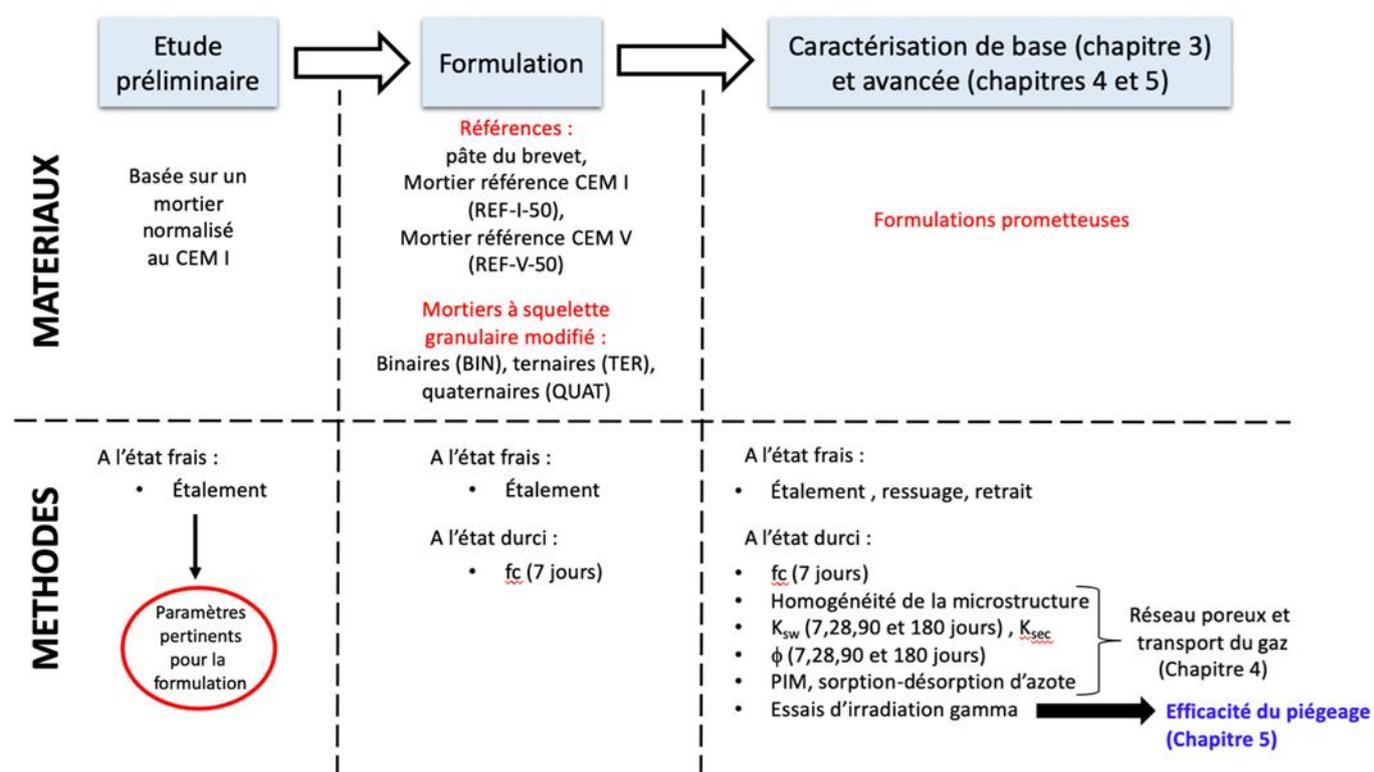


Figure III-1 : Démarche générale de formulation et de caractérisation des mortiers de piégeage

Plus concrètement, les spécifications industrielles pour la formulation correspondent à un cahier des charges résumé à la Figure III-2 :

- Selon les calculs réalisés par le CEA, le mortier doit contenir 10% de piégeur par rapport à sa masse totale. Une telle proportion correspond à un large excès de piégeur par rapport à la quantité de tritium qui serait à piéger dans un colis de déchets cimentés [Galliez 2012].
- Le mortier doit avoir un diamètre d'étalement  $\geq 20$  cm mesuré au cône ASTM (ou  $\geq 25$  cm mesuré au mini-cône d'Abrams).
- La résistance à la compression  $f_c$  doit être d'au moins 20 MPa après une cure endogène pendant 7 jours.
- Le mortier doit avoir des performances de piégeage d' $H_2/T_2$  équivalentes à celles des matériaux du brevet CEA [Lambertin et al. 2010]. Il doit ainsi être capable de laisser transiter le gaz au travers de son réseau poreux, pour permettre le piégeage, et ne pas disposer d'un réseau poreux uniquement rempli d'eau.

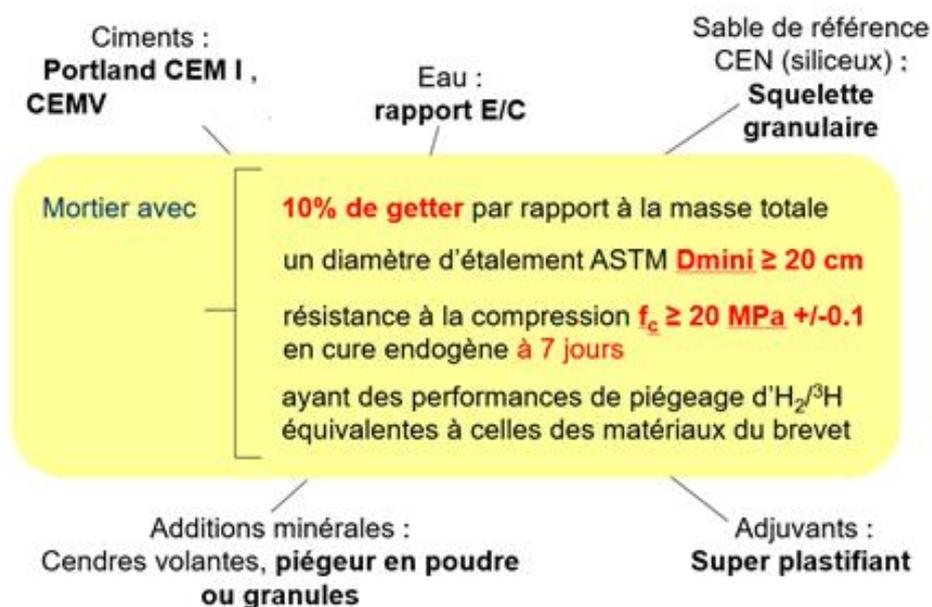


Figure III-2 : Cahier des charges et paramètres de formulation pour les mortiers de piégeage

La Figure III-2 répertorie les paramètres de formulation que l'on peut piloter pour remplir ces conditions : la nature du ciment et sa proportion, le rapport E/C, l'utilisation d'adjuvants (super-plastifiant), et l'ajout du piégeur (ou de son analogue  $MnO_2$ ) sous forme de poudre ou de granules, dont l'effet *filler* peut être compensé par la déstabilisation de la composition du squelette granulaire.

Dans ce qui suit, on étudiera l'influence de la nature et de la proportion du ciment Portland (pur ou composé), de l'utilisation d'un piégeur en poudre ou en granules, du rapport massique eau/ciment (E/C), de l'utilisation d'adjuvants (essentiellement super plastifiants), et de la composition du squelette granulaire du sable. Du fait du nombre important de paramètres une première étude préliminaire a été réalisée pour déterminer ceux qui sont prépondérants sur l'ouvrabilité du matériau. L'étude de formulation proprement dite qui se focalisera sur la déstabilisation du squelette granulaire et sur la variation du rapport (E/C), et de leur effet sur l'ouvrabilité et les performances mécaniques. Les formulations les plus prometteuses seront

alors caractérisées pour un ensemble de propriétés : temps de prise, ressuage, ségrégation, retrait et homogénéité de la microstructure.

De même, les propriétés plus avancées liées au transport de gaz (i.e. les paramètres décrivant le réseau poreux, la perméabilité au gaz) ne seront étudiées que sur les formulations les plus prometteuses (Chapitre 4) ainsi que la compréhension des interactions piègeur/matrice cimentaire, leur durabilité. Et l'efficacité du piégeage est évaluée pour ces mêmes mortiers au Chapitre 5. Au cas où les propriétés obtenues ne conviendraient pas vis-à-vis de l'application visée, une re-conception des mortiers sera effectuée.

## 2. Matériaux

Les poudres nécessaires à l'étude de formulation (ciments CEM I, CEM V, cendres volantes CV, MnO<sub>2</sub>) ont été décrites au chapitre précédent, dans le contexte de la granulation. Sauf mention contraire, l'ensemble de l'étude de formulation est fait avec du MnO<sub>2</sub> comme analogue du piègeur. En complément, le squelette granulaire est obtenu au moyen de sables, qui sont décrits ici. On présente également les adjuvants mis en œuvre, la formulation et la mise en œuvre du mortier de référence.

### 2.1. Sables

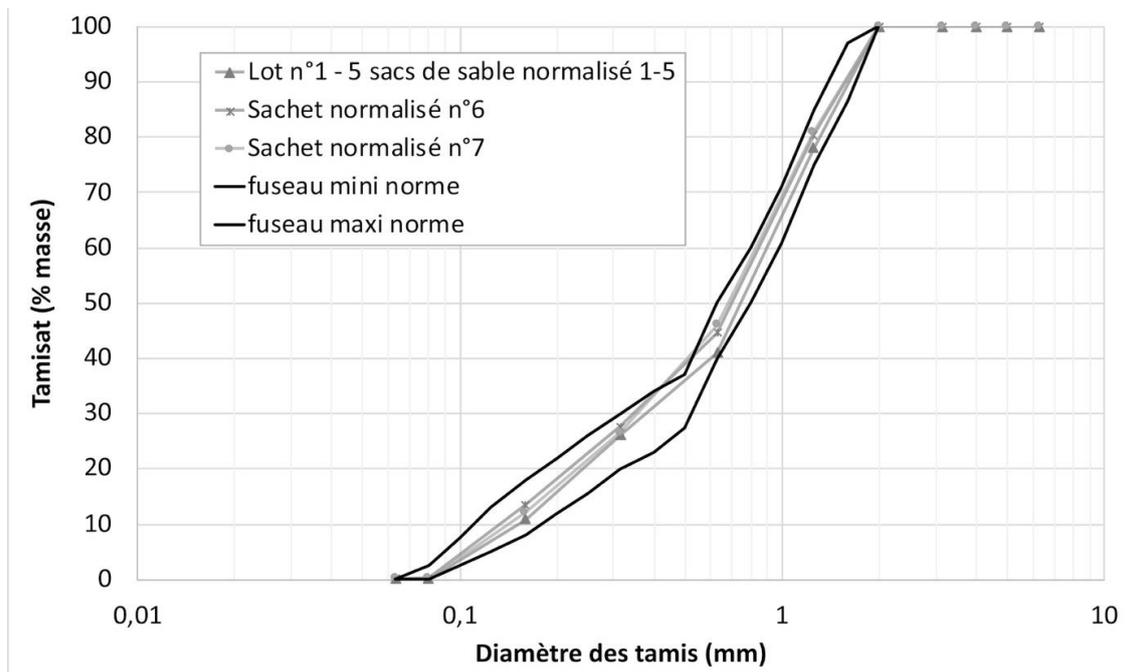


Figure III-3 : Spectre granulométrique de différents échantillons de sable de Leucate (SNL), d'au moins 1350g +/-5g chacun (masse d'un sachet normalisé)

Nous utilisons principalement du sable de Leucate (Aude, France), fourni par SNL (Société Nouvelle du Littoral, France), certifié conforme à la norme européenne EN 196-1 (sable normalisé ISO). C'est un sable naturel siliceux, notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, et ses grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Sa courbe granulométrique est garantie selon la norme comme étant comprise entre deux fuseaux

normalisés. Elle a été mesurée en moyenne, sur plus de 6 kg de sable, comme suit (voir Figure III-3). Le sable est caractérisé par tamisage à la colonne avec un  $d_{10} = 0,15$  mm,  $d_{50} = 0,63$  mm et  $d_{90} = 1,25$  mm.

Ses principales classes granulométriques (Figure III-4) sont 0,63/1,25 mm (c'est la classe la plus importante en proportion massique, à 36 % en masse +/- 1), 1,25/2,50 mm (deuxième en proportion massique, à 20 % en masse +/- 1), 0,315/0,63 mm (troisième en proportion massique, à 17 % en masse +/- 2), 0,160/0,315 mm (quatrième en proportion massique, à 14 % en masse +/- 1), et 0,08/0,16 mm (cinquième en proportion massique, à 13 % +/- 1). Les grains de sable compris entre 0,063 et 0,08 mm sont négligés car ils représentent moins de 1 % en masse.

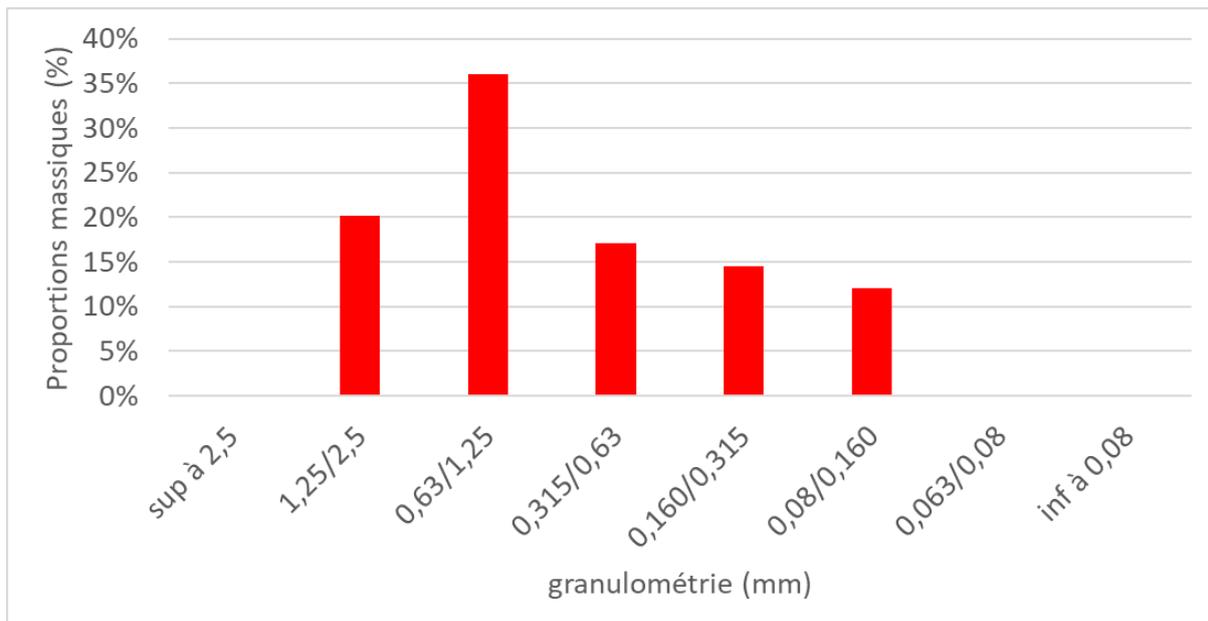


Figure III-4 : Distribution granulométrique du sable siliceux de Leucate

Dans l'étude préliminaire, nous avons également utilisé du sable siliceux de Mios (fournisseur Sibelco, Gironde, France), afin de déterminer l'influence des caractéristiques du sable sur l'ouvrabilité de nos mortiers. Il possède un  $d_{50}$  de l'ordre de  $500 \mu\text{m}$  (au lieu de  $630 \mu\text{m}$  pour le sable de Leucate), et une distribution granulaire plus étroite que celle du sable de Leucate, voir Figure III-5a. Leur module de finesse (déterminé selon la norme NFP 18-540) est proche : il vaut 2,4 pour le sable de Leucate et 2,2 pour le sable de Mios. Le coefficient d'uniformité de Hazen  $C_u = (d_{60}/d_{10})$  mesure l'irrégularité de la distribution de taille des particules : si  $C_u < 3$ , on parle de granulométrie uniforme ou serrée (et variée ou étalée sinon). Il vaut 5,6 pour le sable de Leucate et 1,7 pour le sable Mios, ce qui atteste de l'étroitesse de la distribution granulométrique de ce dernier. On trouve des éléments grossiers (tamis de 1,25 mm) ou des éléments fins (tamis inférieurs à 0,160 mm) quasi-inexistants dans le sable de Mios, contrairement au sable normalisé (voir Figure III-5b).

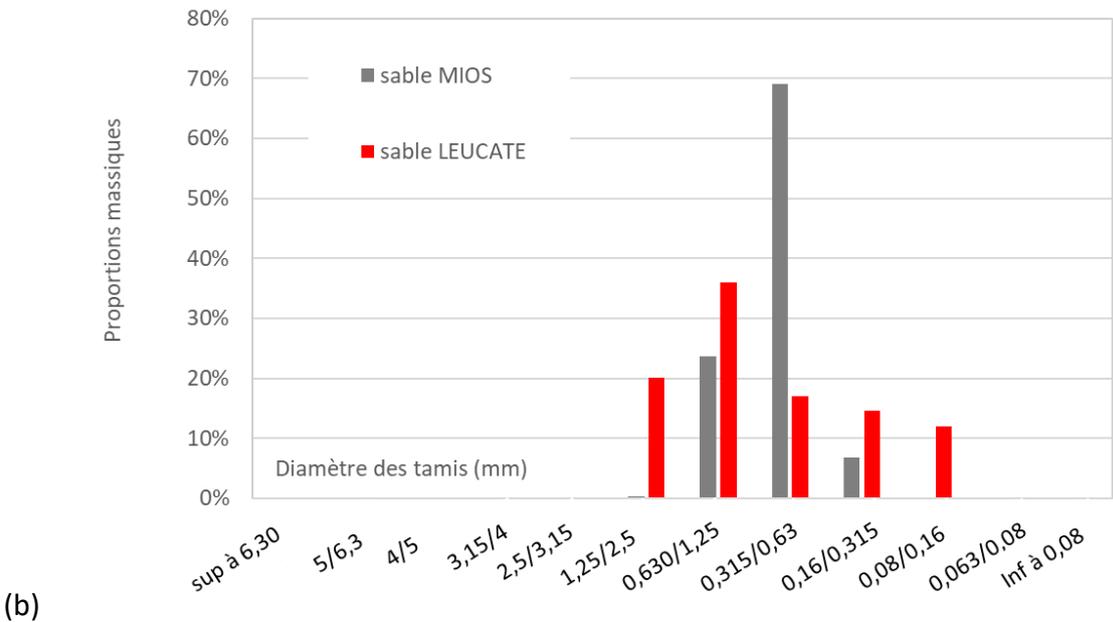
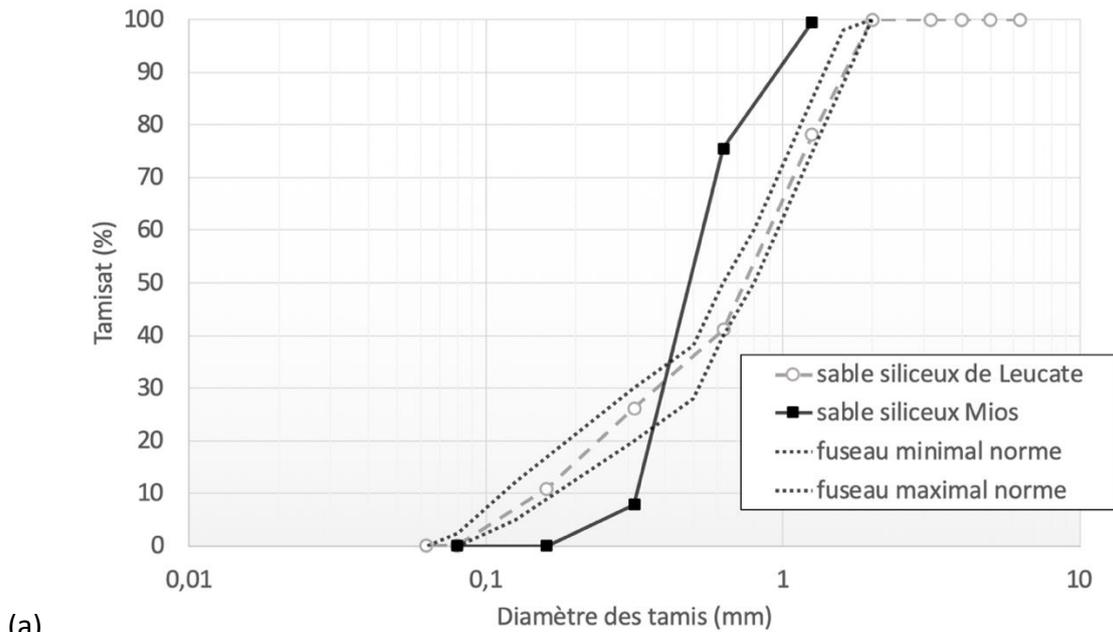


Figure III-5 : (a) Spectres granulométriques cumulés et (b) Distributions granulométriques des sables : Mios (Sibelco) et Leucate.

## 2.2. Super-plastifiant

Le mortier est fluidifié avec le super-plastifiant MasterGlénium27 (BASF France). Le MasterGlenium 27 (MG27) est un adjuvant non chloré à base d'éther polycarboxylique modifié qui est compatible avec les rayonnements ionisants émis par les déchets [Kotatkova et al. 2018].

## 2.3. Mortier de référence

Ce mortier de référence est normalisé, et est décrit dans la norme EN196-1. Sa formulation est rappelée ci-dessous :

- C = 450 g ± 2 g de ciment anhydre
- S = 1 350 g ± 5 g de sable siliceux de courbe granulométrique telle que sur la Figure III-3,
- E = 225 g ± 1 g d'eau, correspondant à un rapport massique eau/ciment (E/C) de 0,5. Si le rapport (E/C) est modifié sans changer la quantité de ciment, la masse d'eau E mise en œuvre change également.

Dans ce qui suit, la seule modification par rapport à la norme est l'ajout de super-plastifiant (nommé SP) avec une teneur massique optimisée de 2% (calculée à partir de ciment anhydre (optimum déterminé dans l'étude préliminaire).

### 3. Méthodes

Cette partie décrit la façon dont la compacité des mélanges granulaires (squelettes granulaires) est évaluée, suite aux modifications effectuées lors de la formulation. Nous présentons ensuite la mise en œuvre et la conservation des mortiers. Les méthodes proposées permettent de vérifier si les mortiers (ou pâtes) fabriqués respectent les éléments de base du cahier des charges initial, en termes d'ouvrabilité, de ressuage et de ségrégation, de temps de prise, de performances mécaniques à 7 jours et de retrait (jusqu'à 300 jours).

#### 3.1. Mesure de la compacité des squelettes granulaires

Pour mesurer la compacité expérimentale, réelle, des mélanges granulaires étudiés, on place un échantillon de granulats préalablement homogénéisés dans un récipient cylindrique gradué, jusqu'à un volume apparent de 200 mL. L'homogénéisation est réalisée manuellement dans un bac de plusieurs litres, pendant environ une minute, jusqu'à observation visuelle de son uniformité. La masse de mélange utilisée est mesurée pour évaluer sa masse volumique apparente.

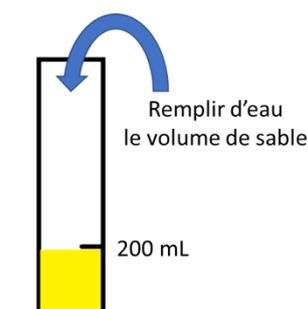


Figure III-6 : détermination expérimentale de la porosité d'un mélange granulaire

La compacité  $\gamma$  recherchée est égale à :  $\gamma = 1 - p$ , où  $p$  est la porosité du mélange.

Pour déterminer la porosité  $p$ , le mélange granulaire introduit dans le récipient gradué est complété avec de l'eau jusqu'à atteindre la surface du mélange granulaire (voir Figure III-6). On rectifie éventuellement la valeur exacte du volume apparent après avoir complété avec l'eau. La porosité est égale au volume d'eau introduit divisé par le volume apparent du mélange granulaire :

$$p = \frac{\text{volume d'eau introduit}}{\text{volume apparent du mélange granulaire}}$$

On répète la mesure plusieurs fois (au minimum trois fois) pour obtenir une valeur moyenne de la porosité.

### 3.2. Mise en œuvre et conservation des mortiers

#### 3.2.1. Malaxage

Pour réaliser un mortier, on utilise la méthode de mise en œuvre décrite par la norme EN 196-1, dans le malaxeur de laboratoire de 5 litres (voir Chapitre 2). Elle est résumée dans le tableau ci-dessous :

*Tableau III-1 : méthode de mise en œuvre*

Mouvement de la pale du malaxeur	Arrêt	Vitesse lente		Vitesse rapide	Arrêt	Vitesse rapide
Durée	Eau puis Ciment	30s	30s	30s	1min30	60s
Incorporation			Introduction du sable		Raclage de la cuve	

Tous les mortiers réalisés par la suite ont subi le même protocole de malaxage, afin de pouvoir réellement comparer les performances, sans introduire de paramètres liés au processus de fabrication du mortier (dont l'énergie fournie à la pâte).

En ce qui concerne l'ajout de piègeur (ou de MnO<sub>2</sub> seul) pour les étapes de formulation, qu'il soit en poudre ou sous forme de granules, le mélange est fait avec le sable, et donc introduit au même moment, après 30 secondes de mélange de l'eau et du ciment.

Chaque gâchée de mortier est coulée dans des éprouvettes 4\*4\*16 cm pour les essais mécaniques et les mesures de retrait, ou, pour les mesures de perméabilité, dans des moules cylindriques d'une hauteur comprise entre 10 et 15 mm et de 65 mm de diamètre.

#### 3.2.2. Cure

Chaque gâchée est testée dès sa fabrication pour quantifier son ouvrabilité, puis elle est coulée dans des moules pour les essais à l'état durci. Une fois coulé, le matériau est mis en cure endogène (i.e. en sac étanche) dans une salle régulée thermiquement à 21 °C +/-2 °C, pour n'être démoulé qu'au moment du test. Si l'échantillon est démoulé avant le test, il est conservé dans plusieurs épaisseurs de film plastique et mis sous vide dans un sac étanche.

### 3.3. Caractérisation des propriétés à l'état frais

Afin de sélectionner les mortiers les plus adéquats vis-à-vis du cahier des charges industriel, un ensemble de propriétés a été mesuré à l'état frais, dont la maniabilité (ou ouvrabilité), le temps de prise Vicat, le ressuage et la ségrégation.

### **3.3.1. Ouvrabilité d'un mortier ou d'une pâte de ciment**

Selon les normes retenues (européenne EN ou américaine ASTM), deux méthodes principales existent pour cette mesure sur pâte ou mortier frais. Dans ce travail, nous avons commencé à utiliser le test au mini-cône d'Abrams (norme EN 12 350-8), puis, une fois le cahier des charges définitivement fixé pour l'ouvrabilité, nous sommes passés au mini-cône ASTM (norme ASTM C230/C230M-03). Le détail de ces mesures est donné en Annexe 3.1.

### **3.3.2. Temps de prise sur pâte de ciment ou mortier**

L'essai est conduit suivant les normes NF P 18-356 et NF P 15-431 pour les pâtes et les mortiers. Le protocole normalisé est détaillé en Annexe 3.1.

### **3.3.3. Ressuage et ségrégation**

Le ressuage d'un mortier est mesuré sur une éprouvette de mortier coulé dans un récipient gradué de 100 mL, dont les parois sont préalablement huilées. Après gâchage et coulage de la pâte fraîche, on ferme le récipient à l'aide d'un film plastique paraffiné étanche (parafilm). L'éprouvette est laissée au repos à température constante (température ambiante). On mesure visuellement l'évolution de l'eau exsudée au cours du temps (1 h, 2 h, 8 h et 24 h). Après ces mesures, l'éprouvette de ressuage est découpée à 24 h afin d'observer visuellement s'il y a ségrégation ou non, c'est-à-dire si les grains du squelette sont répartis de façon homogène dans le volume de matériau.

## **3.4. Caractérisations des propriétés à l'état durci**

### **3.4.1. Performances mécaniques**

Les capacités de résistance mécanique d'un mortier ont été évaluées en suivant la norme EN 196-1. Nous avons effectué des essais à 7, 28, puis 56 jours après fabrication (gâchage), tout d'abord en flexion trois points, ce qui permet de calculer une résistance en traction indirecte, suivi d'essais en compression uniaxiale sur les mêmes éprouvettes. Le détail des essais est présent en Annexe 3.

### **3.4.2. Variations dimensionnelles (retrait)**

Les variations linéaires de longueur sont déterminées sur éprouvettes  $4*4*16\text{ cm}^3$  soumises à une cure endogène à 20 °C, équipées de plots de mesure à chaque extrémité, et évaluées en utilisant un rétractomètre, selon la norme NF P15-433. Les éprouvettes sont conservées en sac étanche entre chaque mesure, et leur masse est évaluée pour déterminer si une partie du retrait mesuré correspond à de la dessiccation, ou s'il s'agit d'un retrait endogène seul. Les mesures sont conduites jusqu'à 300 jours sur les mortiers formulés les plus prometteurs. La méthode est présentée en détail en Annexe 3.

## 4. Etude préliminaire de formulation

La formulation de mortiers comporte un grand nombre de paramètres, qu'il n'est pas indispensable de faire tous varier de façon simultanée. L'objectif de cette étude préliminaire est justement de déterminer quels sont les paramètres de formulation les plus pertinents à faire varier pour atteindre les préconisations du cahier des charges (étalement, performances mécaniques, porosité accessible au gaz), et ceux qu'il est préférable de fixer pour le reste de l'étude. Dans cette partie, le seul critère à respecter vis-à-vis du cahier des charges est l'étalement (25 cm au mini-cône ou 20 cm au cône ASTM) car il s'agit du critère le plus difficile à respecter.

### 4.1. Etude paramétrique

Cette partie est détaillée en Annexe A3.2. Elle a permis de déterminer l'effet d'un ensemble de paramètres de formulation sur l'ouvrabilité, afin de ne pas les faire varier dans une étude plus approfondie, comme suit :

- L'emploi de ciment CEM I pour fabriquer le mortier normalisé à  $E/C=0,5$  nécessite l'utilisation de super-plastifiant pour obtenir l'étalement visé (Annexe A3.2.2).
- Le ciment CEM V apporte une meilleure ouvrabilité que le CEM I (Annexe A3.2.2). L'étude préliminaire étant faite principalement sur le CEM I, elle sera transposable de façon plus favorable avec le CEM V.
- Le rapport eau-sur-ciment  $E/C$  reste difficile à diminuer en dessous de 0,5 pour respecter l'étalement requis, malgré l'utilisation de super-plastifiant.
- Le pourcentage optimum de super-plastifiant (Glenium 27, BASF, ni en excès ni en quantité insuffisante) est de 2% de la masse de ciment.
- L'étalement est plus important avec une granulométrie de sable plus étalée, d'où le choix du sable de Leucate plutôt que celui de Mios.
- La diminution du pourcentage volumique de pâte par rapport à celui du squelette granulaire est aussi un moyen d'augmenter le volume poreux du mortier.

Les principaux résultats d'étalement pour des mortiers (pâte de ciment avec 2 % de SP + 1350 g de sable de référence) avec différents pourcentages massiques de pâtes (100 % de pâte = 450 g de ciment + 225 g d'eau) sont donnés à la Figure III-7. Pour 85% de pâte, on observe une baisse considérable de l'ouvrabilité, qui se confirme également dans le cas d'un mortier avec 75 % de pâte. Nous avons conclu de cette étude que la quantité de pâte était un paramètre très sensible qui induit malheureusement de très fortes réductions de l'étalement., et nous avons décidé de ne pas le modifier par la suite. Les valeurs du diamètre d'étalement ne vont pas dans le sens d'une augmentation de l'ouvrabilité, et elles sont réellement très éloignées de celle que nous devons atteindre. Pour la suite, on conservera le pourcentage volumique du mortier normalisé (100 % de pâte = 450 g de ciment + 225 g d'eau).

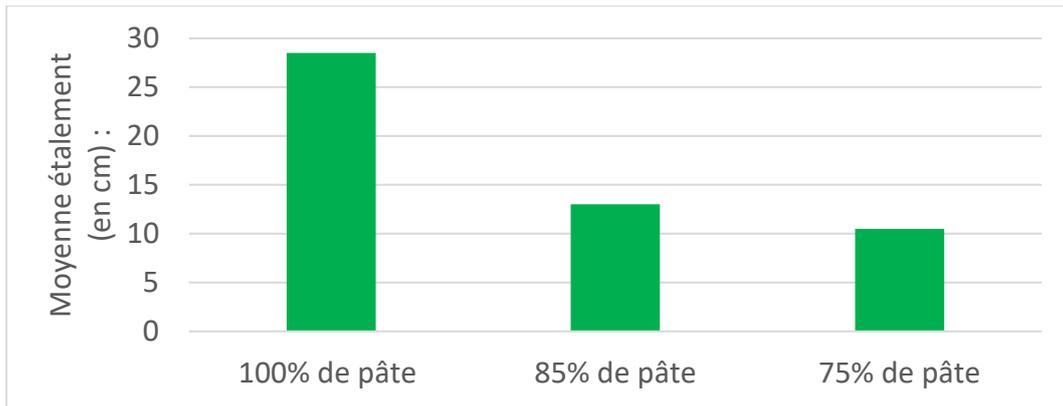


Figure III-7 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers E/C=0.5 en fonction du % de pâte de ciment

#### 4.2. Effet de variations de la composition du squelette granulaire

Le sable siliceux normalisé peut être séparé en ses cinq classes granulaires (Figure III-4), afin de n'utiliser qu'une partie d'entre elles, et de réaliser un squelette continu ou discontinu.

L'idée est de mettre au point différents squelettes granulaires en utilisant partiellement des classes granulaires pour faire varier le réseau poreux disponible au gaz. Le piègeur (ou son analogue le MnO<sub>2</sub>) représentera l'une de ces classes, très probablement la plus fine.

Dans notre cas, il s'agit avant tout de respecter l'étalement minimum requis par le cahier des charges : 25 cm mesurés au mini-cône d'Abrams ou 20 cm mesurés au cône ASTM.

##### 4.2.1. Squelettes granulaires unaires

Nous avons commencé avec une seule classe granulaire, en particulier la plus grosse, à 1,25 mm de taille de refus, puis la classe prépondérante en masse, à 0,63 mm de refus (Figure III-8). Les mortiers sont réalisés avec 2% de SP, et un E/C de 0,5 ou 0,42.

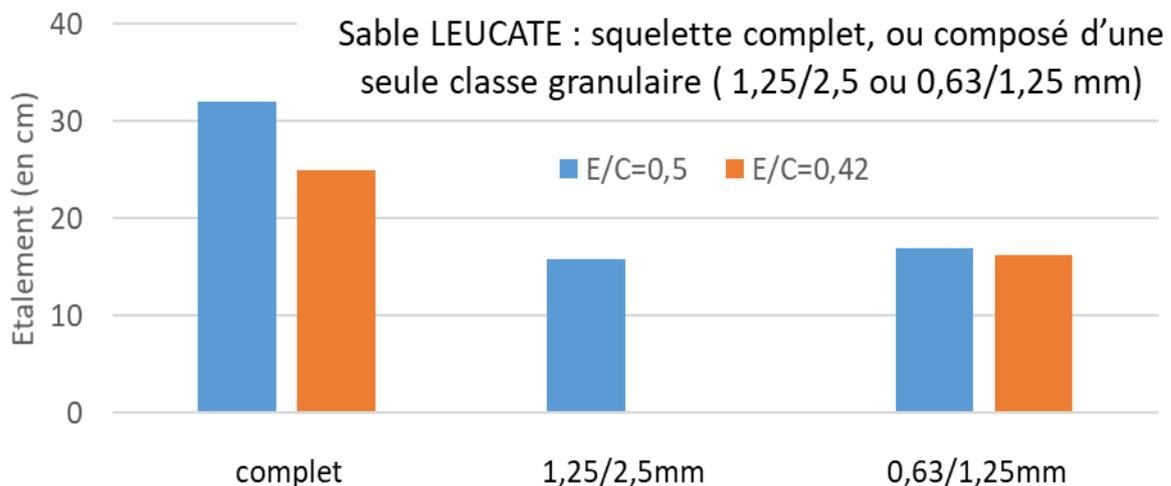


Figure III-8 : Diamètres d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers à E/C donnés avec différents squelettes granulaires

L'utilisation d'un seul fuseau granulaire, en comparaison avec un squelette granulaire complet, diminue donc significativement l'étalement : pour le E/C=0,5, l'étalement vaut 32 cm (squelette complet) mais seulement 15 cm (classe 1,25/2,5 mm seule) ou 17 cm (classe 0,63/1,25 mm seule). Comparativement, la variation du E/C de 0,5 à 0,42 modifie très peu l'étalement : on passe de 17 cm (E/C=0,5 et classe 0,63/1,25 mm) à 16,2 cm (E/C=0,42 et classe 0,63/1,25 mm).

#### 4.2.2. Squelettes granulaires binaires

On travaille à nouveau à E/C=0,5 avec 2% de SP, mais avec seulement deux classes granulaires, qui constituent la même masse que le squelette granulaire complet du mortier normalisé (1350 g) ; la proportion de ciment est également identique à celle du mortier normalisé (450 g).

On étudiera l'effet de l'écart entre deux classes, leurs proportions massiques, et en particulier la proportion de fines.

**Effet de l'écart entre deux classes.** La Figure III-9 présente les résultats d'étalement pour des combinaisons du squelette granulaire entre 80 % en masse de la classe 1,25/2,5 mm et 20 % d'une classe plus fine, soit la 0,630/1,25 mm, la 0,315/0,630 mm, la 0,160/0,315 mm et la taille de refus inférieure à 0,160 mm. Par exemple, les résultats en bleu correspondent à un mortier avec un squelette granulaire composé de 80 % de grains de sable dont le diamètre est compris entre 1,25 mm et 2,5 mm et 20 % de grains dont le diamètre est compris entre 0,630 mm et 1,25 mm. On constate que plus l'écart entre deux classes granulaires est important, plus l'étalement du mortier est important. En effet la combinaison des classes granulaires : 1,25/2,5 mm et celle inférieure à 0,160 mm (combinaison de couleur verte) présente le diamètre d'étalement le plus élevé (27 cm).

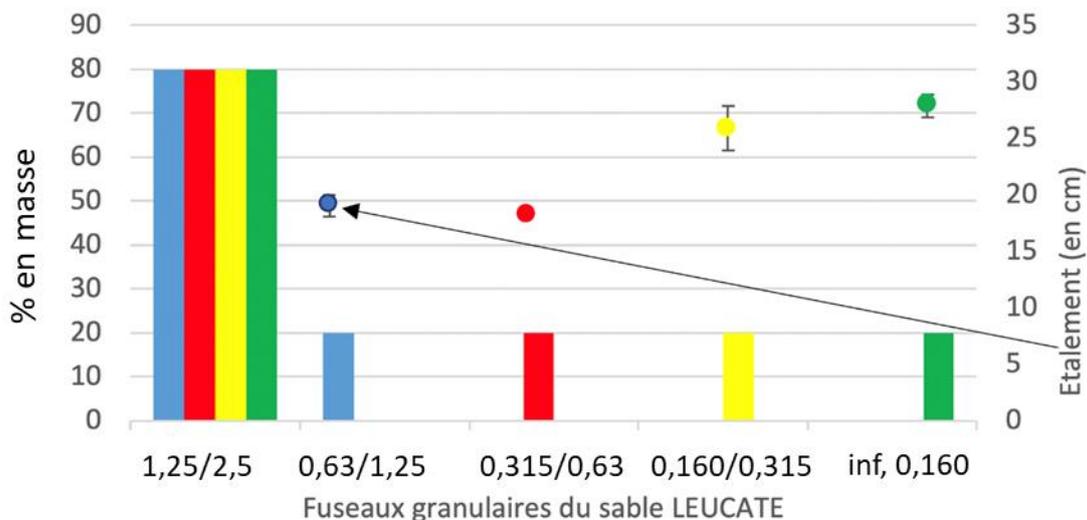


Figure III-9 : Résultats d'étalement (sous forme de points) au mini-cône d'Abrams pour des mortiers binaires (80% de sable 1,25mm et 20% d'une classe plus fine, proportions indiquées par les histogrammes de couleur) à E/C=0.5

Avec la classe 0,63/1,25mm utilisée comme classe prépondérante à 80 % en masse, la combinaison avec une seule autre classe à 20 % (0,315/0,630 ou 0,16/0,315 mm) ne permet pas de dépasser un étalement de 20 cm (mini-cône d'Abrams). Seule la plus élevée à 1,25/2,5mm permet d'atteindre l'étalement visé.

**Effet des proportions massiques.** A partir de la classe 1,25/2,5 mm comme classe prépondérante, faisons varier sa proportion massique de 80 à 60 %, en combinaison avec la classe la plus fine (grains inférieurs à 0,16 mm), voir Tableau III-2.

*Tableau III-2 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers binaires (60 à 80% de sable 1,25/2,5 mm et 20 à 40 % de la classe <0,16 mm, à E/C=0,5*

% de sable 1,25/2,5 mm	% de sable inf à 0,160 mm	Etalement (en cm)
80	20	34,0
70	30	35,0
60	40	28,0

La combinaison entre 70 % en masse de la classe 1,25/2,5 mm et 30 % de celle inférieure à 0,160mm présente le meilleur diamètre d'étalement (35,0 cm en moyenne). Cela donne de la marge pour incorporer le piègeur en poudre ou en granules puisqu'on peut descendre à 25 cm. C'est donc cette combinaison qui a été retenue pour la suite.

#### 4.3. Emploi de granules en substitution partielle du squelette granulaire

Cette étude préliminaire (détaillée en Annexe A3.2.6) remplace partiellement une ou plusieurs classes granulaires du sable siliceux utilisé avec l'ensemble de ses classes granulaires (comme dans le mortier normalisé) par des granules de cendres volantes (analogue du MnO<sub>2</sub> utilisé au chapitre 2).

Pour maintenir l'étalement à la valeur minimale requise de 20 cm (mesuré au cône ASTM), ce remplacement peut se faire jusqu'à environ 4 % de granules par rapport à la masse totale (détaillée en Annexe A3.2.6). On doit retirer la masse de ciment et d'eau mises en œuvre aux 4% de granules, ce qui revient à incorporer au maximum 2,6 % de CV, MnO<sub>2</sub> ou piègeur (en % de la masse totale). Cela reste loin des 10% de MnO<sub>2</sub> (ou de piègeur) requis.

Par la suite, lors de l'incorporation du MnO<sub>2</sub>, il faudra donc l'utiliser soit exclusivement en poudre, soit comme un mélange de granules et de poudre, pour obtenir les 10 % requis dans le mortier à formuler. Ceci est d'autant plus vrai que la surface spécifique des granules de MnO<sub>2</sub> est significativement plus grande que celle des granules de CV (voir Figures II-31 et II-32 du Chapitre 2).

## 5. Etude de formulation

### 5.1. Méthode retenue

La formulation se fait par rapport aux contraintes du cahier des charges (Figure III-2), et par comparaison avec deux matériaux de référence (pâte du brevet et mortiers de référence). En effet, les principales exigences explicites du cahier des charges sont un étalement minimal de 20 cm (mesurés au cône ASTM), et une contrainte de 20 MPa de résistance à la compression, mesurée après 7 jours de cure endogène. Les autres exigences sont plus générales, et concernent un ressuage, une ségrégation et un retrait limités, et des propriétés de porosité et de transport de gaz qui doivent permettre le piégeage. L'utilisation de matériaux de référence permet de quantifier les valeurs à atteindre pour ces exigences non quantifiées *a priori*. Comme matériaux de référence, nous avons retenu la pâte du brevet [Lambertin et al. 2010], et le mortier normalisé à E/C=0,5, S/C=3 (rapport massique sable sur ciment), qui est fait soit avec le ciment CEM I soit avec le ciment CEM V. Contrairement à la pâte du brevet, les mortiers ne sont pas traités thermiquement.

En pratique, l'étude de formulation est menée essentiellement pour respecter l'étalement et les performances mécaniques à 7 jours. Sur les formulations les plus prometteuses obtenues, on vérifie alors *a posteriori* que le ressuage, la ségrégation et le retrait sont comparables (voire plus faibles) que ceux des mortiers de référence au CEM I ou au CEM V. Dans le Chapitre 4, on vérifiera également, sur les formulations les plus prometteuses, que le réseau poreux et les propriétés de transport de gaz sont adéquates, et cohérentes avec celles de la pâte de ciment du brevet [Lambertin et al. 2010].

Pour formuler les mortiers, il faut incorporer du piègeur (ou son analogue, le  $MnO_2$ ) à 10 % de la masse totale. On a vu que le  $MnO_2$  en granules n'est pas incorporable en proportions suffisantes pour obtenir l'étalement visé. Incorporé sous forme de poudre dans une formulation donnée, il va générer un effet *filler*, propre à combler les vides du matériau, ce qui va limiter la capacité de transport de gaz ; à terme, le mortier ne conviendra pas pour le piégeage de l'hydrogène ou du tritium gazeux. De ce fait, nous avons décidé de déstabiliser le squelette granulaire continu et de large distribution d'un mortier de référence, en l'occurrence le mortier normalisé selon la norme NF 196-1, afin que l'incorporation du  $MnO_2$  (ou du piègeur) compense cette déstabilisation, sans combler excessivement les vides.

#### **Mortier binaire :**

Pour obtenir un étalement élevé avec un squelette granulaire modifié, on a vu dans la Section 4 qu'il suffit d'utiliser un squelette granulaire binaire composé de 70 et 30 % en masse des classes granulaires : 1,25/2,5 et < à 0,16 mm (voir Figure III-10).

**Mortier ternaire :**

A partir de ce mortier binaire, les 10 % de MnO<sub>2</sub> sont incorporés sous forme de poudre. Pour cela, une partie de la classe granulaire la plus fine (<0,160 mm) est substituée par la poudre de MnO<sub>2</sub>. Il s’agit alors de mortiers dits ternaires. Le MnO<sub>2</sub> (ou le piègeur) étant beaucoup plus fin que le sable, la demande en eau va augmenter. En effet, cet ajout augmente la surface spécifique, ce qui conduit à une augmentation de la demande en eau pour une même maniabilité. Le E/C est donc ajusté pour atteindre l’étalement et les performances mécaniques visés (voir Figure III-10).

De façon alternative, au lieu de substituer une partie de la classe granulaire fine (<0,160 mm) par la poudre de MnO<sub>2</sub>, on peut envisager de conserver l’intégralité de cette classe granulaire faite de sable siliceux, et de substituer une partie de la classe 1,25/2,5 mm par des granules faites avec du MnO<sub>2</sub>+ciment+eau, de façon à avoir toujours 10% de MnO<sub>2</sub> par rapport à la masse totale du mortier. Comme on l’a vu dans l’étude préliminaire, cette solution (mortiers ternaires aux granules) n’a pas donné de mortiers ouvrables satisfaisants et respectant les conditions du cahier des charges, qu’il s’agisse du ciment CEM I ou du CEM V (voir Figure III-10).

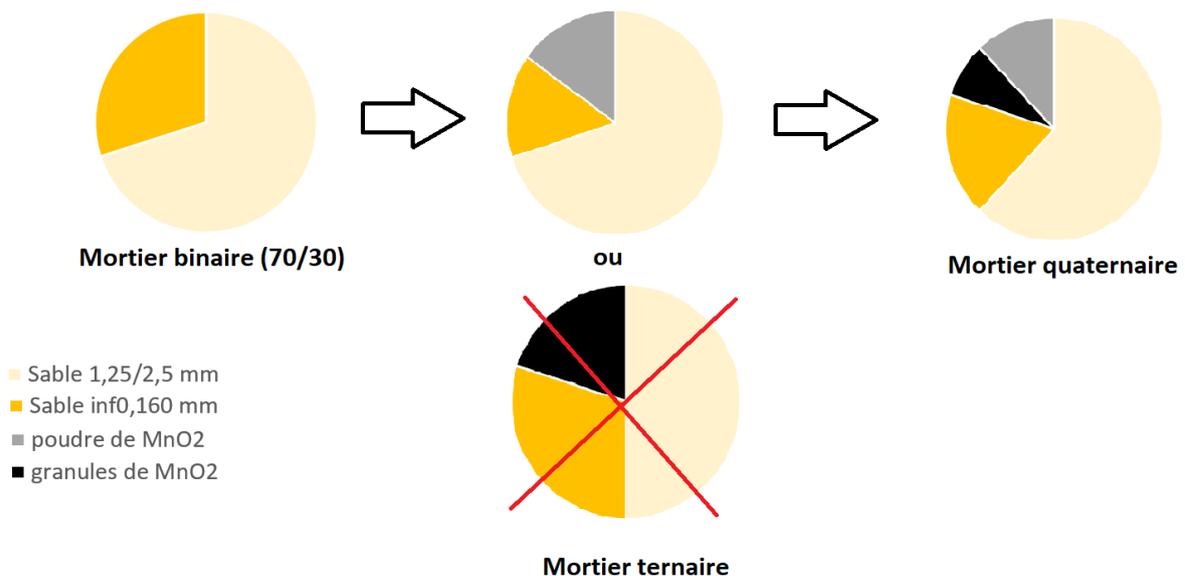


Figure III-10 : Représentation des squelettes granulaires des différents mortiers : binaire, ternaire et quaternaire

**Mortier quaternaire :**

On a donc repris les mortiers ternaires optimaux faits avec la poudre, et remplacé une part seulement de la poudre par des granules. Dans ce cas, pour limiter la déstabilisation du squelette granulaire, on remplace une partie de la classe granulaire 1,25/2,5 mm par des granules, et une partie de la classe granulaire fine (<0,160 mm) par de la poudre. On met un maximum de granules dans ce mortier, tout en conservant l’étalement minimum requis. Il s’agit alors de mortiers quaternaires. L’intérêt est que les granules apportent une porosité

plus importante que la poudre, et surtout, remplissent moins les vides du mortier que la poudre (voir Figure III-10).

La Figure III-11 ci-dessus résume l'approche suivie.

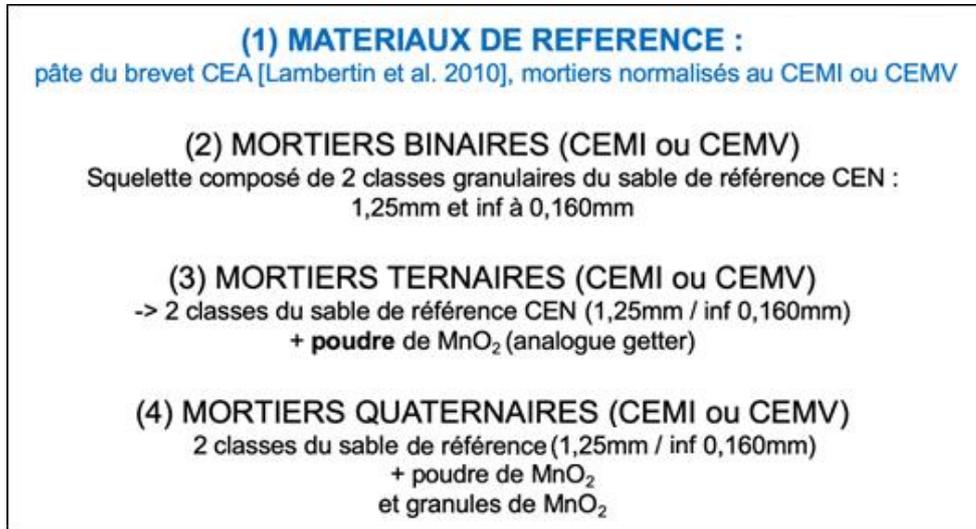


Figure III-11 : Démarche suivie pour la formulation de mortiers de piégeage au MnO<sub>2</sub> (analogue du piégeur)

Dans ce qui suit, les matériaux de référence sont d'abord présentés, puis les mortiers binaires, ternaires et enfin les quaternaires, dont on a modifié leur squelette granulaire. A ce stade, et grâce aux résultats de l'étude préliminaire, seul le rapport (E/C) a fait l'objet d'une optimisation.

## 5.2. Caractérisation des matériaux de référence

### 5.2.1. Pâte du brevet CEA

La matrice cimentaire de piégeage nommée enrobé 2 dans le brevet CEA (WO 2010/066811 A1, 2010 [Lambertin et al. 2010]) est une pâte de ciment Portland pur CEM I traitée thermiquement. Dans cet essai, la pâte contient du MnO<sub>2</sub> comme analogue du piégeur. Son remplacement est supposé sans incidence sur les propriétés mesurées. Le brevet indique que la masse totale de la pâte est égale à  $M_{tot} = E + C + P$ , où E : masse d'eau, C : masse de ciment, P : masse de MnO<sub>2</sub> (analogue du piégeur),  $G = 0,3 * M_{tot}$  et  $E/C = 0,6$ . Après gâchage, le matériau est placé en cure pendant 14 jours en étuve à 32 °C, puis il est séché en étuve à 60°C pendant 48 heures.



Figure III-12 : Pâte Portland du brevet, faite au  $MnO_2$ , durant la mesure de l'affaissement

Nous avons réalisé deux gâchées avec la poudre de  $MnO_2$ . Dans les deux cas, la pâte présente une consistance ferme et est peu maniable (voir Figure III-12 ci-dessus). En effet elle présente un affaissement de  $4,5 \text{ cm} \pm 0,5 \text{ cm}$ , cette valeur n'étant pas adéquate à celle visée dans le cahier des charges. Les performances mécaniques en compression  $f_c$  ont été mesurées en fin de cure (à 16 jours) puis à 28 jours, pour les deux gâchées. La pâte de ciment présente une très bonne résistance à la compression, au-delà des préconisations du cahier des charges (20 MPa après une cure endogène pendant 7 jours), que ce soit en fin de cure ( $f_c$  moyen =  $43,0 \text{ MPa} \pm 2,4$ ) ou à 28 jours ( $f_c$  moyen =  $42,9 \text{ MPa} \pm 1,5$ ) ; ces valeurs ne présentent d'ailleurs pas de différence significative. La résistance moyenne en flexion est de  $4,0 \text{ MPa} \pm 0,1$  à 28 jours.

Du fait de l'absence de squelette granulaire, aucune mesure de ressuage ou ségrégation n'est faite ; et du traitement thermique, aucune mesure du retrait endogène n'est réalisée.

Dans la suite de ce travail, ce matériau est considéré comme une référence uniquement pour ses propriétés de porosité et transport de gaz (voir Chapitre 4).

### 5.2.2. Mortiers de référence au CEM I et au CEM V

Leur formulation est détaillée en annexe A3.2.7. Ils comportent un  $E/C=0,5$ , un  $S/C=3$  et 2 % de SP. Leurs principales propriétés, pertinentes pour l'étude de formulation, sont résumées dans le Tableau III-3 ci-dessous, et détaillées dans l'annexe A3.2.7.

On constate que les performances mécaniques de l'ensemble des matériaux de référence sont au-delà des préconisations, même pour les mortiers à base de ciment CEM V, qui utilisent pourtant un ciment de classe de résistance 32,5. Le mortier de référence au CEM I a un étalement insuffisant (19,3 cm au lieu d'un minimum de 20 cm) : la variation du squelette granulaire et du  $E/C$  vont permettre d'atteindre la valeur requise. Aucun de ces matériaux ne présente de ressuage à 24 h.

Pour la mesure de ségrégation, après 24 h de maturation, les éprouvettes moulées dans un tube cylindrique sont découpées dans le sens de la longueur afin d'observer visuellement si les grains de sable sont répartis de manière homogène. Pour les mortiers de référence (Figure III-13), les photographies montrent une ségrégation limitée en surface, avec l'absence de grains de sable sur une profondeur de moins d'un centimètre.

Tableau III-3 : Principales propriétés des matériaux de référence (pâte de ciment et mortiers)

Matériau	Pâte de ciment du brevet	Mortier normalisé au CEM I 52,5	Mortier normalisé au CEM V 32,5
Étalement ASTM (cm)	Aucun (affaissement de 4,5 cm +/-0,5)	19,3 +/-0,25	22,3 +/-0,5
Ressuage à 24h (oui/non)	aucun	aucun	aucun
Ségrégation (oui/non)	-	0,9 cm sans sable en surface	0,9 cm sans sable en surface
Résistance en compression après 7 jours de cure endogène (MPa)	Non connue à 7 jours ; 43,0 MPa +/- 2,4 après 16 jours de cure avec traitement thermique)	42 +/-5	22 +/-1
Variation de masse en conditions endogènes à 300 jours (%)	Non évaluée	- 1% +/-0,02	-1,01 +/-0,1
Retrait endogène à 300 jours ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )	Non évaluée	-245 +/-90	-156 +/-25

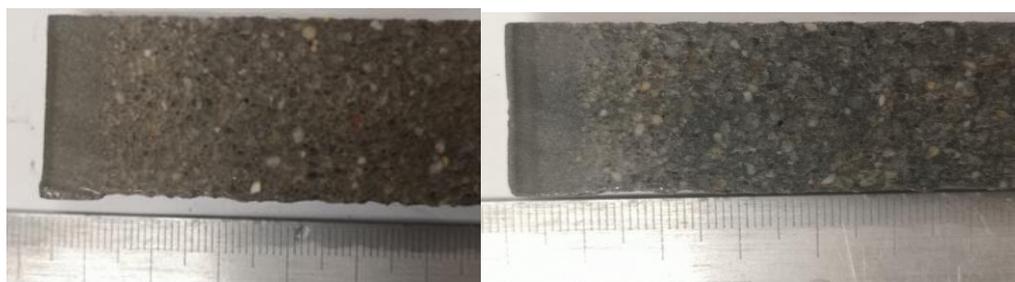


Figure III-13 : Photographie de la section droite d'éprouvettes cylindriques de mortier de référence (à gauche) à base de CEM I et (à droite) à base de CEM V, après 24 h de cure, mettant en évidence une faible ampleur de ségrégation. Dans les deux cas, le haut de l'éprouvette est sur la gauche.

### 5.3. Caractérisations des mortiers à squelette granulaire modifié

Les tableaux III-4 et III-5 résument les principales propriétés des mortiers à squelette granulaire modifié, comparativement aux mortiers de référence au CEM I (Tableau III-4) et CEM V (Tableau III-5).

Tableau III-4 : Principales propriétés de mortiers à squelette granulaire modifié, formulés au ciment CEM I, et comparées au mortier de référence

Matériau	Mortier normalisé au CEM I 52,5	Mortier binaire CEM I E/C=0,5	Mortier ternaire CEM I E/C=0,54
Etalement ASTM (cm)	19,3 +/-0,25	22,0	20,5
Ressuage (oui/non)	aucun	aucun	aucun
Ségrégation (oui/non)	0,9 cm sans sable en surface	0,3 cm sans sable en surface	0,2-0,3 cm sans sable en surface
Résistance en compression après 7 jours de cure endogène (MPa)	42 +/-5	39,7 +/-5	22,4 +/-1
Variation de masse en conditions endogènes à 300 jours (%)	- 1% +/-0,02	-0,97 +/-0,01	-0,79 +/-0,05
Retrait endogène à 300 jours (µm/m)	-245 +/-90	-355 +/-65	-282 +/- 95

Tableau III-5 : Principales propriétés de mortiers à squelette granulaire modifié, formulés au ciment CEM V, comparées au mortier de référence

Matériau	Mortier normalisé au CEM V 32,5	Mortier binaire CEM V E/C=0,5	Mortier ternaire CEM V E/C=0,48	Mortier ternaire CEM V E/C=0,50	Mortier quaternaire CEM V E/C=0,48
Etalement ASTM (cm)	22,3 +/-0,5	25,3	22,3	23,8	21,5
Ressuage (oui/non)	aucun	aucun	aucun	aucun	aucun
Ségrégation (oui/non)	0,9 cm sans sable en surface	0,3cm sans sable en surface	0,2-0,3 sans sable en surface	0,2-0,3 sans sable en surface	0,5 cm sans sable en surface
Résistance en compression après 7 jours de cure endogène (MPa)	22 +/-1	22,4 +/-1	28,6 +/- 1,1	23,5 +/-1	28,7 +/- 1,1
Variation de masse en conditions endogènes à 300 jours (%)	-1,01 +/-0,1	Non évalué	-0,75 +/- 0,03	-0,73 +/- 0,02	-0,60 +/- 0,03
Retrait endogène à 300 jours (µm/m)	-156 +/-25	Non évalué	-168+/-37	-116 +/-65	-273 +/-46

### 5.3.1. Mortiers binaires (sans MnO<sub>2</sub> ni piégeur)

Le mortier binaire fait avec 70 % de la classe granulaire 1,25/2,5 mm et 30 % de la classe <0,160 mm a un étalement maximal parmi les mortiers binaires (voir Figures III-9 et III-10), avec une valeur moyenne de 22,0 et 25,3 cm, respectivement pour les ciments CEM I et CEM V (voir Tableaux III-4 et III-5 ci-dessus). Cette excellente fluidité est le meilleur atout pour permettre l'incorporation du MnO<sub>2</sub> (ou du piégeur) sans que l'étalement soit en-deçà du cahier des charges.

Les performances mécaniques des mortiers binaires sont également au-delà des préconisations (voir Tableaux III-4 et III-5), ce qui va faciliter le respect de cette condition du cahier des charges. Ces mortiers ne présentent pas de ressuage à 24 h, et ils ont une ségrégation inférieure à celle des mortiers de référence (voir Tableaux III-4 et III-5 et Annexe A 3.2.8). Seul le retrait à 300 jours est élevé (avec une valeur de 355 µm/m +/-65) par rapport aux mortiers de référence (à 245 µm/m +/-90 pour le CEM I et 156 µm/m +/-25 pour le CEM V).

### 5.3.2. Mortiers ternaires (au MnO<sub>2</sub> ou piégeur en poudre)

Dans les mortiers binaires, une partie de la classe granulaire la plus fine (< 0,160 mm) est remplacée par la poudre de MnO<sub>2</sub> (à 10 % de la masse totale) pour formuler les mortiers ternaires.

Seul le E/C est ajusté pour atteindre l'étalement et les performances mécaniques visés (Figure III-14). On constate que l'étalement est supérieur à 20 cm pour un rapport E/C égal ou supérieur à 0,53 (CEM I) ou 0,46 (CEM V). L'exigence du cahier des charges est donc respectée.

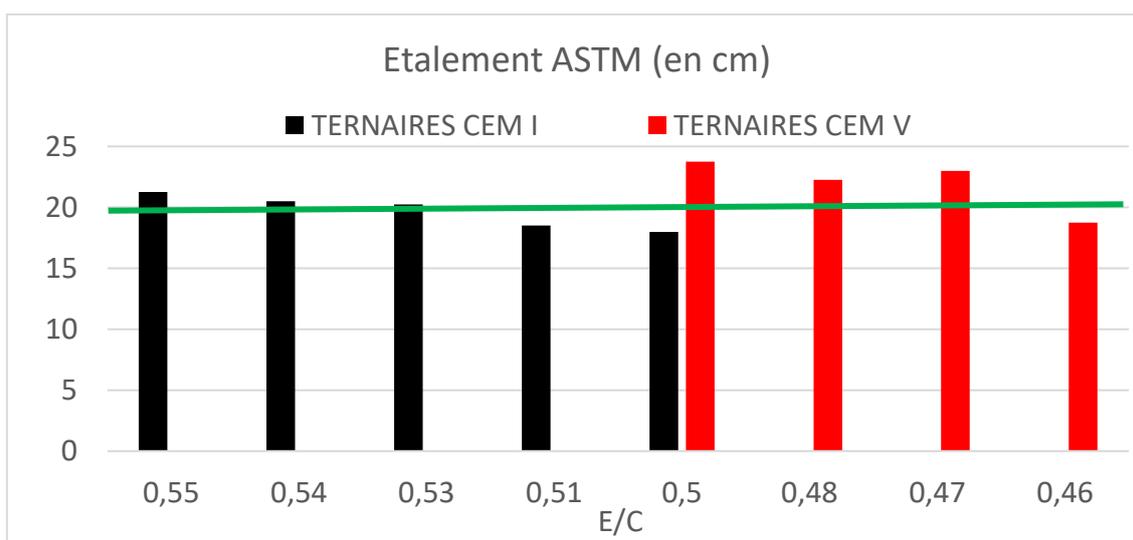


Figure III-14 : Diamètre d'étalement ASTM (en cm) pour les mortiers ternaires à base de CEM I (à gauche) ou de CEM V (à droite) contenant 10% de poudre de MnO<sub>2</sub> par rapport à la masse totale, en fonction du rapport massique eau-sur-ciment E/C.

Aucun ressuage à 24h n'est observé, et la ségrégation s'étend sur 0,2 à 0,3 cm à la surface du mortier coulé en éprouvette graduée, ce qui est significativement inférieur aux mortiers de référence (voir Annexe A3.2.9).

Par ailleurs, tous les mortiers ternaires présentent les 20 MPa minimum nécessaires pour respecter le cahier des charges (voir Annexe A3.2.9), avec des valeurs moyennes de 39,3 à 46,8 MPa +/- 5 pour les ternaires au CEM I (avec un E/C variant de 0,53 à 0,55), et de 23,5 à 28,6 MPa +/- 1 pour les ternaires au CEM V avec E/C variant de 0,47 à 0,5.

Pour la suite de l'étude, pour le CEM I, le mortier avec le E/C égal à 0,54 est conservé pour son ouvrabilité satisfaisante.

Pour le CEM V, les mortiers de E/C égal à 0,48 et 0,50 seront conservés pour leur ouvrabilité au-delà de 20 cm. Les trois mortiers retenus ont une perte de masse et un retrait en conditions endogènes du même ordre que les mortiers de référence au même ciment (Annexe A3.2.9 et Tableaux III-4 et III-5).

### 5.3.3. Mortiers quaternaires

Les mortiers au CEM V ayant une plus grande ouvrabilité que ceux au CEM I, nous avons retenu un mortier ternaire au CEM V pour y incorporer partiellement des granules et de la poudre de MnO<sub>2</sub>.

Il s'agit du mortier ternaire au CEM V avec un E/C=0,48 et un S/C=3, et un étalement de 22,3 cm. Pour en faire un mortier quaternaire, on a modifié son squelette granulaire comme suit :

- la classe granulaire de diamètre compris entre 1,25 mm et 2,5 mm représente toujours 70 % en masse du squelette granulaire et comporte en majorité le sable siliceux, et un remplacement par des granules de MnO<sub>2</sub> de même taille, pour des pourcentages de 1,7 % de la masse totale du mortier (Mortier 1), 3,4 % (Mortier 2) ou 5 % (Mortier 3). Les granules de MnO<sub>2</sub> sont composés de 40 % de ciment CEM I et de 30 % d'eau par rapport la masse totale. Le mortier 1 a donc 1 % de MnO<sub>2</sub> dans les granules (2 % pour le mortier 2, 3 % pour le mortier 3), exprimé en % de la masse totale du mortier.
- la classe granulaire de diamètre inférieur à 0,16 mm représente 30 % en masse du squelette granulaire. Elle se compose de grains de sable de Leucate et de poudre de MnO<sub>2</sub> dans des proportions de 9 % de la masse totale du mortier (Mortier 1), ou 8 % (Mortier 2) ou 7 % (Mortier 3).
- pour chacun des trois mortiers formulés (voir Figure III-15 ci-dessous), la quantité de MnO<sub>2</sub>, sous forme de granules ou de poudre, représente bien les 10 % requis (exprimés en pourcentage de la masse totale du mortier).

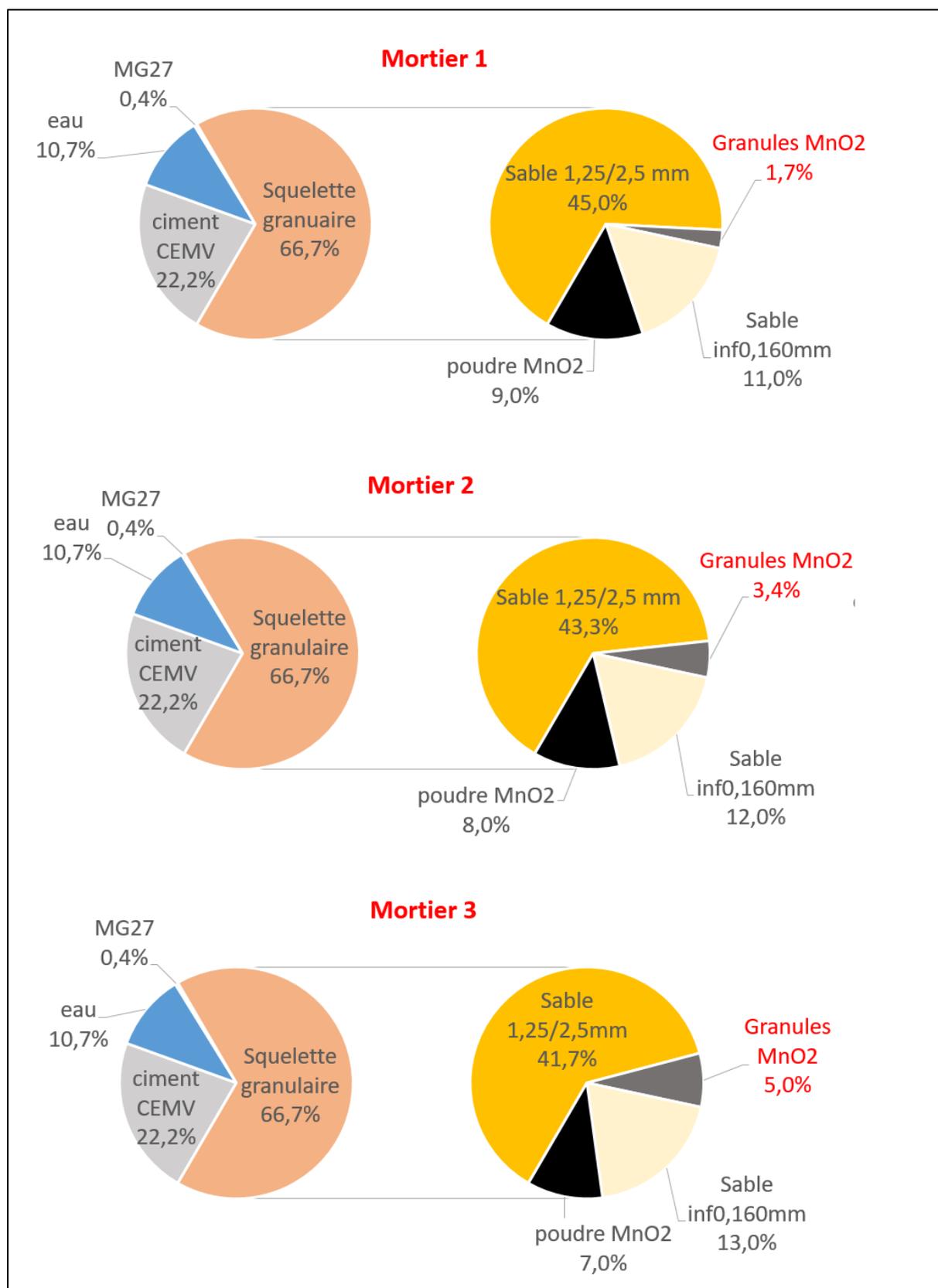


Figure III-15 : Composition massique des mortiers quaternaires 1, 2 et 3

Le Tableau III-6 présente l'étalement des mortiers quaternaires en fonction du pourcentage de granules de MnO<sub>2</sub>. Il est supérieur à 20 cm pour les mortiers 1 et 2, avec une moyenne

identique de 21,3 cm. L'exigence du cahier des charges concernant la rhéologie du mortier à l'état frais est donc respectée pour ces deux cas. Pour 5 % de granules (mortier 3), on est en-dessous de l'étalement attendu, ce qui ne permet pas de conserver cette formulation.

Tableau III-6 : moyenne d'étalement (en cm) pour les mortiers quaternaires à base de CEM V

Mortier quaternaire n°	Moyenne d'étalement ASTM (en cm)
1	21,3
2	21,3
3	18,3

Pour la suite de l'étude, le mortier 2 sera donc conservé pour son ouvrabilité satisfaisante, et pour son pourcentage plus important de granules de 3,4 % (par rapport à la masse totale du mortier) : il s'agit du taux d'incorporation maximal permettant de conserver une ouvrabilité correcte. L'idée est qu'en mettant un maximum de granules dans le mortier, on doit pouvoir maximiser le volume du réseau poreux accessible au gaz du mortier.

En outre le mortier 2 retenu ne présente pas de ressuage à 24 h, une ségrégation très limitée et une résistance à la compression adéquate, de 28,7 MPa +/-1 (Tableau III-5). Son retrait en conditions endogènes à 300 jours est du même ordre que celui du mortier ternaire au CEM I, avec une moyenne de 273  $\mu\text{m}/\text{m}$  +/-46 (Annexe A3.2.10).

#### 5.4. Autres propriétés des mortiers retenus

En complément des propriétés évaluées précédemment (voir Tableaux III-4 et III-5), la compacité des squelettes granulaires, le temps de prise et l'homogénéité de la microstructure observée au MEB sont décrits ici.

##### 5.4.1. Compacité des mélanges granulaires

L'empilement granulaire d'un mortier détermine sa compacité, sa porosité et ses performances mécaniques [Benachour et al. 2008], mais également son ouvrabilité à l'état frais.

Par exemple, pour des mélanges binaires, testés dans l'eau pour une bonne homogénéité, et composés d'une proportion variable de petits grains, [Robinson et al. 2002] montrent que la stabilité d'une masse de grains inclinée d'un angle donné est minimale avec une proportion de petits grains inférieure à 30 % en volume. Cela signifie qu'un mélange granulaire binaire contenant moins de 30 % de petits grains s'étaie plus facilement qu'un mélange binaire avec plus de 30% de petits grains. Ce résultat est cohérent avec notre choix d'un mortier binaire basé sur des proportions à 70 %-30 % pour deux classes de grains siliceux (1,25 mm et <0,16 mm), et qui présente un étalement maximal parmi les différentes proportions testées.

Afin de renforcer le choix des formulations de mortier à squelette granulaire déstabilisé, il est utile de quantifier leur compacité et de la comparer à celle des mortiers de référence, faits avec le squelette granulaire complet du sable normalisé. Pour le squelette granulaire complet (de référence), la compacité est évaluée à 68% (Figure III-16).

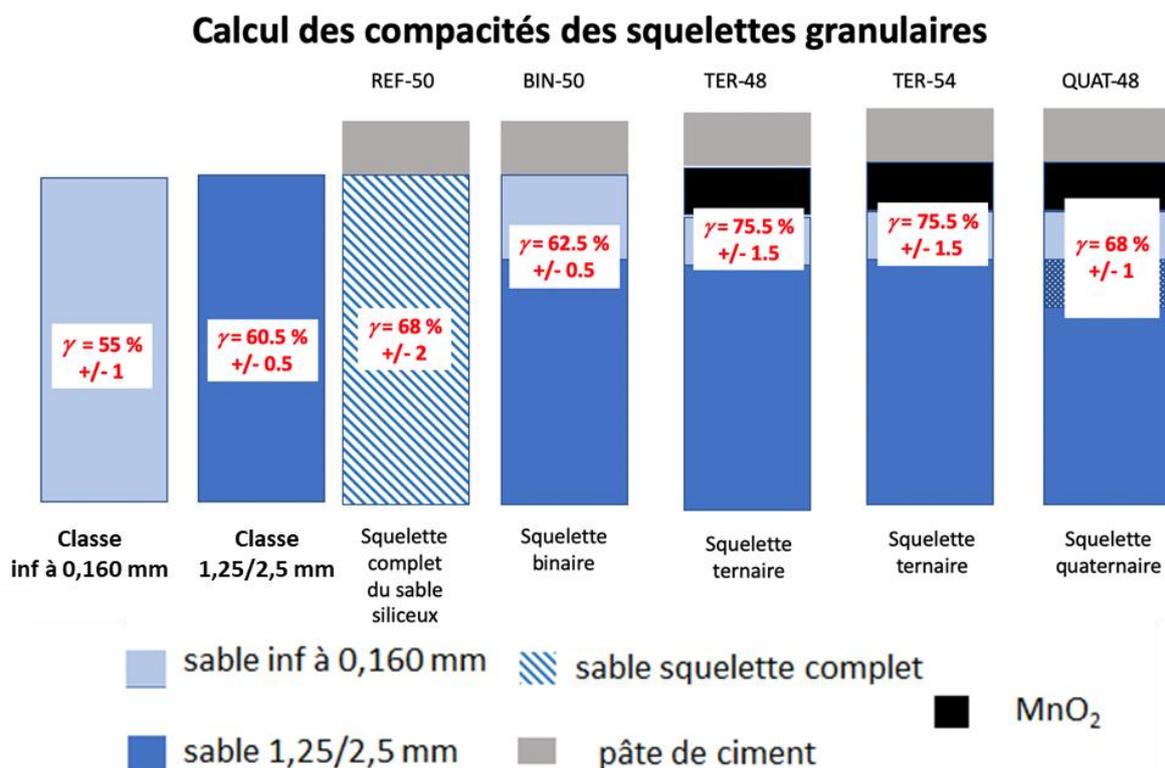


Figure III-16 : Résultats de la compacité expérimentale des différents mélanges granulaires de l'étude

Comme décrit dans la Section 3, nous avons mesuré les volumes apparents et les volumes de vides des constituants des différents squelettes granulaires considérés dans cette étude. Cela permet de déterminer la compacité expérimentale  $\gamma$  des squelettes granulaires (Figure III-16). Pour les classes granulaires considérées seules,  $\gamma$  vaut 60,5% pour la classe 2,5 >  $d_1$  > 1,25 mm et 55% pour la classe granulaire 0,160 mm >  $d_2$  > 0,080 mm. Avec ces valeurs, on est en-dessous des compacités décrites en pratique à 60-64% par [De Larrard 1999]. Ces résultats s'expliquent par la forme de nos grains, qui sont plutôt allongés que sphériques, et par leur distribution de taille étalée.

Pour le squelette binaire (70% de 1,25/2,5 mm et 30% de grains < 0,160 mm), la compacité baisse à 62,5%. Lorsqu'on y ajoute la poudre de piégeur, on obtient une compacité  $\gamma=75,5\%$  (mélanges ternaires). De la même manière, l'ajout de granules de piégeur influe sur la compacité : le squelette du mortier quaternaire retenu a une compacité  $\gamma=68\%$ . Cette valeur est plus élevée que pour le mélange binaire, mais plus réduite que les mélanges ternaires. La compacité du mélange quaternaire est égale à celle du mélange de référence (composé de toutes les classes granulaires).

Globalement, la déstabilisation des squelettes granulaires par rapport au squelette de référence donne une compacité plus élevée (mélanges ternaires) ou égale (mélange quaternaire).

A titre de comparaison, calculons la compacité virtuelle d'un amas de grains avec deux tailles distinctes  $d_1$  et  $d_2$ , en distinguant deux cas [De Larrard 1999] : soit il existe des interactions entre les deux classes de tailles  $d_1$  et  $d_2$ , soit  $d_1$  et  $d_2$  sont suffisamment différentes pour considérer l'absence d'interactions.

En première approche, considérons le cas sans interactions. On utilise des granulats de même nature siliceuse, avec une proportion massique de 70 % pour la classe 1,25/2,5 mm (gros grains à  $d_1$ ) et 30 % pour la classe <0,160 mm (petits grains à  $d_2$ ). Avec une masse volumique apparente moyenne de 1,63 g/cm<sup>3</sup> +/- 0,07 pour la classe 1,25/2,5 mm (mesurée sur trois échantillons de 435 à 790 g et 250 à 500 cm<sup>3</sup>) et 1,43 g/cm<sup>3</sup> +/- 0,01 pour la classe <0,160 mm (mesurée sur trois échantillons de 215 à 440 g et 150 à 305 cm<sup>3</sup>), on obtient des proportions volumiques  $y_1 = 0,673$  soit 67,3 % de 1,25 mm et  $y_2 = 0,327$  soit 32,7 % de 0,160 mm ( $y_1 + y_2 = 1$ ).

Dans ce cas, selon [De Larrard 1999], la compacité  $\gamma$  du mélange est :

$$\gamma = \Phi_1 + \Phi_2$$

où  $\Phi_i$  est le volume partiel occupé par chaque classe granulaire dans l'unité de volume du mélange granulaire ;  $c'$  est un volume relatif de solide.

On a alors par définition :

$$y_1 = \frac{\Phi_1}{\Phi_1 + \Phi_2} \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{\Phi_2}{\Phi_1 + \Phi_2}$$

On note  $\beta_1$  (respectivement  $\beta_2$ ) la compacité résiduelle des grains de la classe 1 (respectivement de la classe 2), mesurée isolément (i.e. quand la classe granulaire est considérée seule).

Si les gros grains sont dominants en proportion ( $y_1 \gg y_2$ ), ils remplissent le volume disponible sans tenir compte des petits grains présents et la compacité se définit par :

$$\gamma = \beta_1 + \Phi_2 = \beta_1 + (\Phi_1 + \Phi_2)y_2 = \beta_1 + \gamma * y_2$$

Soit 
$$\gamma = \frac{\beta_1}{1 - y_2}$$

Pour le mélange binaire de notre étude on a donc :

$$\gamma = \frac{\beta_1}{1 - y_2} = \frac{0,605}{1 - 0,327} = 0,899 \quad \text{soit} \quad \gamma = 89,9\%$$

La compacité virtuelle  $\gamma$  est donc nettement supérieure à la compacité expérimentale de 68%.

En prenant en compte l'effet de paroi, on obtient une compacité de :

$$\gamma = \frac{\beta_2}{1 - \left(1 - \beta_2 + b_{21} * \beta_2 \left(1 - \frac{1}{\beta_1}\right)\right) y_1} = \frac{0,55}{1 - (1 - 0,55) * 0,673} = 0,789$$

Soit  $\gamma = 78,9\%$ . La compacité virtuelle  $\gamma$  en prenant en compte l'effet de paroi est toujours supérieure à la compacité expérimentale de 68 %. L'approche théorique présente donc des limitations dès le squelette binaire, elle n'a donc pas été menée plus avant.

#### 5.4.2. Temps de prise Vicat

Afin de garantir l'utilisation industrielle des mortiers, le cahier des charges du projet MACH<sup>3</sup> impose un temps de prise Vicat compris entre 3 h et 24 h. Le début de prise doit être supérieur à 3 h pour écarter tout risque de prise dans le malaxeur. Le colis de déchets cimenté ne doit subir aucun choc violent pendant la prise, qui risquerait de l'endommager. C'est pourquoi il est souhaitable que le temps de prise ne soit pas trop long, afin de pouvoir évacuer les colis rapidement vers une zone de stockage, sans prendre de risques.

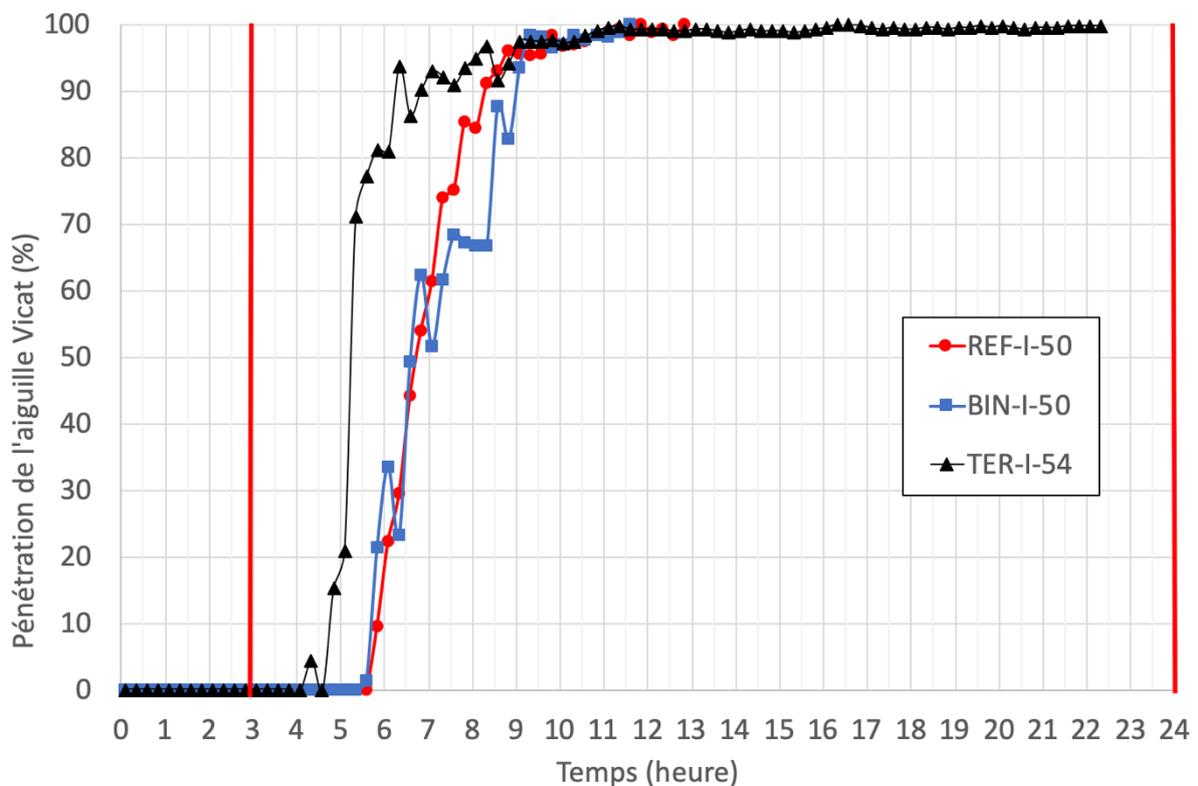


Figure III-17 : Etude de la prise des mortiers à base de ciment CEM I - profondeur de pénétration de l'aiguille Vicat (en % de la profondeur totale de 40mm) en fonction du temps.

Pour les mortiers à base de CEM I, la Figure III-17 représente l'évolution de la profondeur de pénétration de l'aiguille Vicat en fonction du temps ; les lignes verticales en rouge donnent l'intervalle de temps de prise requis. Le mortier de référence REF-I-50 (en rouge) présente un début et une fin de prise quasiment similaires au mortier binaire BIN-I-50. La modification du squelette granulaire ne semble pas affecter la prise du mortier. Par contre, l'ajout de  $MnO_2$  impacte légèrement le temps de début de prise, avec un temps de début de prise de près de 5h (mesuré à (5/40) mm/mm soit 12,5 %), au lieu de près de 6 h. pour les mortiers REF-I-50 et BIN-I-50. Le temps de fin de prise (mesuré à (38/40) mm/mm soit 95 %) ne présente pas de différence significative, quel que soit le mortier au CEM I considéré.

Malgré un début de prise plus rapide, le mortier ternaire TER-I-54 retenu respecte le cahier des charges, avec une prise comprise entre 3 et 24 heures.

La Figure III-18 représente les temps de prise de mortiers à base de CEM V. Le mortier de référence REF-V-50 présente un temps de début de prise de près de 11 h, et une fin de prise de 16h. Le mortier binaire a un début de prise très proche (de l'ordre de 10 h), mais un temps de fin de prise beaucoup plus long, obtenu après 20 h seulement. Comme pour le mortier au CEM I, l'ajout de MnO<sub>2</sub> sous forme de poudre diminue le temps de début de prise, avec une valeur de 7 h à 7 h30 (mortiers TER-V-48 et TER-V-50). Pour le mélange de poudre et granules de MnO<sub>2</sub> du mortier quaternaire, le temps de début de prise est le plus rapide, avec une valeur de 6 h15 (+/-5 minutes).

L'ajout de MnO<sub>2</sub> sous forme de poudre ou de (poudre+granules) diminue aussi significativement le temps de fin de prise par rapport aux mortiers de référence ou binaire : il vaut 15h pour les deux ternaires TER-V-48 et TER-V-50, et 10h45 (+/- 5 minutes) pour le QUAT-V-48, contre 16h (REF-V-50) et 20h (BIN-V-50). Par contre, le E/C (compris entre 0,48 et 0,50) n'influe pas significativement les temps de prise des mortiers TER-V.

En conclusion, malgré une accélération des temps de début et fin de prise, l'ensemble des mortiers ternaires et quaternaires au CEM V convient donc en termes de temps de prise.

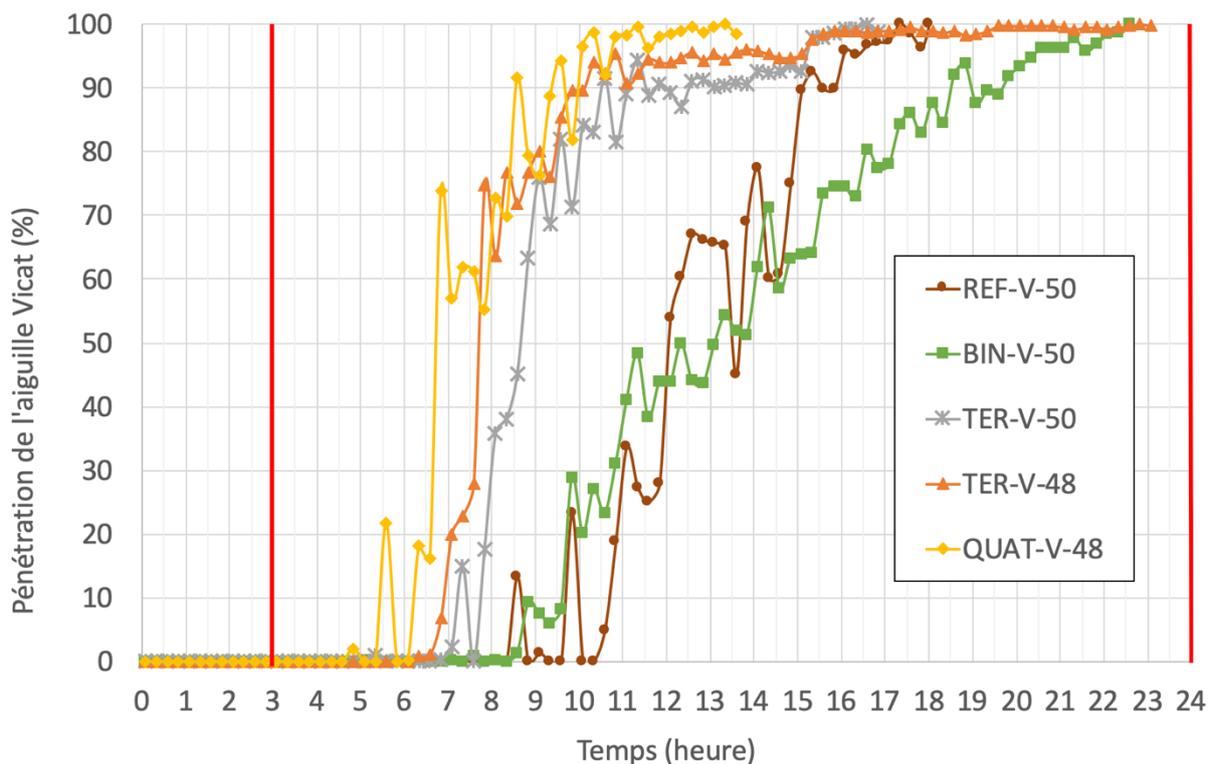


Figure III-18 : Etude de la prise des mortiers à base de ciment CEM V - profondeur de pénétration de l'aiguille Vicat (en % de la profondeur totale de 40mm) en fonction du temps.

#### 5.4.3. Homogénéité de la microstructure observée

L'homogénéité de la microstructure des mortiers ternaires et quaternaires, en particulier vis-à-vis de la répartition du MnO<sub>2</sub> en poudre ou en granules a été analysée au MEB.

La Figure III-19 (gauche) présente la microstructure typique du mortier REF-I-50, avec des amas de Portlandite présents à l'interface entre pâte et granulat. Pour le mortier ternaire TER-I-54, la Figure III-19 (droite) montre une excellente répartition du  $MnO_2$ . Les amas de Portlandite sont observés en taille et en quantité beaucoup plus limitée.

De même, pour le mortier ternaire TER-V-48, il reste des amas de Portlandite (Figure III-20, gauche). L'effet de paroi, pour lequel les grains les plus fins sont davantage présents à l'interface pâte/granulat, est bien observé (Figure III-20, droite). Ce mortier, ainsi que le TER-V-50, présentent une bonne homogénéité de la répartition du  $MnO_2$ , de la même façon que pour le TER-I-54.

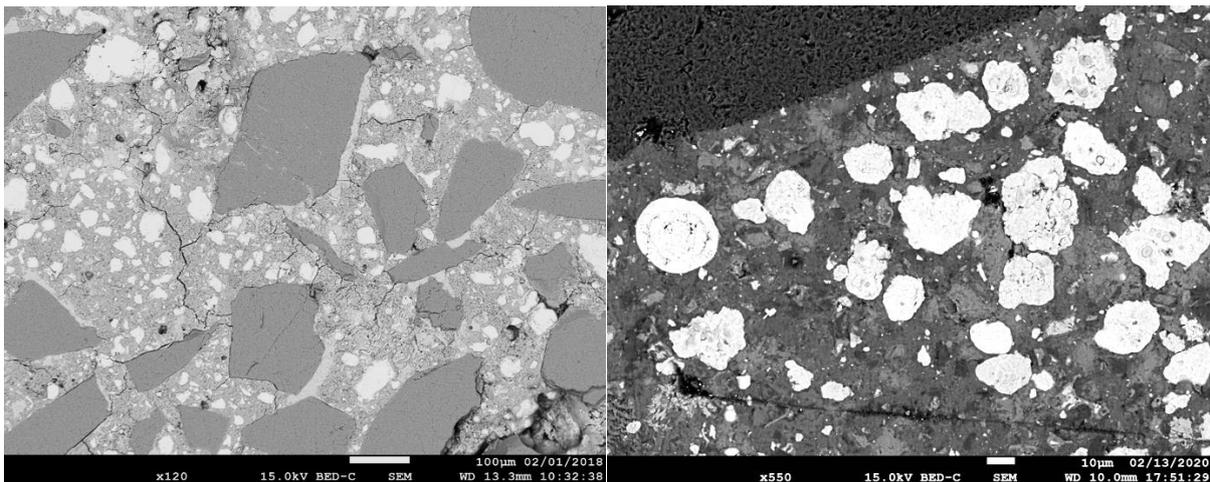


Figure III-19 : Observation au MEB en mode BSE de la microstructure typique (à gauche) d'un mortier REF-I-50 (grossissement x120) et (à droite) du mortier TER-I-54 (grossissement x550). Les fissures observées sont liées à la préparation des échantillons (séchage et surtout présence prolongée sous vide).

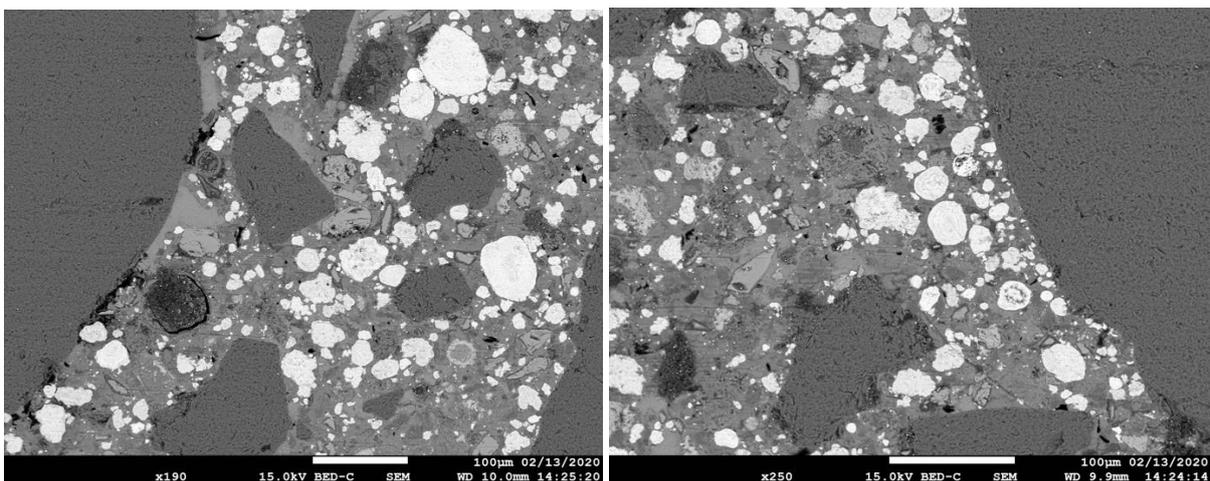


Figure III-20 : Observation au MEB en mode BSE de la microstructure typique d'un mortier TER-V-48 (grossissement x190 à gauche et x250 à droite)

La Figure III-21 montre la microstructure d'un mortier substitué avec des granules de cendres volantes : celles-ci ne sont pas endommagées. Elles ont résisté au malaxage réalisé pour la fabrication du mortier. Par contre, pour un mortier quaternaire fait avec des granules de  $MnO_2$  (Figure III-22), les granules ne sont pas aussi bien préservés. Elles ont été cassées, mais elles

ne sont pas trop dispersées dans la pâte de ciment. Le maintien d'une porosité intra-granule semble donc compromise.

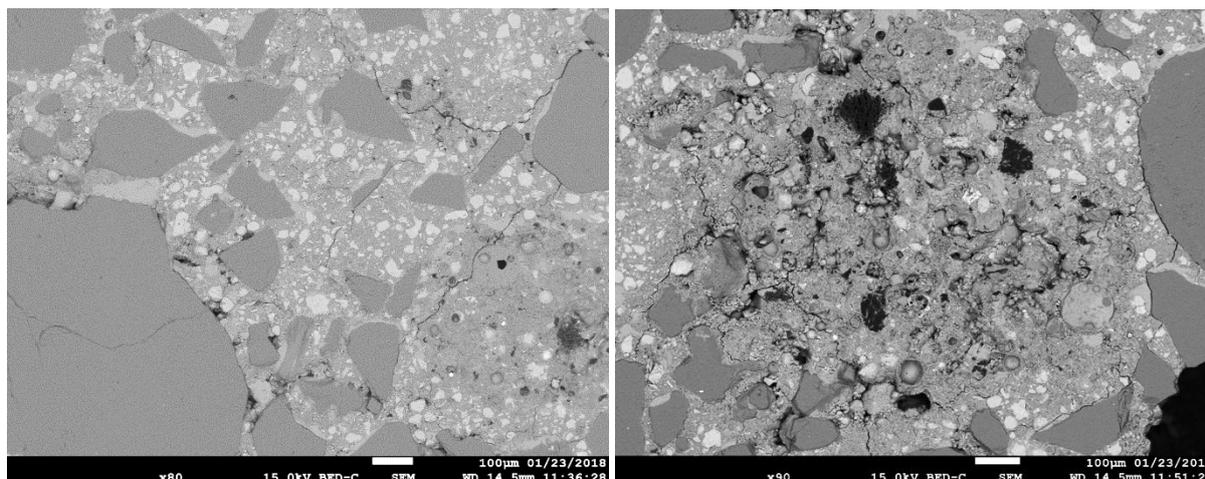


Figure III-21 : Observation au MEB en mode BSE de la microstructure typique d'un mortier substitué en partie par des granules de cendres volantes (grossissement x80 à gauche et x140 à droite)

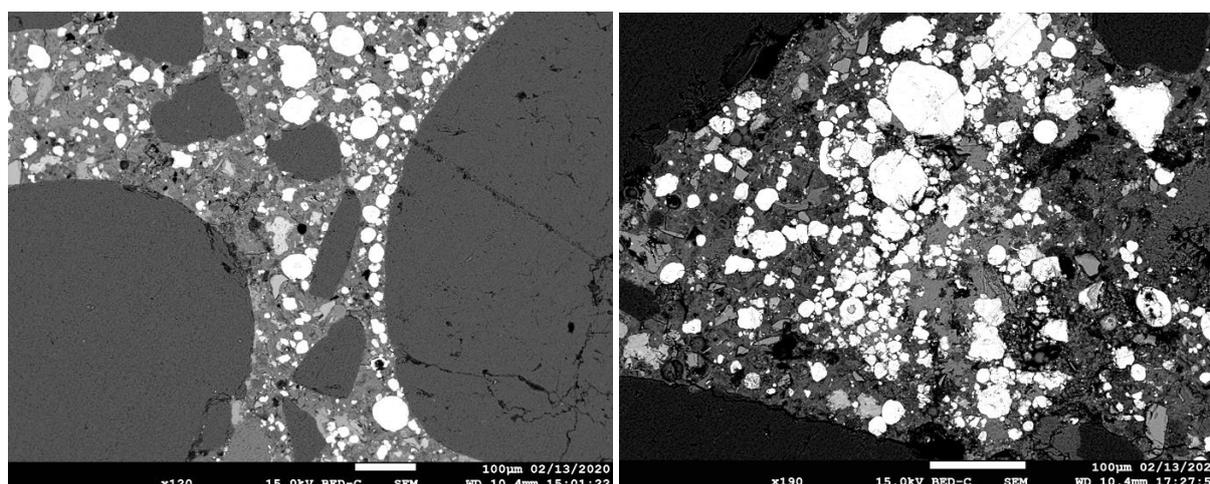


Figure III-22 : Observation au MEB en mode BSE de la microstructure typique d'un mortier QUAT-V-48 (grossissement x120 à gauche et x190 à droite)

## 6. Conclusions

Ce chapitre a développé une approche de formulation de mortiers incorporant une poudre fine de  $MnO_2$ , analogue du piègeur, en quantité significative (10 % de la masse totale), avec l'objectif de préserver le transfert de gaz, nécessaire au piégeage.

L'idée principale de cette approche est de compenser l'effet filler de la poudre de  $MnO_2$  par une déstabilisation limitée du squelette granulaire d'un mortier de référence, choisi comme étant le mortier normalisé pour l'évaluation de la résistance des ciments hydrauliques. Deux ciments Portland, pur et composé, ont été retenus, le second pour ces additions pouzzolaniques qui doivent consommer davantage d'eau que le CEM I et fournir un réseau poreux contenant moins d'eau, donc davantage favorable au transfert de gaz.

Parmi les contraintes industrielles, l'exigence sur la fluidité élevée (étalement d'au moins 20 cm au cône ASTM) est la plus forte, et a piloté le choix des modifications du squelette granulaire. En effet, toutes les formulations testées se basent sur le mortier normalisé (dosé à 450 kg de ciment/m<sup>3</sup> de mortier), et leurs performances mécaniques sont systématiquement au-dessus de l'exigence de 20 MPa à 7 jours en cure endogène. Pour la même raison, l'absence de ressuage à 24h, de ségrégation significative ou de retrait excessif sont attribués au fait que l'on déstabilise le mortier normalisé de façon limitée.

Ainsi, la déstabilisation opérée commence par ne retenir que deux classes granulaires du sable normalisé, en maximisant l'étalement, et en bon accord avec la littérature [De Larrard 1999] ; [Robinson et al. 2002] qui recommande de conserver une majorité de gros grains (ici 70 % en masse de grains compris entre 1,25 et 2,5 mm), complétés par des grains plus fins (ici 30 % de grains de taille < 0,160 mm). Il s'agit de mortiers binaires (au CEM I ou au CEM V).

A partir des mortiers binaires, l'ajout de MnO<sub>2</sub> en poudre est opéré à la proportion requise (10 %), en remplacement massique partiel de la classe granulaire fine (<0,160 mm) ; seul le rapport (E/C) est alors optimisé. Le respect de l'étalement fournit un mortier au CEM I à E/C=0,54 (dénommé TER-I-54) et au CEM V à E/C=0,48 et 0,50 (TER-V-48 et TER-V-50).

Afin de disposer de mortiers incorporant des granules poreux de MnO<sub>2</sub> (réalisés par cimentation à froid), une partie de la classe granulaire 1,25/2,5 mm a été remplacée par différentes proportions de granules dans un mortier au CEM V, qui dispose d'un plus grand étalement que le mortier ternaire au CEM I retenu. Comme il n'est pas possible de préserver la grande fluidité du mortier et de respecter les 10 % de MnO<sub>2</sub>, l'incorporation de granules est complétée en substituant une partie de la classe granulaire fine par de la poudre de MnO<sub>2</sub>. La formulation incorporant un maximum de granules en emploie 3,4 % et donne une formulation dénotée QUAT-V-48, à un E/C=0,48.

Les propriétés de base de ces formulations sont décrites dans les tableaux III-4 et III-5, en termes d'étalement, de performances mécaniques à 7 jours de cure endogène, de ressuage à 24h et de ségrégation, et de retrait à 300 jours de cure endogène.

En complément, l'étude théorique de compacité montre que les mortiers ainsi formulés ont une compacité égale ou supérieure à celle du mortier normalisé de référence, ce qui explique que notamment, le retrait à 300 jours de cure endogène soit similaire à celui des mortiers de référence pour l'ensemble des mortiers retenus.

Pour tous les mortiers incorporant du MnO<sub>2</sub> (en poudre ou en granules), le temps de début de prise est diminué par rapport aux mortiers sans MnO<sub>2</sub>. Le temps de fin de prise n'est impacté que pour les mortiers au ciment CEM V. L'ensemble reste dans la gamme exigée par l'application industrielle (3-24 h).

Finalement, la microstructure des mortiers est observée au MEB, et montre une excellente homogénéité de la répartition du MnO<sub>2</sub>. Par contre, contrairement aux granules de cendres volantes (testées en approche préliminaire), l'intégrité des granules de MnO<sub>2</sub> n'est pas conservée par le malaxage et la cure.

L'ensemble des formulations est donné dans le Tableau III-7 ci-dessus.

*Tableau III-7 : Formulation (en g et en L) des mortiers de référence et des mortiers prometteurs retenus*

Référence matériau	Pâte brevet CEA	REF-I 50	TER-I 54	REF-V 50	TER-V 48	TER-V 50	QUAT-V 48
Type de ciment	CEM I	CEM I	CEM I	CEM V	CEM V	CEM V	CEM V
E/C	0,6	0,5	0,54	0,5	0,48	0,5	0,48
Eau (g)	26,25	225	243	225	216	225	216
Ciment (g)	43,75	450	450	450	450	450	450
MnO <sub>2</sub> en poudre (g)	30	0	202,5	0	202,5	202,5	162
granules MnO <sub>2</sub> (g)							68
Sable (granulométrie complète)	0	1350	0	1350	0	0	0
Classe granulaire du sable (2,5 mm > d > 1,25 mm)	0	0	945	0	945	945	877
Classe granulaire du sable (0,160 mm > d > 0,063 mm)	0	0	202,5	0	202,5	202,5	243
Super-plastifiant	0	9	9	9	9	9	9
Volume total (litres)		1,0	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9

Nous allons voir au Chapitre 4 qui suit comment ces observations vont influencer le réseau poreux et les propriétés de transport de gaz des mortiers retenus.

## Chapitre 4 : Durabilité des mortiers de piégeage au ciment Portland

Les mortiers formulés doivent être validés du point de vue de leur durabilité, c'est-à-dire qu'il faut vérifier leur capacité à conserver leurs performances sur des échelles de temps longues, à être pérennes. Le chapitre 5 permettra d'en évaluer les performances de piégeage. Dans ce chapitre, la durabilité est quantifiée au moyen de deux approches complémentaires.

Dans une première partie, nous utilisons les indicateurs généraux de l'**approche performantielle [Baroghel-Bouny 2005]**. Celle-ci a été développée initialement pour la prévention de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction dans les bétons. Elle exige la caractérisation de paramètres fondamentaux pour limiter ces défauts, qui sont préjudiciables à la tenue dans le temps des matériaux et des structures (souvent en béton armé). De manière plus générale que ces deux pathologies, la durabilité est liée par **[Baroghel-Bouny 2005]** à l'aptitude du matériau cimentaire à résister à la pénétration d'agents agressifs, qu'il s'agisse de chlorures en phase aqueuse, de gaz ( $\text{CO}_2$  de l'air) en atmosphère plus ou moins humide ou autre.

De ce fait, les paramètres clés à identifier dans l'approche performantielle sont la porosité accessible à l'eau (corrélée à la résistance en compression) et, surtout, les propriétés de transport de fluide. Dans le cas de déchets dégageant des gaz à évacuer de façon contrôlée, nous avons focalisé le travail sur les propriétés de transport massique de gaz (perméabilité au sens de Darcy), à l'état partiellement saturé (c'est-à-dire sans séchage préalable). Dans ce cadre, les mortiers les plus prometteurs du chapitre 3 sont comparés aux mortiers de référence et à la pâte de ciment issue du brevet **[Lambertin et al. 2010]**.

Le chapitre présente tout d'abord les principales méthodes utilisées, puis la caractérisation du réseau poreux et des propriétés de transport de gaz sans séchage préalable puis après séchage, à différents âges (jusqu'à 180 jours de maturation endogène). L'objectif est, d'une part, de quantifier l'évolution de la perméabilité dans le temps. Si la perméabilité est faible, et qu'elle reste stable ou diminue, on aura obtenu des facteurs favorables à une bonne durabilité. Dans un second temps, il s'agit de déterminer par quels chemins de percolation le gaz traverse le matériau, et s'il s'agit des pores typiques du piègeur.

Dans une seconde partie (découpée en deux sections distinctes de ce chapitre), la durabilité est évaluée du point de vue des **interactions chimiques** entre le piègeur et le ciment Portland (solides et eau porale). Dans le premier cas, il s'agit de déterminer si la présence du piègeur modifie la structure du ciment hydraté. Nous avons vu au chapitre 3 que le  $\text{MnO}_2$  accélère le début de prise, mais l'effet sur les hydrates, garants des performances et de la durabilité du ciment, n'est pas encore connu. Dans le deuxième cas, il est connu que le  $\text{MnO}_2$  a des capacités d'adsorption de surface des cations, variables avec le pH, la nature et la concentration des

cations [Pretorius et al. 2001]. Pour l'eau porale typique des ciments Portland, à notre connaissance, l'ampleur de ce mécanisme n'est pas documentée.

## 1. Durabilité par l'approche performantielle

### 1.1. Matériaux

Dans cette partie, les mesures de perméabilité ont été effectuées sur les mortiers de référence (REF-I-50 et REF-V-50) et sur les mortiers au MnO<sub>2</sub> (TER-I-54, TER-V-48 et QUAT-V-48) conservés en cure endogène pendant 7, 28, 90 ou 180 jours. Pour chaque formulation, l'ensemble des échantillons testés appartient à une même gâchée. Les tailles d'échantillon et les conditions expérimentales sont décrites ci-dessous. Pour chaque formulation, trois échantillons différents ont été testés à chaque âge, soit un total de 12 échantillons par formulation, et 60 échantillons au total. Chaque échantillon étant testé à l'état partiellement saturé puis à l'état sec, cela correspond à 120 essais de perméabilité intrinsèque.

La caractérisation de la structure poreuse se fait sur ces mêmes mortiers, et en particulier sur les mêmes échantillons pour la porosité et le degré de saturation en eau.

### 1.2. Méthodes

Les différentes méthodes utilisées ici ont pu nécessiter une vidange complète du réseau poreux. Les méthodes de séchage utilisées dans ce but sont listées dans le Tableau IV-1 ci-dessous.

Tableau IV-1 : Méthode de séchage utilisée selon la caractérisation de durabilité effectuée

Technique de caractérisation	Méthode de séchage	Etat de l'échantillon
Porosité accessible à l'éthanol	Température (60°C)	massif
Porosité par intrusion au mercure	Température (105°C)	massif
Sorption/désorption d'azote	Température (105°C)	poudre broyée
Perméabilité à sec	Température (60°C)	massif

#### 1.2.1. Caractérisation de la structure poreuse

**Porosité et degré de saturation en eau.** Ces paramètres sont évalués sur les échantillons utilisés pour les mesures de perméabilité au gaz. Il s'agit de cylindres de 65 mm de diamètre et 10-15 mm de hauteur. Ils sont pesés à 7, 28 ou 90 jours pour quantifier leur masse initiale  $m_0$ , testés en perméabilité (voir ci-dessous) à l'âge considéré, puis séchés en étuve à 60°C jusqu'à stabilisation de leur masse sèche  $m_{sèche}$ . Pour obtenir la porosité, chaque échantillon sec est saturé à l'éthanol, plutôt qu'à l'eau ou à l'huile, parce que ce liquide ne réagit pas significativement avec le matériau [Zhang et al. 2011], et parce que sa viscosité est

suffisamment faible pour ne pas empêcher l'échantillon d'être saturé. A stabilisation de masse par immersion dans l'éthanol, on calcule alors la porosité de chaque échantillon comme :

$$\phi = \frac{V_{vides}}{V_{\text{échantillon}}} \text{ avec } V_{vides} = \frac{m_{\text{saturée éthanol}} - m_{\text{sèche}}}{\rho_{\text{éthanol}}}$$

Et son degré de saturation en eau  $S_w$  (avant le séchage à 60°C) est défini par :

$$S_w = \frac{V_{vides \text{ remplis d'eau}}}{V_{vides}} \text{ avec } V_{vides \text{ remplis d'eau}} = \frac{m_0 - m_{sèche}}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\text{Soit : } S_w = \frac{(m_0 - m_{sèche})}{(m_{\text{saturée éthanol}} - m_{sèche})} \frac{\rho_{\text{éthanol}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Cette définition implique que  $S_w = 0\%$  si le matériau est sec et  $S_w = 100\%$  si le matériau est saturé en eau. Plus la saturation en eau est importante, plus la perméabilité effective au gaz diminue (car il y a de moins en moins de portions du réseau poreux accessibles au gaz).

**Morphologie du réseau poreux au Microscope Electronique à Balayage (MEB).** Comme dans le chapitre 3, le MEB utilisé est un JEOL JSM-7800F LV doté d'une source FEG, de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La tension d'accélération utilisée est de 15 kV, et la distance de travail est fixe, comprise entre 11 et 14 mm.

Pour ce type d'analyse, et notamment afin de visualiser l'intérieur des particules de poudres, une préparation plus poussée a été effectuée : la poudre est séchée en étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation de la masse, imprégnée dans une résine époxy, et l'échantillon est poli en surface [Song et al. 2015] [Song et al. 2016]. Pour les mortiers, on arrête l'hydratation par échange de solvant à l'isopropanol, puis on sèche jusqu'à stabilisation de masse en mettant le matériau en enceinte hermétique à 23 %HR ; par la suite, le matériau est imprégné de résine époxy et poli en surface. Cette méthode a été utilisée pour observer les mortiers dans la 2<sup>e</sup> partie du chapitre.

**Géométrie du réseau poreux.** Aucune technique n'est capable à elle seule d'analyser la distribution de tailles de pores très étalée des mortiers ou des pâtes de ciment. C'est pourquoi il est nécessaire de coupler les méthodes afin de caractériser la gamme la plus large possible de tailles de pores des mortiers (Figure IV-1). Dans cette thèse, on utilise les méthodes indirectes quantitatives que sont la porosimétrie par intrusion de mercure et les isothermes de sorption/désorption d'azote [Neville 2000] ; [Scrivener et al. 2016], et la Microscopie Electronique à Balayage [Scrivener et al. 2016]. Au préalable, les échantillons sont séchés en étuve à 105°C. Comme on l'a vu dans le chapitre 2, les isothermes de sorption/désorption d'azote fournissent également la surface spécifique des pores du matériau [Thommes et al. 2015].

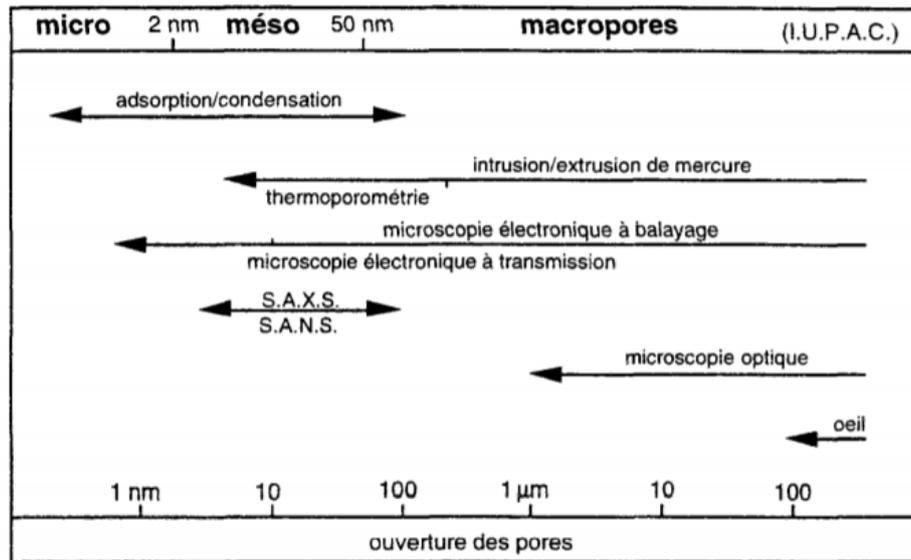


Figure IV-1 : Principales techniques de caractérisation du réseau poreux [Baroghel-Bouny 1994]

### 1.2.2. Propriétés de transport de gaz

La perméabilité est la propriété qui caractérise la capacité d'un matériau poreux à se laisser plus ou moins traverser par un fluide, sous forme liquide ou gazeuse [Skoczylas 1996] [Meziani et al. 1999]. On présente ci-dessous (Figure IV-2) un équipement typique du laboratoire, adapté à la mesure de la perméabilité au gaz.

L'essai est réalisé dans une cellule triaxiale remplie d'huile (qui assure un confinement évitant les fuites de gaz latérales). Le gaz traverse l'échantillon du bas vers le haut via les embases inférieure et supérieure de la cellule triaxiale.

Au préalable, l'échantillon de longueur  $L$  et de section  $A$  est placé dans une manchette souple fermée par des colliers de serrage pour l'isoler de l'huile. Il est soumis à une faible contrainte hydrostatique de 3 MPa, visant à éviter les fuites de gaz et à assurer son écoulement uniquement à travers l'échantillon. Toutes les expériences utilisent de l'azote (à une pureté de 99%). Un manomètre précis à  $\pm 0,001$  MPa est placé en amont de l'échantillon pour mesurer la pression de gaz en amont de l'échantillon  $P_1(t)$ .

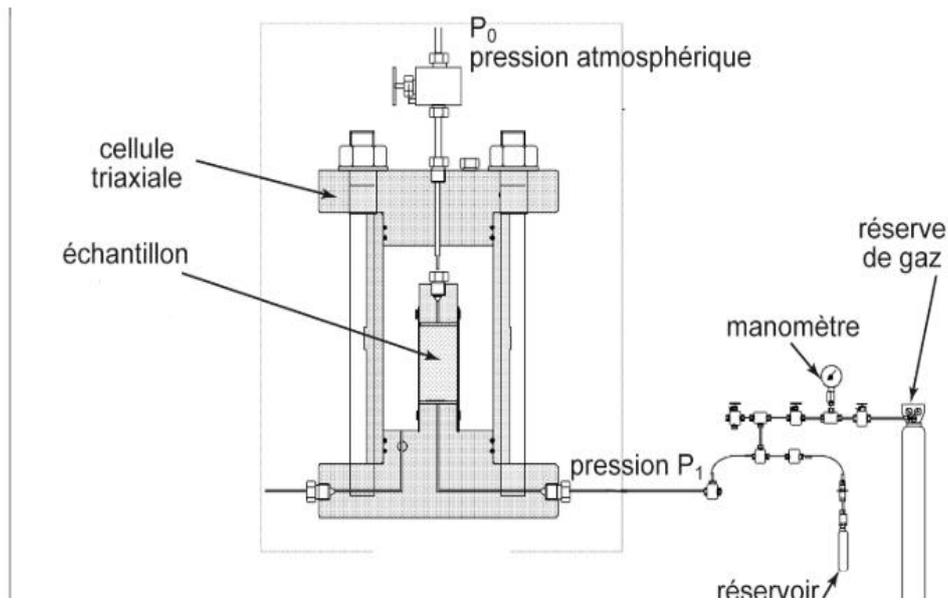


Figure IV-2 : Cellule triaxiale pour essai de perméabilité au gaz d'après [Meziani et al. 1999]

➤ Perméabilité apparente au gaz

La méthode de perméabilité aux gaz utilisée dans cette recherche nécessite un débit de gaz en régime permanent à un gradient de pression de gaz axial imposé ( $P_1 - P_0$ ) entre les extrémités de l'échantillon (écoulement axial) ; avec le dispositif expérimental utilisé ici,  $P_0$  est la pression atmosphérique et  $P_1$  est la pression de gaz en amont. Les effets de la gravité sont négligés. On suppose un écoulement quasi-stationnaire uniaxial d'un gaz parfait afin de dériver le débit moyen de volume de gaz [Davy et al. 2007], [Benachour et al. 2008], [Chen et al. 2009a], [Chen et al. 2009b] à partir d'une variation limitée  $\Delta P_1$  de la pression  $P_1(t)$  pendant un temps donné  $\Delta t$ .

La perméabilité apparente  $K_{app}$  à  $P_1(t)$  donné est alors calculée avec la relation :

$$K_{app} = \frac{2\mu LV_1}{A} \frac{\Delta P_1}{\Delta t. (P_{moy}^2 - P_0^2)}$$

Où  $\mu$  est la viscosité de l'azote (à une valeur de  $1,75 \cdot 10^{-5}$  Pa.s),  $V_1$  est le volume du réservoir tampon de gaz placé en amont du flux de gaz ( $V_1 = 150 \text{ cm}^3$ ),  $L$  la longueur et  $A$  ( $A = \pi/4 \cdot d^2$ ) la section de l'échantillon. Le deuxième terme est calculé à partir de  $\Delta t$ , défini au début de la mesure comme le pas d'acquisition,  $\Delta P_1$  est mesuré, et  $P_{moy}$  est calculé à partir de  $\Delta P_1$  :  $P_{moy} = P_1(t) - (\Delta P_1/2)$ .

En pratique, la pression  $P_1$  est fixée à une valeur initiale élevée de 1 MPa et elle est mesurée en continu jusqu'à atteindre 0,1 à 0,2 MPa. Les mesures brutes de la Figure IV-3 montrent un exemple de valeurs relevées par le capteur de pression (et de température) placé en amont de la cellule en fonction du temps. Par la suite, on calcule  $K_{app}$  à partir de trois valeurs données de  $P_1(t)$  de 1, 0,7 et 0,3 MPa. Pour chaque calcul,  $\Delta P_1$  est limité à 0,05 MPa (à 0,7 et 1 MPa) ou 0,01 MPa (à  $P_1(t) = 0,3 \text{ MPa}$ ), ce qui est très faible par rapport à  $P_1(t)$ .

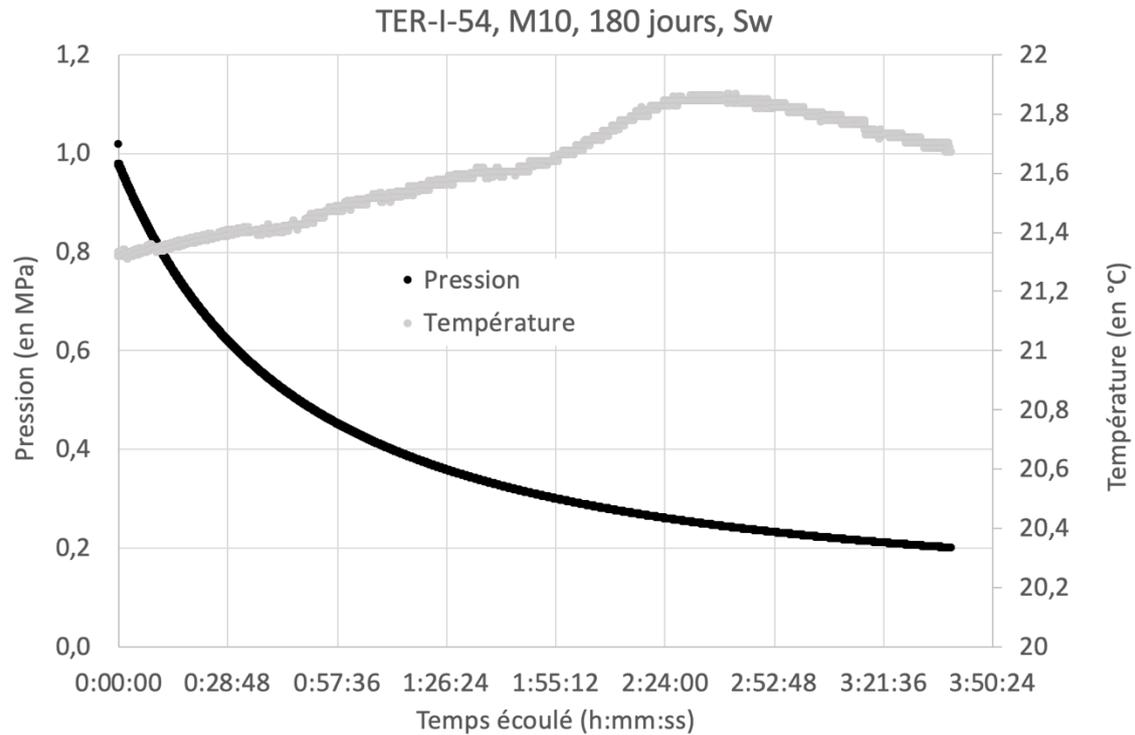


Figure IV-3 : Mesures brutes de pression de gaz (en noir) et de température (en gris) en fonction du temps pour un essai de perméabilité au gaz (azote) sur l'échantillon 10 du mortier TER-I-54 partiellement saturé en eau.

➤ Perméabilité intrinsèque au gaz

Le flux advectif de gaz au travers d'un matériau poreux induit des effets de glissement des molécules de gaz aux parois. Cet effet, identifié par **[Klinkenberg 1941]**, modifie la valeur de la perméabilité apparente mesurée selon la valeur du gradient de pression ( $P_1 - P_0$ ) appliqué. La mesure de  $K_{app}$  pour plusieurs valeurs de  $P_1(t)$  permet de déterminer la perméabilité intrinsèque aux gaz  $K_{int}$ , qui ne dépend pas « à priori » du fluide injecté, à l'aide de l'équation de Klinkenberg **[Klinkenberg 1941]** **[Lion 2008]** **[Liu 2012]** :

$$K_{app} = K_{int} \left( 1 + \frac{\beta}{P_{gazmoy}} \right)$$

Où  $K_{app}$  est la perméabilité apparente,  $\beta$  est le coefficient de Klinkenberg et  $P_{gazmoy}$  la pression moyenne du gaz, égale à  $(P_1 + P_0)/2$  (attention  $P_{gazmoy} \neq P_{moy}$ ). La perméabilité intrinsèque aux gaz est la propriété clé utilisée pour évaluer la durabilité d'un matériau à base de ciment **[Baroghel-Bouny 1994]**. Dans la relation précédente la perméabilité destinée à évaluer la durabilité est impérativement celle mesurée à l'état sec. Si le matériau est partiellement saturé, on parle alors de perméabilité effective qui va varier entre  $K_{int} = K_{sec}$  et 0 quand la saturation est de 100%. On conçoit bien qu'elle ne peut donc pas être utilisée comme critère de durabilité car non objective. Dans le cas du matériau non sec la relation ci-dessus prendra la forme :

À 7, 28 ou 90 jours,  $K_{eff}$  est déterminé comme la moyenne de trois échantillons différents par âge, sans séchage d'échantillon, c'est-à-dire à un niveau donné de saturation en eau  $S_w$ . Cela signifie que la perméabilité intrinsèque au gaz  $K_{eff}$  est une fonction de  $S_w$  :  $K_{eff}(S_w)$ .

Après avoir mesuré la perméabilité effective aux gaz  $K_{eff}(S_w)$  pour les échantillons partiellement saturés en eau, tous les échantillons sont séchés au four à 60 ° C jusqu'à stabilisation de la masse (pour éviter la macro-fissuration). Après avoir mesuré la masse sèche de l'échantillon  $m$  après séchage, on détermine la perméabilité apparente puis intrinsèque du matériau sec de la même façon que précédemment.

Afin de relier la perméabilité au gaz mesurée pour nos matériaux à leur durabilité, [Baroghel-Bouny 2005] propose la classification ci-dessous (Figure IV-4) qui relie les paramètres principaux de l'approche performantielle à une classe de durabilité donnée (de très faible à très élevée). Une durabilité élevée correspond ainsi à une perméabilité intrinsèque au gaz comprise entre  $10^{-16} \text{ m}^2$  et  $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ , associée à une porosité accessible à l'eau de l'ordre de 9 à 12%.

Tableau 1 – Durabilité « potentielle » vis-à-vis de la corrosion des armatures : classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité généraux (1)					
Indicateurs de durabilité généraux	Classes et valeurs limites				
	Durabilité potentielle				
	Très faible (TF)	Faible (F)	Moyenne (M)	Élevée (E)	Très élevée (TE)
Porosité accessible à l'eau $P_{eau}$ .....(en %)	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
Coefficient de diffusion effectif des chlorures $D_{eff}$ .....(en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de migration) $D_{app(mig)}$ .....(en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	> 50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	< 1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de diffusion) $D_{app(dif)}$ .....(en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )				< 5	
Perméabilité apparente aux gaz (2) $K_{app(gaz)}$ ..... (en $10^{-18} \text{ m}^2$ )	> 1 000	300 à 1 000	100 à 300	30 à 100	< 30
Perméabilité à l'eau liquide (à $P_{max}$ , par mesure directe du flux, après saturation) $k_{liq}$ ..... (en $10^{-18} \text{ m}^2$ )	> 10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	< 0,01
Teneur en $\text{Ca(OH)}_2$ (3) .....(% massique par rapport au ciment)	< 10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	$\geq 25$

(1) Les valeurs indiquées correspondent à des mesures réalisées selon les méthodes décrites dans l'article [C 2 245] sur des éprouvettes conservées préalablement dans l'eau. Ces valeurs sont valables pour des bétons âgés de 3 mois au plus.  
(2) Mesurée avec un perméamètre à charge constante à  $P_{entrée} = 0,2 \text{ MPa}$  et après étuvage à  $T = 105 \text{ °C}$  (taux de saturation  $s = 0$ ).  
(3) Pour des formules simples (par exemple sans addition pouzzolanique).

Figure IV-4 : Valeurs typiques des indicateurs de durabilité en lien avec la durabilité potentielle des matériaux [Baroghel-Bouny 2005]

➤ Perméabilité relative au gaz

Dans nos mortiers, certains pores sont remplis d'eau et d'autres sont remplis par l'air. Quand on leur applique un gradient de pression, le gaz s'écoule par les pores remplis par l'air mais l'écoulement est quasiment nul via les pores remplis d'eau (on verrait de l'eau en sortie du matériau dans le cas contraire). Cette perméabilité, plus faible que la perméabilité du matériau poreux sec, s'appelle perméabilité effective au gaz  $K_{eff}$  comme définie précédemment. Il existe de façon parallèle une perméabilité effective à l'eau pour décrire le

transport de l'eau dans le milieu partiellement saturé en eau. La perméabilité effective au gaz  $K_{eff}$  dépend du degré de saturation en eau du matériau  $S_w$ .

Par convention, c'est la perméabilité à l'état sec qui sert de référence pour les mesures de perméabilité au gaz à l'état partiellement saturé [Chen et al. 2012]. Ainsi, on définit une perméabilité relative  $K_{rel}$  au gaz comme le ratio entre la perméabilité effective  $K_{eff}(S_w) = K_{int}(S_w)$  au gaz et la perméabilité à l'état sec  $K_{sec}$  [Liu 2012] :

$$K_{rel} = \frac{K_{eff}(S_w)}{K_{sec}} = \frac{K_{int}(S_w)}{K_{sec}}$$

Dans cette thèse, toutes les perméabilités effectives sont des perméabilités pour lesquelles l'effet Klinkenberg a été pris en compte.

➤ Perméabilité et estimation du diamètre caractéristique de passage de gaz

Le modèle de perméabilité de Katz-Thompson [Baroghel-Bouny 1994], [Scherer 2007], [Song et al. 2016] a été élaboré initialement pour des empilements de sphères monodisperses, sans tenir compte de la nature du fluide considéré. Il permet de déterminer une perméabilité intrinsèque équivalente par la relation suivante :

$$K_{KT} = \frac{d_c^2 * \phi}{226 \tau}$$

Où  $\tau$  est la tortuosité moyenne du réseau de pores ;  $\phi$  est la porosité ;  $d_c$  est un diamètre dit critique de passage de fluide. Ce diamètre  $d_c$  représente une taille caractéristique de pores par lesquels transite le fluide. Etant exprimé au carré,  $d_c$  est le paramètre principal qui pilote la perméabilité selon ce modèle. Contrairement à  $d_c$  qui peut changer d'ordre de grandeur, les deux autres paramètres du modèle varient généralement peu : la tortuosité d'une pâte de ciment est de l'ordre de 2 à 4 [Song et al. 2019], et la porosité d'un mortier de l'ordre de 10-15% [Chen et al. 2009a].

Dans cette thèse, on se propose de corréler les perméabilités effectives au gaz à  $S_w$  donné avec une taille caractéristique de pore  $d_c$  issue de la relation de Katz-Thompson ci-dessus. Pour cela, on doit tenir compte du fait que toute la porosité du matériau n'est pas accessible au gaz. La porosité accessible au gaz est définie comme :

$$\phi_{\text{accessible au gaz}} = \phi_{\text{totale}} - \phi_{\text{remplie d'eau}}$$

$$\phi_{\text{accessible au gaz}} = \frac{V_{\text{vides total}} - V_{\text{vides remplis d'eau}}}{V_{\text{matériau}}}, \text{ avec } V_{\text{vides remplis d'eau}} = S_w V_{\text{vides total}}$$

$$\phi_{\text{accessible au gaz}} = \phi (1 - S_w)$$

En faisant l'hypothèse que la tortuosité  $\tau$  est égale à 1, on obtient alors un diamètre caractéristique de passage de gaz par la relation suivante :

$$d_c = \sqrt{\frac{K_{\text{gaz}} * 226}{\phi (1 - S_w)}}$$

### 1.3. Résultats et analyses : caractérisation du réseau poreux

Cette partie quantifie le réseau poreux des poudres ajoutées aux mortiers : le  $\text{MnO}_2$  utilisé comme analogue au piègeur, l' $\text{Ag}_2\text{O}$  et le piègeur lui-même, avant de déterminer leur contribution au réseau poreux des mortiers qui les incorporent.

#### 1.3.1 Réseau poreux des poudres

La Figure IV-5 présente la morphologie typique des pores des grains de  $\text{MnO}_2$  observés au MEB. Elle montre qu'ils présentent une porosité fine (en noir, visible jusqu'à quelques dizaines de nanomètres), localisée entre des couches concentriques et de façon plus désordonnée à cœur. Cette morphologie est identique pour le piègeur (voir plus loin, en Section 2).

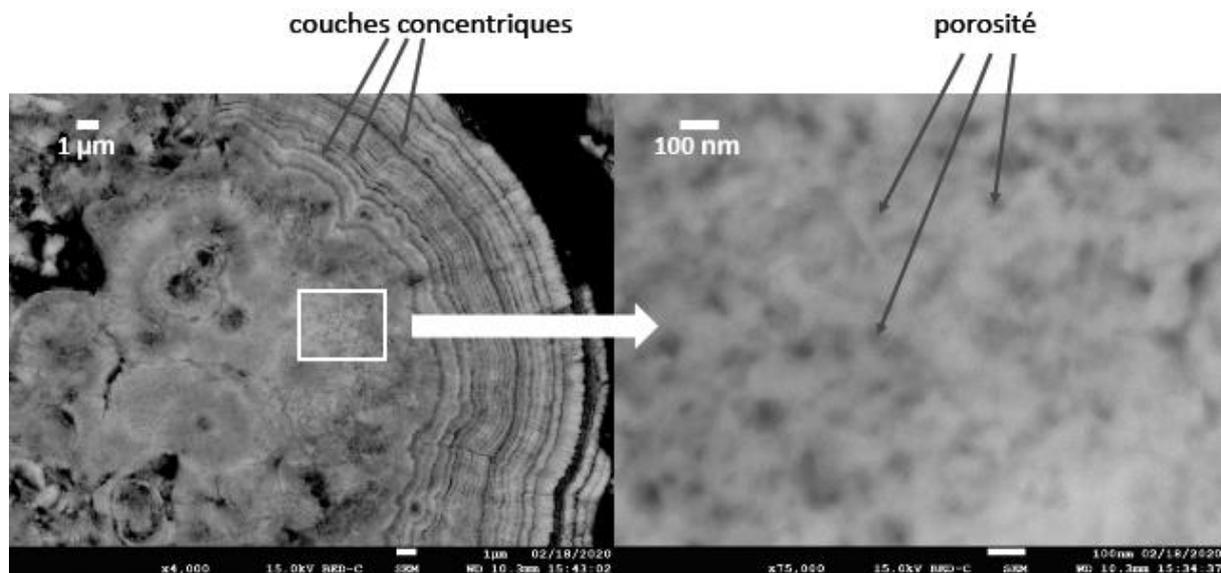


Figure IV-5 : Observation au MEB-BSE de la poudre de  $\text{MnO}_2$  seule incorporée dans une résine époxy (aucun contact avec du ciment Portland) à différents grossissements ( $\times 4k$  à gauche et  $\times 75k$  à droite).

Les résultats de sorption/désorption d'azote permettent de déduire des diamètres de pores moyens, par les approches BET et BJH (Figure IV-6). Pour le  $\text{MnO}_2$  et le piègeur, la taille moyenne des mésopores est de  $7,8 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$  à partir de la méthode BET, et de  $7,1 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$  pour la méthode BJH (à l'adsorption) ; les valeurs à la désorption sont systématiquement plus faibles. Ces valeurs correspondent aux tailles des pores observés au MEB à cœur des grains de  $\text{MnO}_2$  (Figure IV-5). Pour une pâte cimentaire, cette taille de pores est présente sous la forme des pores inter-amas de C-A-S-H (d'un diamètre de l'ordre de 4-30 nm) [McDonald et al. 2010] [Scrivener et al. 2011] [Brue et al. 2012] [Yio et al. 2014]. Pour l' $\text{Ag}_2\text{O}$ , la taille moyenne des mésopores est du même ordre (bien que légèrement plus élevée), avec une valeur de  $9,5 \text{ nm}$  (à partir de la méthode BET), et de  $9,6 \text{ nm}$  pour la méthode BJH (à l'adsorption).

Ces mesures montrent que l'ajout de  $MnO_2$  ou de piègeur à un mortier Portland va apporter des pores fins, nanométriques, qui ne vont pas forcément être comblés par les hydrates du ciment, et qui seront donc potentiellement accessibles au gaz pour le piégeage d'hydrogène.

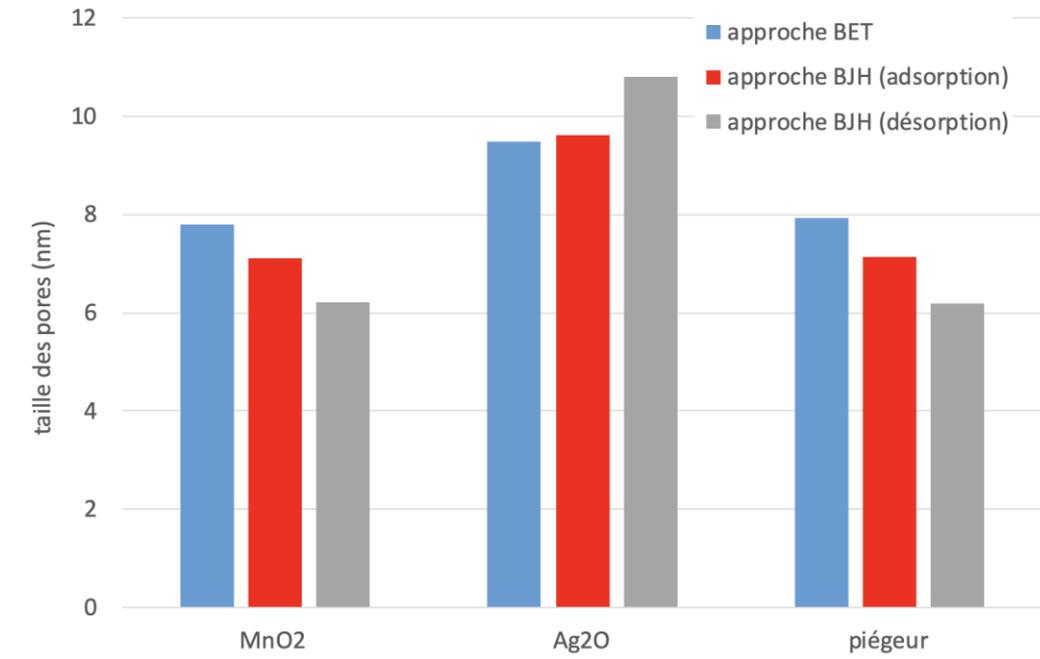


Figure IV-6 : Taille des pores (diamètre en nm) déduits de la sorption/désorption d'azote selon les modèles BET et BJH, pour les poudres de  $MnO_2$ ,  $Ag_2O$  et piègeur. Les deux approches calculent le diamètre de pores comme le rapport entre  $4x$  le volume de pores  $V$  ramené à leur aire cumulée  $A$ .

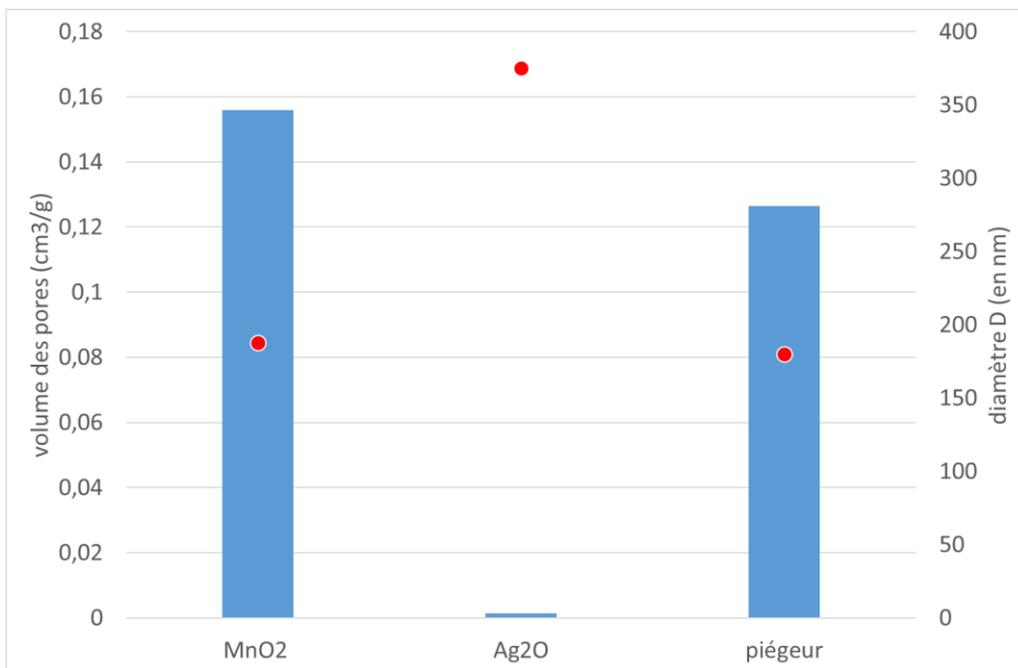


Figure IV-7 : Volume des pores en  $cm^3/g$  et diamètre maximum utilisé pour le calcul du volume de pores (en nm), pour les poudres de  $MnO_2$ ,  $Ag_2O$  et de piègeur  $MnO_2/Ag_2O$ .

La Figure IV-7 montre le volume total des pores déduit des isothermes de sorption d'azote à la pression relative  $P/P_0$  de 98% (valeur proche du maximum de pression relative utilisé), en supposant un diamètre maximum  $D$  (représenté également). Avec l'addition d' $\text{Ag}_2\text{O}$  qui est très peu poreux (avec un volume de pores de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ), le piègeur a un volume poreux légèrement inférieur à celui du  $\text{MnO}_2$  seul ( $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), mais il reste relativement élevé avec une valeur de  $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Si on utilise la masse volumique absolue du  $\text{MnO}_2$  à  $5,45 \text{ g.cm}^{-3}$  [Green et al. 2018], cela donne une porosité de 84% pour le  $\text{MnO}_2$  et (en négligeant la masse volumique absolue de l' $\text{Ag}_2\text{O}$ ), une porosité de l'ordre de 60% pour le piègeur (fait à 87% de  $\text{MnO}_2$  poreux). Bien que les hydrates de la pâte vont sans doute boucher en partie cette porosité, et que les poudres sont incorporées à 10% en masse seulement, l'addition de  $\text{MnO}_2$  ou de piègeur au mortier va apporter une porosité supplémentaire non négligeable, avec des tailles de pores typiques de l'ordre de la dizaine de nm.

### 1.3.2 Réseau poreux des mortiers de piégeage

Analysons maintenant les réseaux poreux des mortiers de référence REF-I-50 et REF-V-50 (sans  $\text{MnO}_2$  ou piègeur) et les mortiers formulés TER-I-54, TER-V-48 et QUAT-V-48, au  $\text{MnO}_2$  ou au piègeur.

#### ➤ Caractérisation de la porosité

Tableau IV-2 : Porosité par saturation à l'éthanol pour les matériaux de référence et les mortiers de piégeage (à base de  $\text{MnO}_2$ )

Matériau	Porosité à 7 jours (%)	Porosité à 28 jours (%)	Porosité à 90 jours (%)	Porosité à 180 jours (%)
REF-I-50	12,6 +/-0,5	12,1 +/-0,6	12,3 +/-0,3	11,8 +/-0,2
TER-I-54	15,2 +/-0,3	14,7 +/-0,1	14,9 +/-0,4	14,0 +/-0,2
REF-V-50	13,4 +/-0,5	13,4 +/-0,4	15,7 +/- 3,1	12,2 +/-0,0
TER-V-48	17,2 +/-0,5	14,6 +/- 0,0	14,3 +/-0,4	12,5 +/-0,3
QUAT-V-48	16,3 +/-0,5	15,6 +/-0,7	14,0 +/-1,2	14,0 +/-0,8

Les porosités sont données dans le Tableau IV-2 ci-dessus, pour les matériaux de référence et les mortiers au  $\text{MnO}_2$ . La porosité mesurée pour les mortiers de référence est usuelle pour ces matériaux. Par exemple, pour un mortier de même formulation que le REF-I-50, mais fait avec un ciment Portland CEM II, [Chen et al. 2009a] [Chen et al. 2013] mesurent une porosité moyenne à l'éthanol de  $12,9\% \pm 0,1$  après six mois de cure à 60%HR.

Pour les mortiers REF-I-50 et TER-I-54, la porosité n'évolue pas significativement dans le temps. Par exemple, pour le TER-I-54, la porosité à 7 jours est de  $15,2\% \pm 0,3$  et elle vaut des valeurs similaires (à  $14,0\% \pm 0,8$ ) à 180 jours.

Par contre, sans doute du fait des réactions pouzzolaniques qui perdurent dans le matériau et bouchent progressivement les pores, la porosité des mortiers au CEM V diminue entre 7 et 180 jours. Par exemple, pour le mortier TER-V-48, la porosité chute de 17,2% +/-0,5 à 7 jours, à 12,5% +/-0,3 à 180 jours.

La porosité de la pâte de ciment du brevet [Lambertin et al. 2010] a été déterminée sur 5 échantillons, par saturation à l'éthanol, à une moyenne de 37,2% +/- 0.1. La porosité des mortiers de piégeage représente donc moins de la moitié de la porosité de la pâte du brevet. Étant donné que sans séchage, la porosité des mortiers est également partiellement remplie d'eau, tous les mortiers de piégeage ont forcément une capacité de transport de gaz beaucoup plus limitée que la pâte du brevet. Ceci va permettre un passage plus progressif des gaz au travers du matériau, afin de donner davantage de temps au piégeur pour agir.

➤ Caractérisation de la surface spécifique

La surface spécifique des matériaux de référence (pâte du brevet et mortiers) et des mortiers formulés au MnO<sub>2</sub> ou au piégeur est présentée dans le Tableau IV-3. Après le séchage à 105°C, la surface spécifique BET de tous les mortiers de piégeage se situe entre 5,4-5,5 m<sup>2</sup>/g (pour QUAT-V-48), 6,0-6,9 m<sup>2</sup>/g (pour TER-V-48) et 9,2-10,2 m<sup>2</sup>/g (pour TER-I-54). C'est moins de la moitié de la surface spécifique de la pâte du brevet (à 21,9 m<sup>2</sup>/g). Nous verrons au chapitre 5 si ce résultat est susceptible de limiter leur capacité de piégeage de H<sub>2</sub>.

*Tableau IV-3 : Mesures de la surface spécifique BET (par sorption/ désorption d'azote) pour la pâte de ciment du brevet, les mortiers de référence, et pour les mortiers de piégeage formulés avec du MnO<sub>2</sub> ou du piégeur (MnO<sub>2</sub> / Ag<sub>2</sub>O).*

Matériau	MnO <sub>2</sub> ou piégeur (MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O)	Séchage (°C)	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)
Pâte du brevet	MnO <sub>2</sub>	32 puis 60°C	21,9
REF-I-50	aucun	105	5,0
TER-I-54	MnO <sub>2</sub>	105	9,2
TER-I-54	piégeur	105	10,2
REF-V-50	aucun	105	3,4
TER-V-48	MnO <sub>2</sub>	105	6,9
TER-V-48	piégeur	105	6,0
QUAT-V-48	MnO <sub>2</sub>	105	5,5
QUAT-V-48	piégeur	105	5,4

➤ Caractérisation de la distribution de taille de pores

Le réseau de pores des mortiers a été étudié plus en détail *via* la distribution de tailles des pores, à la fois par Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM, voir Figure VI-8), et par sorption-désorption d'azote avec l'approche BJH (voir Figure IV-9 pour le mortier TER-I-54).

La PIM montre que la taille de pore principale, au pic de la distribution, est très proche quel que soit le mortier considéré. Comme attendu, la distribution est bien bimodale, avec un pic principal à 77 nm pour le REF-I-50, 88 nm pour le TER-I-54, 88 nm pour le REF-V-50, 98 nm pour le TER-V-48, et 110 nm pour le QUAT-V-48. Le pic secondaire est compris entre 6 et 8 nm pour l'ensemble des mortiers. Il semble que le pic principal soit légèrement décalé vers les pores plus grands lorsqu'on rajoute du  $MnO_2$ , mais la variation est relativement limitée. Il serait utile de doubler les mesures (ce qui n'a pas été possible), pour assurer qu'il s'agit d'une différence significative. Les valeurs de la taille du pic principal pour les mortiers de référence (77 et 88 nm) sont plus élevées que celle du mortier de même formulation, fait au CEM II, de **[Chen et al. 2013]** (à une valeur de 40 nm, mesurée par PIM également). Pour la pâte de ciment des bétons à haute performance Andra, faite avec un CEM I, un  $E/C=0,43$  et du super-plastifiant, la taille de pores principale mesurée par PIM ou par imagerie 3D est plutôt comprise entre 30 et 50 nm **[Zhang et al. 2017]** ; **[Song et al. 2019]**, ce qui est également cohérent avec les tailles de pores inter-agrégats des C-A-S-H **[Scrivener et al. 2011]**. La plupart des valeurs de la littérature sont donc inférieures aux mesures de PIM pour les matériaux de référence.

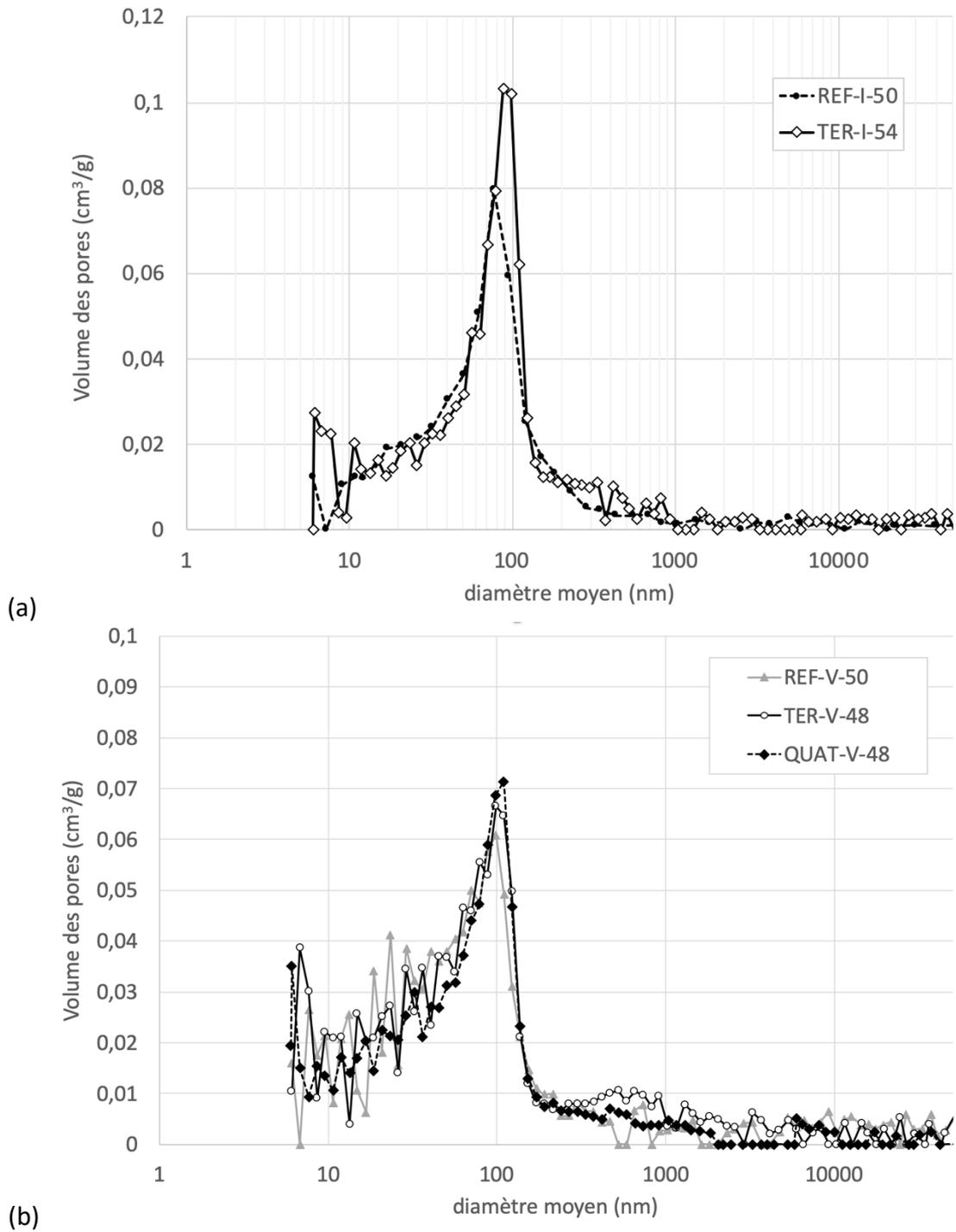


Figure IV-8 : Distributions de taille de pores des mortiers au  $MnO_2$  déterminées par Porosimétrie d'Intrusion au Mercure (PIM) a) pour les mortiers à base de ciment CEM I, et b) pour les mortiers à base de ciment CEM V.

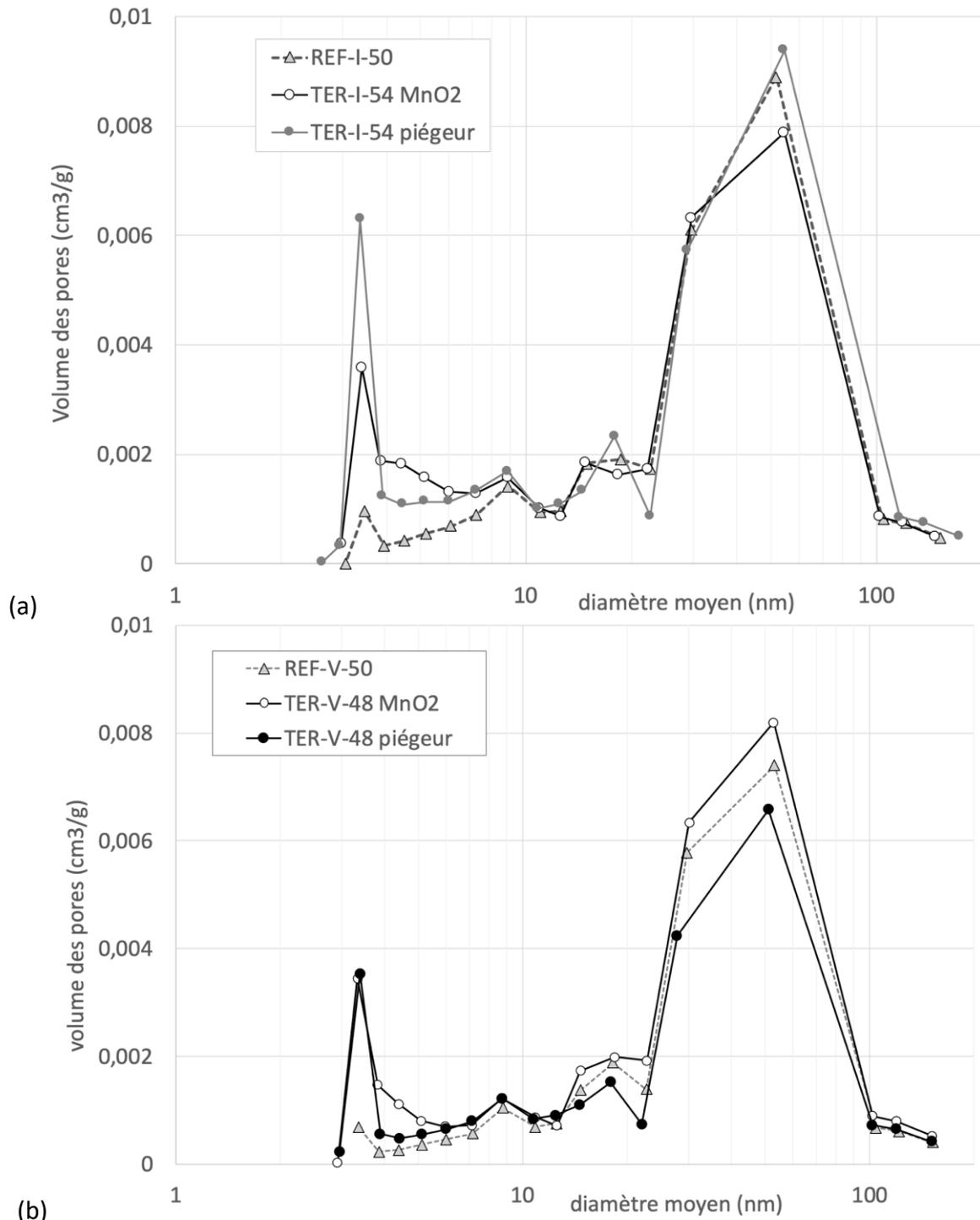


Figure IV-9 : Distribution de taille de pores en  $\text{cm}^3/\text{g}$  (par sorption/désorption d'azote et approche BJH) pour les mortiers (a) : au CEM I, REF-I-50 et TER-I-54 au  $\text{MnO}_2$  ou au piègeur ; (b) : au CEM V, REF-V-50 et TER-V-48 au  $\text{MnO}_2$  ou au piègeur.

En complément, les distributions de taille de pores obtenues par sorption/désorption d'azote ont été réalisées pour chaque formulation de référence, et pour les mortiers avec  $\text{MnO}_2$  ou piègeur (voir Figure IV-9 et Tableau IV-4). Pour chaque mortier, on a une distribution bimodale, qui présente des différences limitées de valeur de tailles principales de pores. Dans le cas du mortier TER-I-54 par exemple (Figure IV-9), la taille de pore principale est à 54,5 nm que l'on utilise du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur, et le second pic est à 3,4 nm dans les deux cas. Pour

le TER-V-48 au MnO<sub>2</sub>, le pic principal est à 53 nm (51 nm pour le même mortier au piègeur), et le pic secondaire est à 3,4 nm dans les deux cas. Pour le QUAT-V-48 au MnO<sub>2</sub>, le pic principal est à 50 nm (47 nm pour le même mortier au piègeur), et le pic secondaire est à 3,4 nm dans les deux cas. Par contre, pour les mortiers de référence, le pic secondaire est plutôt à 18 nm que 3 nm.

Pour chaque mortier, la taille principale de pore diffère par rapport aux résultats de PIM, de telle façon que les résultats de sorption/désorption d'azote donnent des tailles plus petites, et plus cohérentes avec la littérature.

➤ Prédiction de la perméabilité par l'approche de Katz-Thompson

A partir des tailles de pores principales de la sorption/désorption d'azote et des porosités moyennes (Tableau IV-2), en supposant une tortuosité de 1, la relation de Katz-Thompson permet de prédire la perméabilité à l'état sec des matériaux (Tableau IV-4).

Ainsi, si le pic principal correspond à un réseau poreux percolant, la perméabilité à l'état sec des matériaux est prédite à un ordre de grandeur de 10<sup>-18</sup> m<sup>2</sup>. Si seul le pic secondaire est caractéristique d'un réseau poreux percolant, alors la perméabilité à l'état sec prédite est plutôt de l'ordre de 10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup> pour les mortiers de référence. Elle est de 10<sup>-21</sup> à 10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup> pour les mortiers au MnO<sub>2</sub> ; cette valeur est plutôt typique de la perméabilité des roches argileuses telles que l'argilite de Bure [Song et al. 2015].

Tableau IV-4 : Calcul des perméabilités à l'état sec des mortiers à partir des mesures de sorption/désorption d'azote (deux tailles principales de pores), utilisant la relation de Katz-Thompson avec une tortuosité de 1

Matériau	d_azote1 (nm)	d_azote2 (nm)	porosité	K_KatzThompson1 (m <sup>2</sup> )	K_KatzThompson2 (m <sup>2</sup> )
REF-I-50	52	18,6	0,12	1,5 x 10 <sup>-18</sup>	2,3 x 10 <sup>-19</sup>
TER-I-54 au MnO <sub>2</sub>	54	3,4	0,14	1,8 x 10 <sup>-18</sup>	0,8 x 10 <sup>-20</sup>
REF-V-50	53	18,2	0,15	1,8 x 10 <sup>-18</sup>	2,2 x 10 <sup>-19</sup>
TER-V-48 au MnO <sub>2</sub>	53	3,4	0,15	1,8 x 10 <sup>-18</sup>	0,8 x 10 <sup>-20</sup>
QUAT-V-48 au MnO <sub>2</sub>	47	3,4	0,15	1,5 x 10 <sup>-18</sup>	0,8 x 10 <sup>-20</sup>

Pour le mortier de même formulation que le REF-I-50 étudié dans [Chen et al. 2009a], c'est l'ordre de grandeur de 10<sup>-18</sup> m<sup>2</sup> qui a été mesuré dans un état partiellement saturé S<sub>w</sub> de l'ordre de 60%, pour lequel il existe un réseau accessible au gaz de proportions significatives (40% des pores sont remplis d'air). Après séchage à 60°C, la perméabilité apparente du mortier de [Chen et al. 2009a] est de 1,8x10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>. Selon la relation de Katz-Thompson, cette perméabilité correspond à des pores de 165 nm avec une tortuosité de 1 et une porosité de

15%, et de 400 nm avec une tortuosité de 4 et une porosité de 10%. La publication complémentaire [Chen et al. 2013] montre qu'après un séchage à 60°C, des fissures inférieures à 1 micron sont observées par analyse au MEB. La perméabilité au gaz de l'ordre de  $10^{-17}$  m<sup>2</sup> est attribuée à un début de fissuration due au séchage, pourtant léger, à 60°C. Une perméabilité de l'ordre de  $10^{-18}$  m<sup>2</sup> pour ces mortiers est davantage représentative d'un état intact, et elle est obtenue dans un état partiellement saturé en eau.

Dans tous les cas, si la perméabilité reste inférieure à  $3 \times 10^{-17}$  m<sup>2</sup>, il s'agit d'un matériau de durabilité élevée [Baroghel-Bouny 2005] (Figure IV-4).

➤ Caractérisation des micropores

Les isothermes de sorption d'azote permettent de déterminer la proportion de micropores, c'est-à-dire de pores de moins de 2 nm dans les matériaux. Etant donnée la structure de la nsutite, il s'agit très probablement dans son cas des pores correspondant aux tunnels 1x1 et 2x1 (voir Chapitre 1). On utilise le fait que ces micropores sont remplis en premier lors de la sorption d'azote, jusqu'à une pression relative ( $P/P_0$ ) de 0,1 [Thommes et al. 2015].

Tableau IV-5 : Résultats de sorption d'azote : quantité d'azote adsorbée en cm<sup>3</sup>/g à ( $P/P_0$ ) = 0,1, correspondant à la quantité de micropores présents dans le matériau

Matériau	Quantité Adsorbée (cm <sup>3</sup> /g) à $P/P_0=0,1$
MnO <sub>2</sub>	19,3
piégeur (MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O)	13,9
REF-I-50	1,2
BIN-I-50	1,2
TER-I-54 (MnO <sub>2</sub> )	2,2
TER-I-54 (piégeur)	2,5
REF-V-50	0,8
TER-V-48 (MnO <sub>2</sub> )	1,6
TER-V-48 (piégeur)	1,4
QUAT-V-48 (MnO <sub>2</sub> )	1,3
QUAT-V-48 (piégeur)	1,3

Le Tableau IV-5 donne la quantité de ces micropores pour les poudres de MnO<sub>2</sub>, de piégeur, et pour les mortiers faits sans ou avec ces poudres. Dans le MnO<sub>2</sub>, leur quantité est significative, avec une valeur de 19,3 cm<sup>3</sup>/g, et cette valeur reste élevée dans le piégeur (à 13,9 cm<sup>3</sup>/g). Par contre, dans les mortiers, la quantité de micropores est inférieure d'un ordre de grandeur. En l'absence de MnO<sub>2</sub> ou de piégeur, elle vaut 0,8 à 1,2 cm<sup>3</sup>/g. Lorsqu'on mélange 10% de poudre dans ces mortiers, la quantité de micropores est doublée, et varie entre 1,3 et 2,2 cm<sup>3</sup>/g. Les essais de piégeage du Chapitre 5 montreront si cette quantité (en

supposant qu'elle soit disponible en milieu partiellement saturé en eau) suffit à générer un piégeage de l'hydrogène.

#### 1.4. Résultats et analyses : caractérisation des propriétés de transport de gaz

Cette partie doit confirmer la bonne durabilité des mortiers formulés, en donnant l'ordre de grandeur de leur perméabilité au gaz à l'état partiellement saturé (suite à une cure endogène), puis à l'état sec, en fonction de leur âge (7, 28, 90 ou 180 jours). La relation de Katz-Thompson utilisée à l'état partiellement saturé donnera la taille caractéristique de pore permettant le passage du gaz, afin de déterminer s'il s'agit d'une taille pouvant correspondre aux pores typiques du piègeur.

##### 1.4.1 Propriétés de transport de gaz à l'état partiellement saturé en eau

La perméabilité intrinsèque au gaz de la pâte du brevet [Lambertin et al 2010] a été mesurée sur 3 échantillons à une valeur moyenne de  $1.5 \pm 0.4 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ . Cet ordre de grandeur est relativement élevé et correspond à une durabilité moyenne [Baroghel-Bouny 2005] et Figure IV-4. Dans notre étude, nous recherchons une matrice cimentaire laissant circuler le gaz mais également capable de le retenir suffisamment longtemps pour que le piégeage d'hydrogène (ou tritium) puisse se faire efficacement, malgré l'environnement humide du mortier. Dans ce contexte, une perméabilité inférieure à celle de la pâte de ciment serait utile.

**Mortiers au CEM I.** Pour les mortiers au CEM I REF-I-50 et TER-I-54, la Figure IV-10 présente les perméabilités effectives au gaz et les niveaux de saturation en eau  $S_w$  correspondants, en fonction de la durée de maturation. Trois valeurs de perméabilité (correspondant à trois échantillons différents) sont données par formulation et durée de maturation. La valeur moyenne de ces trois échantillons est représentée sur la Figure IV-10 par les marqueurs reliés entre eux. La Figure IV-11 présente de la même façon les perméabilités effectives au gaz et les niveaux de saturation en eau  $S_w$  en fonction de la durée de maturation pour les mortiers à base de ciment CEM V : REF-V-50, TER-V-48 et QUAT-V-48.

La perméabilité du mortier TER-I-54 ne présente pas de différence significative avec celle du mortier de référence REF-I-50, et elle reste stable dans le temps jusqu'à 180 jours. Ainsi, pour le mortier TER-I-54, la perméabilité moyenne vaut  $1 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \pm 0,9$  à 7 jours ; elle évolue jusqu'à  $3 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \pm 4$  à 180 jours. La présence de  $\text{MnO}_2$  dans le TER-I-54 ne diminue pas la perméabilité moyenne. La variabilité des mesures à une formulation, une gâchée, un conditionnement et un âge donnés est attendue pour ces matériaux [Chen et al. 2012].

Par ailleurs, les mortiers passent d'une saturation proche de 100% à 7 jours à 91%  $\pm 0,5$  (TER-I-54) ou 82%  $\pm 3$  à 180 jours (REF-I-50), c'est-à-dire qu'ils se dé-saturent légèrement, sans que cela impacte significativement leur perméabilité au gaz. Si la saturation à 7 jours était effectivement de 100% alors la perméabilité au gaz serait nulle.

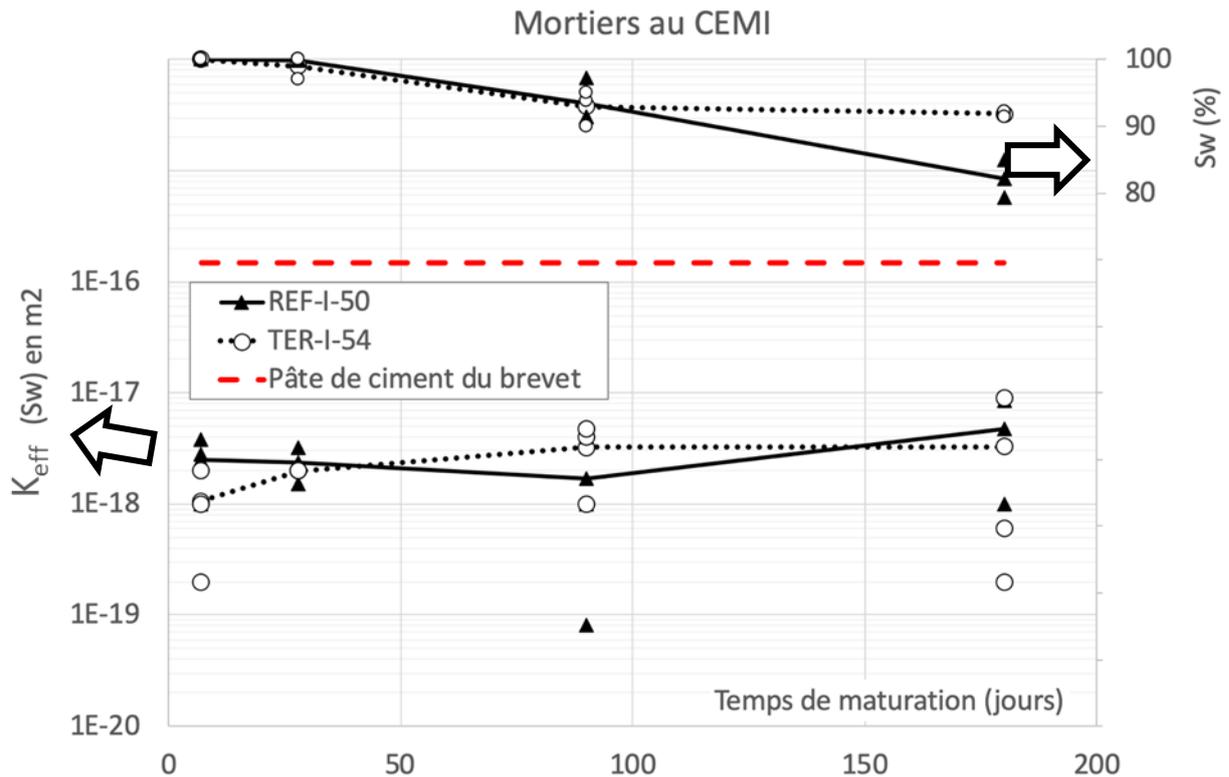


Figure IV-10 : Perméabilités effectives au gaz (en bas) et degrés de saturation en eau  $S_w$  (en haut) en fonction de la durée de cure endogène (7, 28, 90 ou 180 jours) pour les mortiers à base de CEM I : REF-I-50 et TER-I-54.

**Analyse des résultats.** Comparons ces résultats aux prédictions faites avec la relation de Katz-Thompson (Tableau IV-4), qui utilise les caractéristiques du réseau poreux à l'état sec (et en particulier une taille caractéristique de pore de l'ordre de 50 nm). On constate que les mortiers à l'état partiellement saturé (et même très saturé), ont le même ordre de grandeur de  $10^{-18} \text{ m}^2$  que la prédiction par l'approche de Katz-Thompson. Cela signifie que le transport de gaz par perméation au travers des mortiers est piloté par des pores de l'ordre de 50 nm, qui ne sont pas remplis d'eau lorsque les mortiers sont proches de 100% de saturation en eau. La cure endogène permet au mortier de s'hydrater et de consommer suffisamment d'eau pour libérer ce réseau poreux de son eau ; le volume de ce réseau percolant au gaz est suffisamment limité pour que la saturation mesurée donne 100% (ce qui traduit les limites de la précision permise par le protocole expérimental). Cela signifie aussi que la formulation est l'étape clé pour piloter le transport de gaz de ces mortiers.

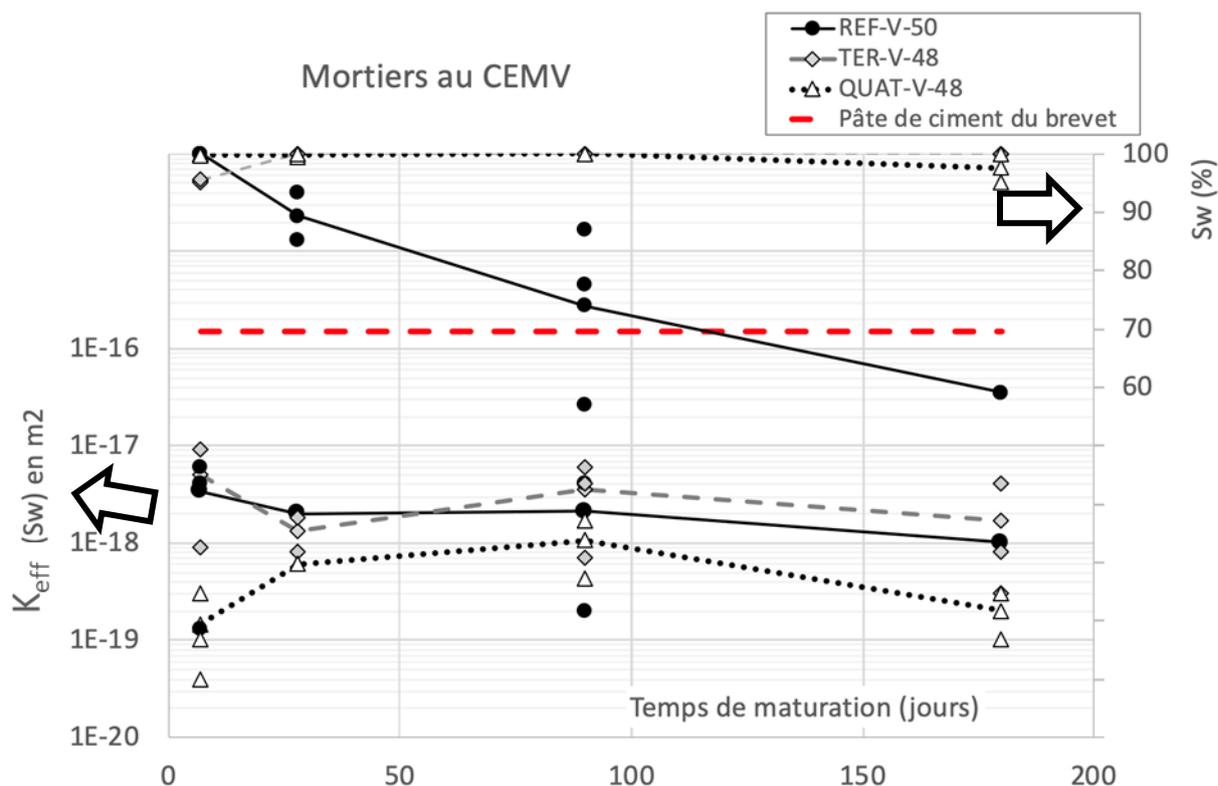


Figure IV-11 : Perméabilités effectives au gaz et niveaux de saturation en eau  $S_w$  en fonction de la durée de maturation (7, 28, 90 et 180 jours en conditions endogènes) pour les mortiers à base de CEM V : REF-V-50, TER-V-48 et QUAT-V-48

**Mortiers au CEM V.** Pour les mortiers à base de CEM V, le cas du mortier de référence est à part. En effet, la perméabilité intrinsèque du REF-V-50 augmente avec l'âge (depuis  $3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  +/-3 à 7 jours jusqu'à  $2,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  +/-25 à 180 jours), en même temps que la saturation en eau  $S_w$  diminue de près de 100% jusqu'à 54%. Cette évolution est attribuée à la poursuite de l'hydratation du ciment CEM V *via* les réactions pouzzolaniques qu'il permet.

Par contre, pour les mortiers au  $\text{MnO}_2$ , le degré de saturation reste très élevé jusqu'à 180 jours : il ne diminue qu'à 95% pour un seul échantillon de QUAT-V-48, et reste près de 100% pour tous les autres. Le maintien du  $S_w$  permet à la perméabilité au gaz de rester basse, et de rester stable. Pour le TER-V-48, la perméabilité moyenne reste à l'ordre de grandeur de  $10^{-18} \text{ m}^2$ , avec une valeur de  $4,9 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  +/-4 à 7 jours, et  $1,7 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  +/-1,8 à 180 jours ; pour le QUAT-V-48, la perméabilité moyenne reste à l'ordre de grandeur de  $10^{-19} \text{ m}^2$ , avec une valeur de  $1,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  +/-1,3 à 7 jours, et  $2,0 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  +/-1 à 180 jours. Cette stabilité est attribuée à la présence du  $\text{MnO}_2$ , qui semble retenir davantage l'eau dans le mortier. En effet, la surface spécifique des mortiers au  $\text{MnO}_2$  est plus élevée que celle des mortiers de référence, ce qui induit davantage de rétention d'eau par adsorption en surface.

**Analyse des résultats.** Pour les mortiers au CEM V, sans ou avec  $\text{MnO}_2$ , la prédiction de perméabilité par l'approche Katz-Thompson est de l'ordre de  $10^{-18} \text{ m}^2$  (Tableau IV-4).

Les mesures directes de perméabilité au gaz sont bien de cet ordre de grandeur pour le REF-V-50 et le TER-V-48, mais elles sont plus faibles d'un ordre de grandeur pour le QUAT-V-48.

La porosité et les distributions de taille de pores mesurées par sorption/désorption d'azote des mortiers REF-V-50, TER-V-48 ne présentent pas de différence suffisante avec le QUAT-V-48 pour expliquer cette différence de perméabilité. Celle-ci est probablement due, soit à l'agencement spatial des pores, soit à la répartition spatiale de l'eau dans le matériau. Il est possible que la présence de granules de  $MnO_2$  favorise la rétention d'eau dans le mortier, encore davantage que sa présence en poudre, de façon à boucher davantage de pores pour le passage de gaz lorsque le matériau est très saturé. La mesure directe des perméabilités à l'état sec (dans la section ci-dessous) permettra une comparaison plus directe avec le modèle de Katz-Thompson, sans effet de l'eau dans le système poral.

### 1.4.2 Propriétés de transport de gaz à l'état sec

La Figure IV-12 présente les perméabilités intrinsèques au gaz après séchage des échantillons en étuve à 60°C, en fonction de la durée de maturation (7, 28, 90 et 180 jours en conditions endogènes) pour le mortier de référence REF-I-50 et le mortier de piégeage TER-I-54. La Figure IV-13 présente les perméabilités à l'état sec pour les mortiers à base de ciment CEM V : REF-V-50 et les mortiers de piégeage TER-V-48 et QUAT-V-48.

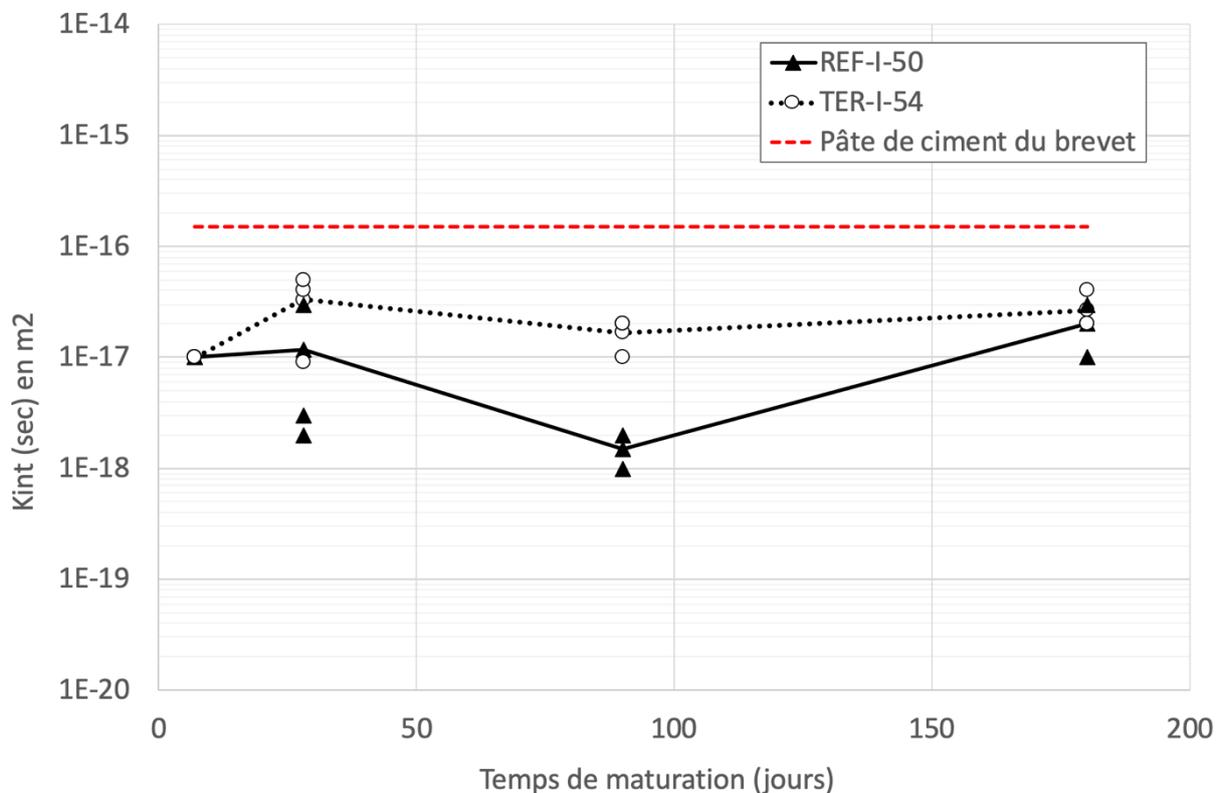


Figure IV-12 : Perméabilités intrinsèques au gaz après séchage en étuve (60°C) en fonction de la durée de maturation (7, 28, 90 et 180 jours en conditions endogènes) pour les mortiers à base de ciment CEM I : REF-I-50 et TER-I-54

Tous les mortiers de piégeage à base de CEM I et CEM V présentent après séchage une perméabilité moyenne de l'ordre de  $10^{-17} \text{ m}^2$ , plus proche de la perméabilité de la pâte du brevet ( $1,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ ). Les résultats précédents démontrent l'importance du degré de saturation en eau ( $S_w$ ) : plus un matériau est saturé en eau, plus le pourcentage de pores disponibles pour le passage du gaz est réduit [Sercombe et al. 2007]. C'est pourquoi après séchage, on constate une augmentation de la perméabilité moyenne pour tous les échantillons.

On note également que la perméabilité à l'état sec n'est pas significativement impactée par l'âge du matériau : elle reste stable dans le temps, pour les mortiers au CEM I ou au CEM V. Pour le TER-I-54, la perméabilité la plus élevée est de  $5 \times 10^{-17} \text{ m}^2$  ; pour le TER-V-48, elle est de  $2 \times 10^{-17} \text{ m}^2$  et pour le QUAT-V-48 elle est de  $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ . Ce sont seulement les mortiers au CEM V qui conservent une perméabilité compatible avec une durabilité élevée [Baroghel-Bouny 2005].

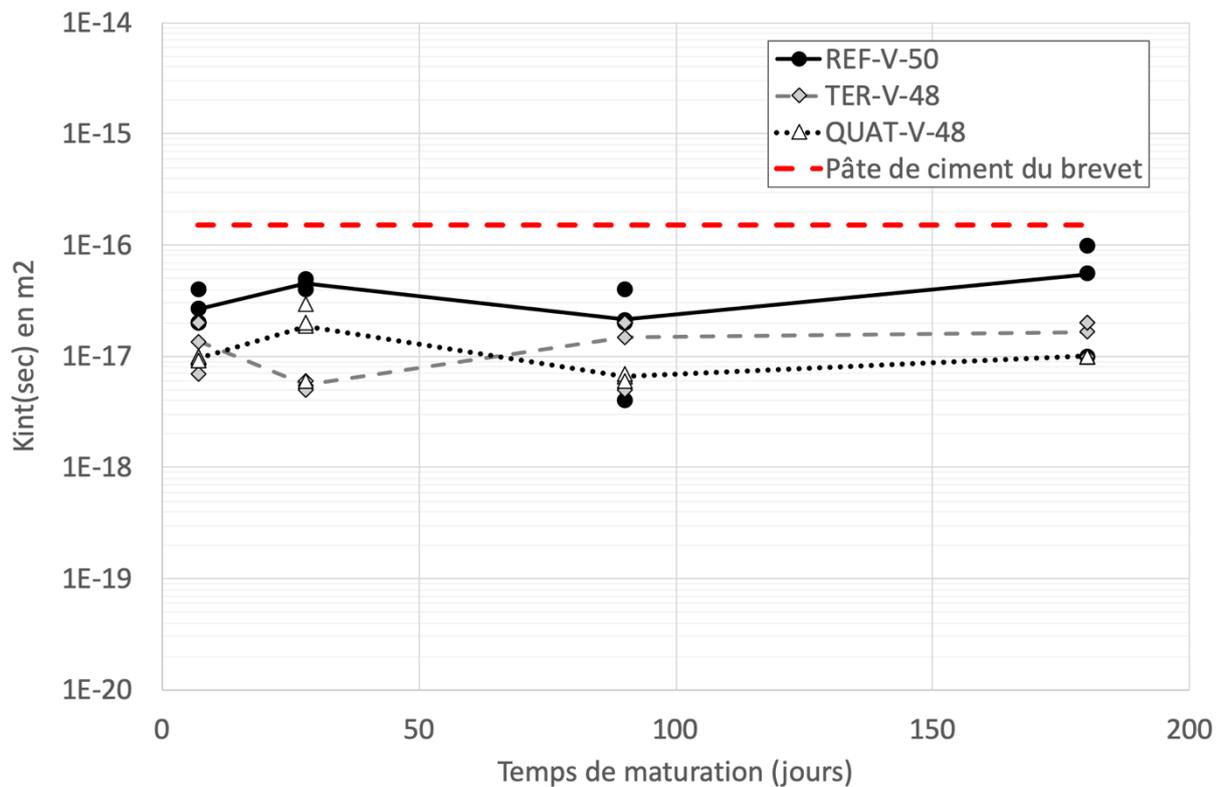


Figure IV-13 : Perméabilités intrinsèques au gaz après séchage en étuve ( $60^\circ\text{C}$ ) en fonction de la durée de maturation (7, 28, 90 et 180 jours en conditions endogènes) pour les mortiers à base de ciment CEM V : REF-V-50, TER-V-48 et QUAT-V-48

**Analyse des résultats.** L'approche de Katz-Thompson permet de comparer les perméabilités à l'état sec mesurées (Figures IV-12 et IV-13) et calculées (Tableau IV-4).

Il existe une différence d'un ordre de grandeur entre (1) les valeurs  $K_{int}$  (sec) calculées à partir de mesures de taille de pores par sorption/désorption d'azote sur matériau sec ( $10^{-18}$  m<sup>2</sup>) et (2) les valeurs mesurées expérimentalement sur matériau sec ( $10^{-17}$  m<sup>2</sup>).

En utilisant les perméabilités expérimentales à l'état sec, les tailles caractéristiques de pores sont déduites par l'approche de Katz-Thompson (Figure IV-14). On constate qu'elles varient entre 122 et 250 nm pour le TER-I-54, 92-174 nm pour le TER-V-48 et 102-164 nm pour le QUAT-V-48. Ces tailles de pores correspondent aux pores capillaires, et sont bien supérieures aux tailles des pores des hydrates. Bien qu'étant supérieures aux tailles de pores au pic, ce sont des tailles de pores présentes dans les distributions obtenues par sorption/désorption d'azote sur matériau sec (Tableau IV-4 et Figures IV-9). Ainsi, le transport de gaz se fait sur matériau sec via des pores capillaires de grande taille (dans une gamme 92-250 nm), qui ne sont pas les pores au pic des distributions données par la sorption-désorption d'azote. Il est possible que ces pores soient des micro-fissures, présentes en quantité limitée, et donc différentes du diamètre de pores au pic, mais pilotant la perméabilité au gaz, qui est, elle, très sensible à la micro-fissuration [Chen et al. 2013]. En tout état de cause, il ne s'agit pas de pores typiques des nanopores du piègeur, mais de pores bien plus grands.

### 1.5. Conclusions

Pour les mortiers formulés TER-I-54, TER-V-48 et QUAT-V-48, les valeurs de perméabilité intrinsèque au gaz, à l'état saturé ou sec, restent stables avec l'âge, de 7 à 180 jours en cure endogène.

Par rapport à la pâte de ciment de référence, les mortiers de piégeage ne sont pas séchés, et c'est pourquoi ils sont très saturés en eau ( $S_w = 90$  à  $100\%$ ). A  $S_w$  élevé, la perméabilité moyenne au gaz est de l'ordre de  $10^{-19}$ - $10^{-18}$  m<sup>2</sup> pour tous les mortiers ; à l'état sec, elle est de au maximum de  $3 \times 10^{-17}$  m<sup>2</sup>, ce qui les classe dans les matériaux à durabilité élevée [Baroghel-Bouny 2005]. Comparativement, la perméabilité intrinsèque à l'état sec de la pâte du brevet [Lambertin et al. 2010] est plus élevée de deux à trois ordres de grandeur (à  $1,5 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>), et se situe dans la gamme des durabilités moyennes.

## 2. Interactions entre ciment Portland et piègeur

Cette partie évalue l'effet du piègeur sur le ciment Portland durci : influe-t-il sur le degré d'hydratation du ciment ? modifie-t-il la structure de ses hydrates ou induit-il la formation de nouvelles phases chimiques ?

Pour cette étude, on travaille sur pâte de ciment uniquement, pour éviter les interférences dues à la présence du squelette granulaire siliceux. On procède de façon comparative, en considérant la pâte de ciment durcie à un âge donné, seule ou incorporant le  $\text{MnO}_2$  ou le piègeur ( $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ ). La caractérisation chimique classique des poudres utilisées (par fluorescence X, DRX et MEB) est présentée en Annexe A4.3.

Dans ce qui suit, les méthodes utilisées sont décrites, et en particulier les méthodes d'arrêt de l'hydratation et de séchage des ciments, les protocoles d'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD), de DRX et de RMN.

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) permettent d'évaluer l'avancement des réactions d'hydratation (cinétique), et l'impact éventuel du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur.

La diffraction des rayons X (DRX) informe sur l'évolution chimique des phases cristallines des échantillons en présence du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur. Comme les hydrates (C-A-S-H) du ciment sont très mal cristallisés, leur analyse quantitative est réalisée par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide (noyaux  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ ). Cette méthode donne également des informations sur les phases anhydres ( $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$ ) et des phases cristallines présentes dans la pâte.

### 2.1. Méthodes

#### 2.1.1 Fabrication des échantillons

Les pâtes ont été réalisées avec les mêmes E/C que les mortiers de piégeage, soit 0,5 et 0,54 pour le ciment CEM I et 0,48 et 0,5 pour le CEM V (Tableau IV-6). Elles ont été testées après 7 jours ou 127 jours de cure endogène. La durée de 127 jours est choisie afin d'être proche de la durée de maturation et de la microstructure des matériaux qui seront soumis à l'irradiation (cf Chapitre 5).

Chaque gâchée de pâte est faite avec la même quantité de ciment (15 g). Pour les pâtes contenant du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur, la poudre est rajoutée en plus, à 10% de la masse totale. Par exemple, la pâte de ciment au CEM I à E/C=0,48 est composée de 15,00 g de ciment, 7,20 g d'eau et éventuellement 2,46 g de  $\text{MnO}_2$  ou de piègeur. Après mélange et homogénéisation, la pâte est coulée dans un tube scellé et entouré de parafilm pour limiter au maximum les échanges avec l'atmosphère. La maturation se fait en conditions endogènes, à température ambiante (21°C). A 7 ou 127 jours de maturation, l'hydratation est arrêtée par la méthode d'échange de solvant décrite ci-après.

Tableau IV-6 : Liste des matériaux étudiés par ATG/ATD, DRX et RMN

Nom de la formulation	type de ciment	E/C	durée de maturation	Présence de MnO <sub>2</sub> ou piègeur	ATG/ATD	DRX	RMN
I-50-7J	CEM I	0,5	7 jours	non	X	X	X
I-50-Mn-7J				MnO <sub>2</sub>	X	X	X
I-50-G-7J				piégeur	X	X	X
I-54-7J		0,54		non	X		X
I-54-Mn-7J				MnO <sub>2</sub>	X		X
I-54-G-7J				piégeur	X		X
V-48-7J	CEM V	0,48		non	X		X
V-48-Mn-7J				MnO <sub>2</sub>	X		X
V-48-G-7J				piégeur	X		X
V-50-7J		0,5		non	X	X	X
V-50-Mn-7J				MnO <sub>2</sub>	X	X	X
V-50-G-7J				piégeur	X	X	X
I-50-7J	CEM I	0,5	127 jours	non	X	X	X
I-50-Mn-127J				MnO <sub>2</sub>	X	X	X
I-50-G-127J				piégeur	X	X	X
I-54-127J	CEM I	0,54		non	X		X
I-54-Mn-127J				MnO <sub>2</sub>	X		X
I-54-G-127J				piégeur	X		X
V-48-127J	CEM V	0,48		non	X		X
V-48-Mn-127J				MnO <sub>2</sub>	X		X
V-48-G-127J				piégeur	X		X
V-50-127J	CEM V	0,5		non	X	X	X
V-50-Mn-127J				MnO <sub>2</sub>	X	X	X
V-50-G-127J				piégeur	X	X	X

### 2.1.2 Méthodes de séchage pour l'arrêt d'hydratation des pâtes de ciment

Afin de travailler à un degré de maturation donné, il est nécessaire d'arrêter l'hydratation des pâtes de ciments avant de les caractériser par ATG-ATD, DRX ou RMN. Plusieurs méthodes sont décrites dans la littérature : le séchage thermique, l'échange de solvant et la lyophilisation [Konecny et al. 1993], [Korpa et al. 2006], [Zhang et al. 2011], [Stephant 2015]. Le choix de la technique appropriée dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que le temps, la propriété du matériau que l'on souhaite étudier et surtout l'équipement disponible.

La lyophilisation et l'échange de solvant à l'alcool isopropylique (isopropanol) sont parmi les techniques les plus efficaces et les moins destructrices. Le solvant, miscible à l'eau, est utilisé pour remplacer l'eau dans les pores et arrêter ainsi l'hydratation. C'est un solvant dont la petite taille moléculaire (de l'ordre de 0,515 nm) lui permet de pénétrer dans les plus petits pores pour remplacer l'eau ; son point d'ébullition plus bas facilite l'élimination du solvant sans chauffer (ce qui évite d'affecter la structure et la composition du ciment).

En préliminaire à cette étude, les deux méthodes ont été testées sur les pâtes maturées pendant 7 jours. La lyophilisation donne des résultats comparables à l'échange de solvant pour déterminer la teneur en portlandite (suite à l'ATG/ATD), les phases cristallines présentes (par DRX) et la structure des C-A-S-H (par RMN du solide). Elle dégrade par contre légèrement l'ettringite (tri-sulfo-aluminate de calcium) au profit de l'AFm (mono-sulfo-aluminate de calcium). Dans ce qui suit, seule la méthode par échange de solvant a été utilisée.

#### **Protocole expérimental :**

En pratique, l'échantillon est d'abord broyé au mortier en agate, pesé puis immergé dans l'isopropanol au minimum trente minutes, comme [Lahalle 2016]. Le solvant diffuse dans la pâte et remplace progressivement la solution interstitielle. Après la durée d'immersion retenue, le solvant est complètement éliminé en quelques secondes par filtration sous Büchner à 0,45 microns (i.e. sous vide léger). Après ce processus, la poudre est mise en enceinte hermétique à une humidité relative de 23% (sel KI) pour éviter la carbonatation, jusqu'au moment des essais. Les mesures d'ATG/ATD, de DRX, de RMN du solide et les observations au MEB sont toutes faites sur des échantillons de poudre ou de mortier massif séchés par cette méthode.

#### **2.1.3 Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD)**

Les essais sont réalisés sur des échantillons préalablement broyés et séchés par échange de solvant. Les analyses sont effectuées avec une thermo-balance TG-92 (Setaram, France), sous atmosphère inerte à l'argon, de la température ambiante à 1100°C. Nous avons testé deux vitesses de chauffe de 5°C/min et 3°C/min. Ces vitesses ne donnent pas des résultats significativement différents, c'est donc la vitesse la plus rapide (5°C/min) qui a été retenue.

#### **2.1.4 Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre**

Le principe de cette technique est rappelé brièvement en annexe A4.1. Le Tableau IV-7 résume les conditions d'acquisition utilisées.

La discrimination en énergie du détecteur a été modifiée pour éliminer la fluorescence due à la présence de manganèse dans les échantillons.

Tableau IV-7 : Conditions d'acquisition des essais par diffraction des rayons X

Type de DRX	qualitative
Appareil/Modèle	BRUKER- D8 Advance
Cible tube RX	Cuivre
Détecteur	Lynxeyes
Gamme de mesure	10-70°
Pas	0.03°
Temps pour chaque pas	4 s
Discrimination	Cobalt

### 2.1.5 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

La RMN du solide par rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance* ou *MAS NMR*) est une technique non destructive adaptée à l'étude de l'environnement chimique des noyaux atomiques, particulièrement  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ . Il s'agit d'isotopes des atomes d'Al et Si particulièrement réceptifs à une excitation par rayonnement magnétique radio-fréquence (du fait d'un spin non nul). Cette méthode expérimentale va permettre, d'une part, de caractériser la microstructure des C-A-S-H qui est difficilement observable en DRX, car ce sont des composés mal cristallisés. D'autre part, elle permet de calculer la longueur de chaîne moyenne des C-A-S-H, pour déterminer si la présence de  $\text{MnO}_2$  ou de piégeur la modifie. Toutes les expériences de RMN du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{27}\text{Al}$  ont été réalisées sur la plateforme de RMN de l'Université de Lille.

La Figure IV-14 représente les environnements possibles de l'atome de Si, qui sont, dans les ciments, systématiquement sous forme de tétraèdres de silicates  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Ces silicates sont isolés ( $Q^0$ ) ou associés entre eux ( $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  ou  $Q^4$ ) ou avec des tétraèdres d'aluminates  $\text{AlO}_4^{5-}$  ( $Q^2(1\text{Al})$ ,  $Q^3(1\text{Al})$ ,  $Q^3(2\text{Al})$  ou  $Q^4(1\text{Al})$ ,  $Q^4(2\text{Al})$ ,  $Q^4(3\text{Al})$ ) [Richardson 1999] [Marchand et al 2018]. Les hydrates usuels des pâtes de ciment Portland sont caractérisés principalement par des environnements  $Q^1$  et  $Q^2$ . L'environnement  $Q^0$  est caractéristique des anhydres, et les environnements  $Q^3$  et  $Q^4$  sont, dans les ciments Portland, associés aux additions pouzzolaniques silicatées (laitiers, cendres volantes, fumées de silice).

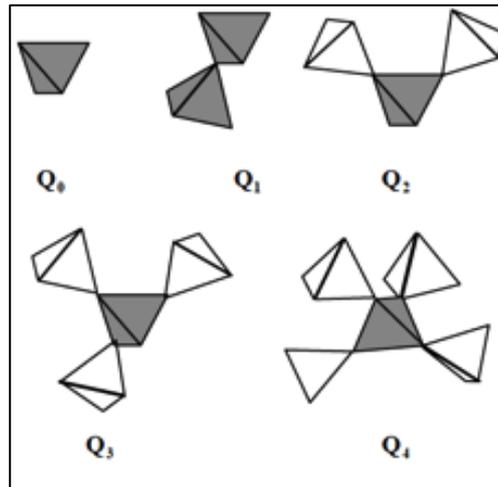


Figure IV-14 : les différents environnements possibles pour les tétraèdres  $\text{SiO}_4^{4-}$  correspondant aux différents environnements possibles ( $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  et  $Q^4$ ) [Davidovits 2015] ; chaque tétraèdre de  $\text{SiO}_4$  peut être connecté à un ou plusieurs autres tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , ou à un ou plusieurs tétraèdres d'aluminates  $\text{AlO}_4^{5-}$  ( $Q^2$ ,  $Q^3$  ou  $Q^4$  seulement)

L'expérience consiste à soumettre la poudre à une excitation par un rayonnement radiofréquence adapté à l'isotope considéré (ici  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{29}\text{Si}$ ), à un angle de rotation particulier, et à relever les spectres associés aux déplacements chimiques générés par les champs magnétiques locaux. Ces spectres sont alors décomposés avec le logiciel DMFIT [Massiot et al 2002], et les quantités relatives des différentes composantes des spectres sont évaluées.

Dans le cas du spectre  $^{29}\text{Si}$ , les longueurs moyennes de chaînes silicatées des C-S-H/C-A-S-H sont calculées à partir des proportions relatives entre les unités  $Q^1/Q^2$  avec la relation issue de [Richardson 1999] :

$$MCL = \text{longueur de chaîne} = [2 * (Q^1 + Q^2 + \frac{3}{2} * Q^2(\text{Al}))] / Q^1$$

On déduit également le ratio molaire (Al/Si) des C-A-S-H, c'est-à-dire le taux de substitution des silicates par des aluminates avec la relation [Richardson et al. 1994], [Andersen et al. 2004] :

$$\text{Al/Si} = \frac{1}{2} Q^2(\text{Al}) / (Q^1 + Q^2 + Q^2(\text{Al}))$$

## 2.2. Résultats et analyses

### 2.2.1 Effet du piègeur sur l'hydratation des ciments

La Figure IV-15 montre la perte de masse (en % de la masse initiale) et le flux thermique enregistrés pour des pâtes de ciment CEM I à 127 jours. Le flux thermique est similaire à la dérivée (ATD) du signal d'ATG. Ces analyses permettent de caractériser les phases des matériaux cimentaires : C-A-S-H, portlandite, calcite, ettringite, etc., en fonction de leurs

températures de décomposition ou de déshydratation respectives. Ainsi, selon [Lothenbach 2008], [Stephant 2015], l'ATG d'une pâte de ciment montre trois pics principaux :

- le premier pic est attribué à la déshydratation des C-A-S-H (vers 115-120°C), superposé à la décomposition des sulfo-aluminates de calcium, en particulier l'AFm entre 80-200°C, et l'ettringite de 50-130°C ;
- le second pic correspond à la déshydratation/décomposition de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entre 400 et 600°C
- le troisième pic est attribué à la décarboxylation de la calcite  $\text{CaCO}_3$  entre 600 et 800°C.

Afin de quantifier l'influence de l'ajout de  $\text{MnO}_2$  ou de piégeur sur l'hydratation du ciment Portland, il suffit de caractériser la décomposition de la portlandite entre 400 et 600°C, puisqu'elle est formée de façon simultanée aux C-A-S-H, et qu'elle ne se décompose pas simultanément à d'autres phases.

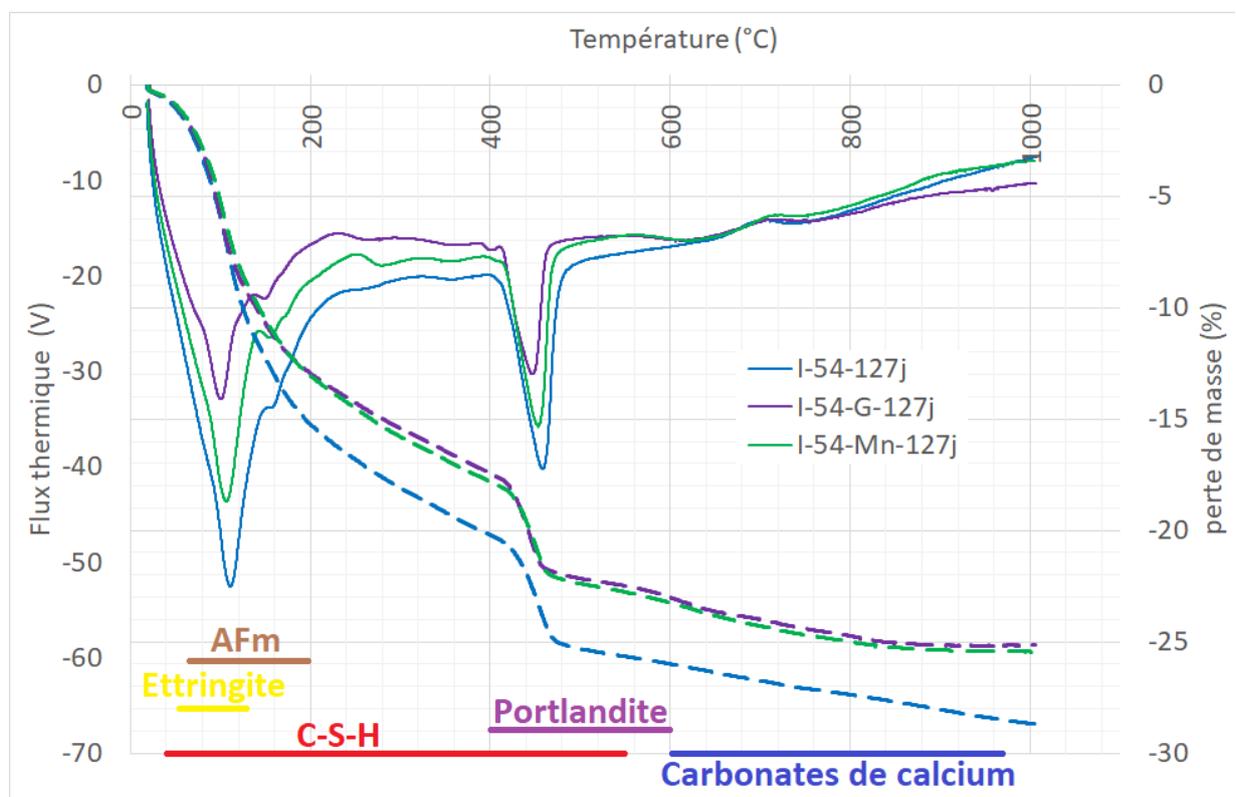


Figure IV-15 : Résultats ATG/ATD sur des pâtes de ciment CEM I avec un  $E/C=0,54$  à 127 jours. (I-54-127j = pâte de ciment CEM I; I-54-G-127j = pâte de ciment CEM I avec 10% de piégeur en masse et I-54-Mn-127j = pâte de ciment CEM I avec 10% de  $\text{MnO}_2$  en masse)

Les mesures d'ATG du  $\text{MnO}_2$  et du piégeur seuls sont également réalisées, afin de tenir compte de leur perte de masse éventuelle entre 400 et 600°C. Ainsi, la Figure IV-16 montre la perte de masse (en %) et le flux thermique du piégeur. Les différentes pertes de masses sont attribuées par [Galliez 2012] à la déshydratation de la poudre et aux réductions de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en  $\text{Ag}$ , de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

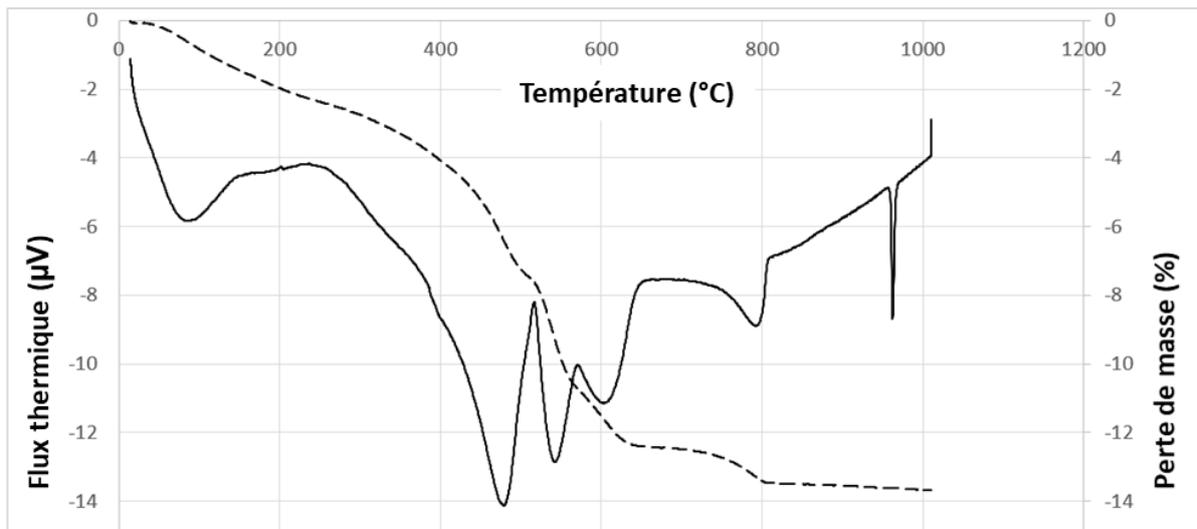


Figure IV-16 : Résultats d'ATG/ATD pour la poudre de piègeur

La décomposition de la portlandite est une déshydratation :  $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ , aussi la perte de masse relative entre 400 et 600°C est une mesure de masse d'eau. Elle est ramenée à une teneur massique en portlandite en tenant compte du fait qu'une mole d'eau mesurée correspond à une mole de portlandite décomposée. De ce fait, le pourcentage de portlandite des pâtes de ciment est calculé avec la relation suivante [Mounanga 2003] [Stephant 2015] :

$$\text{Teneur massique en portlandite (\%)} = \frac{\Delta m_{\text{corrigé}}(400 - 600^\circ\text{C})}{m_{\text{échantillon initiale}}} * \frac{M(\text{Ca(OH)}_2)}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

Où  $\Delta m_{\text{corrigé}}(400 - 600^\circ\text{C})$  est la variation de masse de l'échantillon entre 400 et 600°C, corrigée de la perte de masse du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur seul,  $m_{\text{échantillon initiale}}$  est la masse initiale de l'échantillon,  $M(\text{Ca(OH)}_2)$  est la masse molaire de la portlandite et  $M(\text{H}_2\text{O})$  est la masse molaire de l'eau. La variation de masse mesurée

Les résultats complets de variation de masse sur les trois gammes de température principales (0-105°C ; 105-400°C ; 400-600°C) sont présentés dans le Tableau IV-8 pour l'ensemble des pâtes, testées à 7 ou 127 jours de cure endogène.

Si on se limite à l'analyse de la perte de masse sur la gamme 400-600°C, on constate que les teneurs en portlandite sont semblables aux valeurs de la littérature pour les pâtes de ciment [Stephant 2015]. Par exemple, pour la pâte de ciment CEM I avec un E/C=0,50 et maturée 7 jours (I-50-7J), on obtient un pourcentage de portlandite de 20,6%. Pour [Stephant 2015], pour une pâte de ciment CEM I avec un E/C=0,41 et maturée 7 jours, la teneur en portlandite est de 19,0%.

Pour les pâtes de même formulation (au CEM I et E/C=0,50), mais contenant du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur, on obtient respectivement 18,2 et 17,8% de portlandite. Il s'agit d'une diminution limitée de la teneur en portlandite, de l'ordre de 2%, mais elle est significative. Cette

observation est liée à un effet de dilution de la pâte en présence du  $MnO_2$  ou du piègeur, plutôt qu'à une maturation moins avancée du ciment. En effet, les mesures de prise Vicat ont montré que la présence de ces poudres accélère la prise pendant les premières 24h. Ce résultat est également obtenu pour toutes les autres formulations de pâte, quel que soit le E/C et quel que soit le ciment.

Tableau IV-8 : Résultats d'ATG/ATD sur les pâtes de ciment (valeurs à 1%près)

Nom de l'échantillon	masse de l'échantillon (g)	Temps de maturation (jours)	$\Delta m$ corrigé entre 0-105°C (%)	$\Delta m$ corrigé entre 105-400°C (%)	$\Delta m$ corrigé entre 400-600°C (%)	Teneur massique en Portlandite (%)
I-50-7j	47,3	7	5,0	11,8	5,0	20,6
I-50-Mn-7j	42,6	7	3,2	9,9	4,4	18,2
I-50-G-7j	43,2	7	4,3	9,9	4,3	17,8
I-54-7j	54,5	7	6,1	12,1	5,1	21,0
I-54-Mn-7j	38,8	7	6,9	9,7	4,1	17,0
I-54-G-7j	42,8	7	7,5	10,3	4,2	17,4
V-50-7j	47,3	7	4,6	9,0	2,9	11,9
V-50-Mn-7j	37,5	7	4,1	7,8	2,2	9,2
V-50-G-7j	26,8	7	5,0	7,4	2,3	9,6
V-48-7j						
V-48-Mn-7j	28,7	7	6,2	7,8	2,1	8,8
V-48-G-7j	25,4	7	5,8	6,8	2,0	8,4
I-50-127j	27,4	127	5,4	12,1	5,7	23,5
I-50-Mn-127j	28,7	127	5,0	11,1	4,7	19,5
I-50-G-127j	30,3	127	6,2	10,8	4,7	19,5
I-54-127j	44,6	127	6,8	13,4	5,8	23,9
I-54-Mn-127j	26,6	127	5,9	11,4	4,8	19,9
I-54-G-127j	26,6	127	6,6	10,4	4,9	20,3
V-50-127j	17,5	127	5,3	10,6	3,6	14,8
V-50-Mn-127j	29	127	3,8	10,7	2,6	10,8
V-50-G-127j	24,8	127	5,0	10,8	2,7	11,2
V-48-127j	30,7	127	5,6	12,0	3,4	14,0
V-48-Mn-127j	24	127	6,1	10,4	2,7	11,2
V-48-G-127j	30,8	127	4,6	11,5	2,4	10,0

## 2.2.2 Identification des phases cristallines par DRX qualitative

La DRX permet de comparer la nature des phases chimiques des pâtes sans ajout (pâtes pures), avec celles contenant 10% en masse de  $MnO_2$  ou de piègeur, afin d'observer ou non la présence de nouvelles phases cristallines. Les Figures IV-17 IV-18 présentent les

diffractogrammes des pâtes de ciment CEM I de E/C=0,5 à une durée de maturation de 7 et 127 jours respectivement.

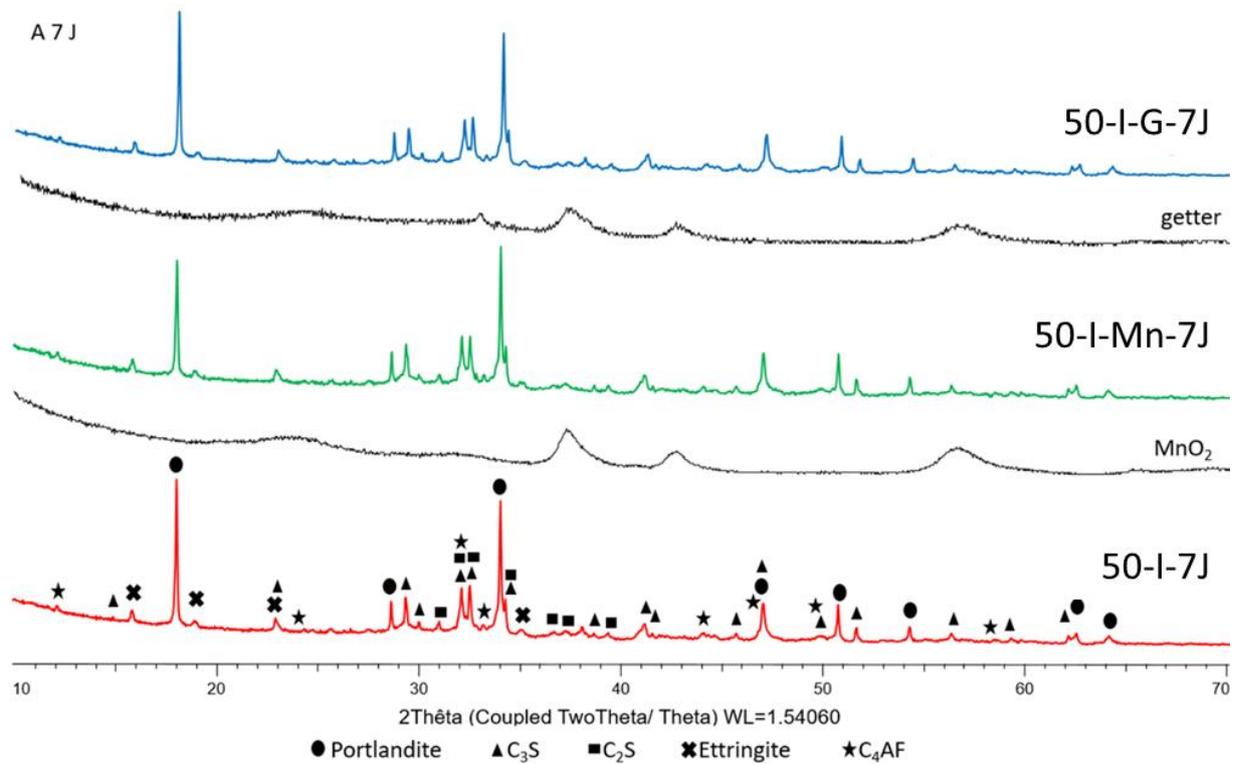


Figure IV-17 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CEM I en présence de  $\text{MnO}_2$  ou de piègeur, avec un E/C=0,5 et une durée de maturation de 7 jours.

A 7 jours, le diffractogramme de la pâte de ciment CEM I (50-I-7J) montre la présence des phases anhydres du clinker tels que l'alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ), la bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ ), et le  $\text{C}_4\text{AF}$  ; seul le  $\text{C}_3\text{A}$  n'est pas détectable. On trouve également des hydrates cristallins formés lors de l'hydratation, i.e. la portlandite et l'ettringite, mais les C-S-H ou C-A-S-H ne sont pas identifiables en raison de leur faible taux de cristallinité [Zhang et al. 2017] [Acher 2017].

Dans la pâte de CEM I à 7 jours, en présence du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur, les mêmes phases anhydres et hydratées sont détectées (références 50-I-Mn-7J et 50-I-G-7J, voir Figure IV-17). Ces deux diffractogrammes ne présentent aucun pic supplémentaire comparé à celui de la pâte de ciment pure qui aurait pu suggérer la présence d'une nouvelle phase cristallisée. Ces résultats permettent d'affirmer que le  $\text{MnO}_2$  ou le piègeur ne réagit pas avec la pâte de ciment CEM I à 7 jours d'hydratation pour former des phases cristallines.

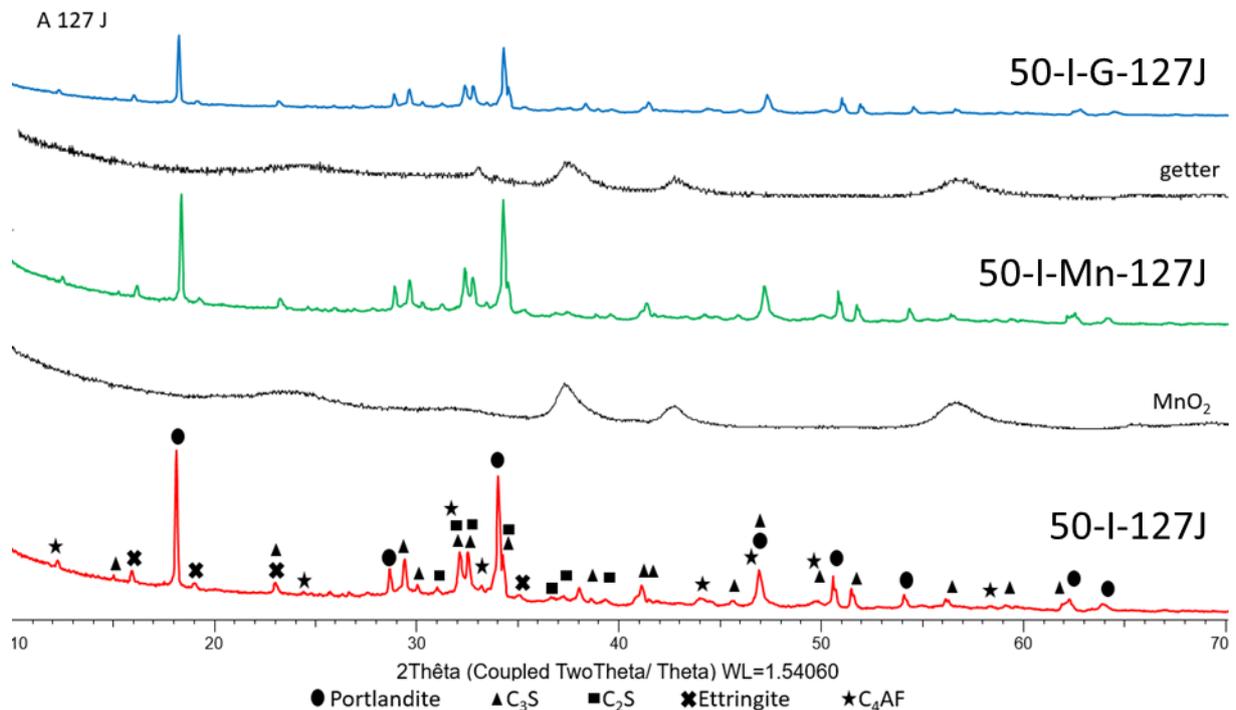


Figure IV-18 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CEM I en présence de  $\text{MnO}_2$  ou de piègeur, avec un  $E/C=0,5$  et une durée de maturation de 127 jours.

A 127 jours, le diffractogramme de la pâte de ciment CEM I (voir Figure IV-18, matériau de référence 50-I-127J) montre la présence des mêmes phases anhydres et hydratées qu'à 7 jours. Les deux diffractogrammes des pâtes contenant du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur (voir Figure IV-18, références 50-I-Mn-127J et 50-I-G-127J), ne présentent à nouveau aucun pic supplémentaire comparé à celui de la pâte de ciment pure. Comme à 7 jours, ces résultats sur les pâtes de ciment CEM I à 127 jours ne révèlent aucune nouvelle phase chimique cristalline.

Les Figures IV-19 et IV-20 présentent les diffractogrammes des pâtes de ciment CEM V avec un  $E/C=0,5$  à une durée de maturation de 7 et 127 jours respectivement.

A 7 jours, le diffractogramme de la pâte de ciment CEM V (voir Figure IV-19, 50-V-7J) montre la présence des mêmes phases anhydres présentes dans le CEM I, avec deux composés supplémentaires : le quartz et la mullite. Ces deux dernières phases proviennent des laitiers et des cendres volantes. On trouve également des hydrates cristallins i.e. la portlandite et l'ettringite [Zhang et al. 2017], [Acher 2017], mais toujours pas de C-S-H.

Avec du  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur, les diffractogrammes sont identiques à celui de la pâte de ciment pure (voir Figure IV-19, 50-V-Mn-7J et 50-V-G-7J). Ces résultats sur la composition des pâtes de ciment CEM V à 7 jours permettent d'affirmer que la présence de  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur n'induit pas la formation de nouvelles phases chimiques cristallines, même dans le cas du ciment CEM V. La conclusion est la même pour les diffractogrammes des pâtes de ciment CEM V à 127 jours (voir Figure IV-20).

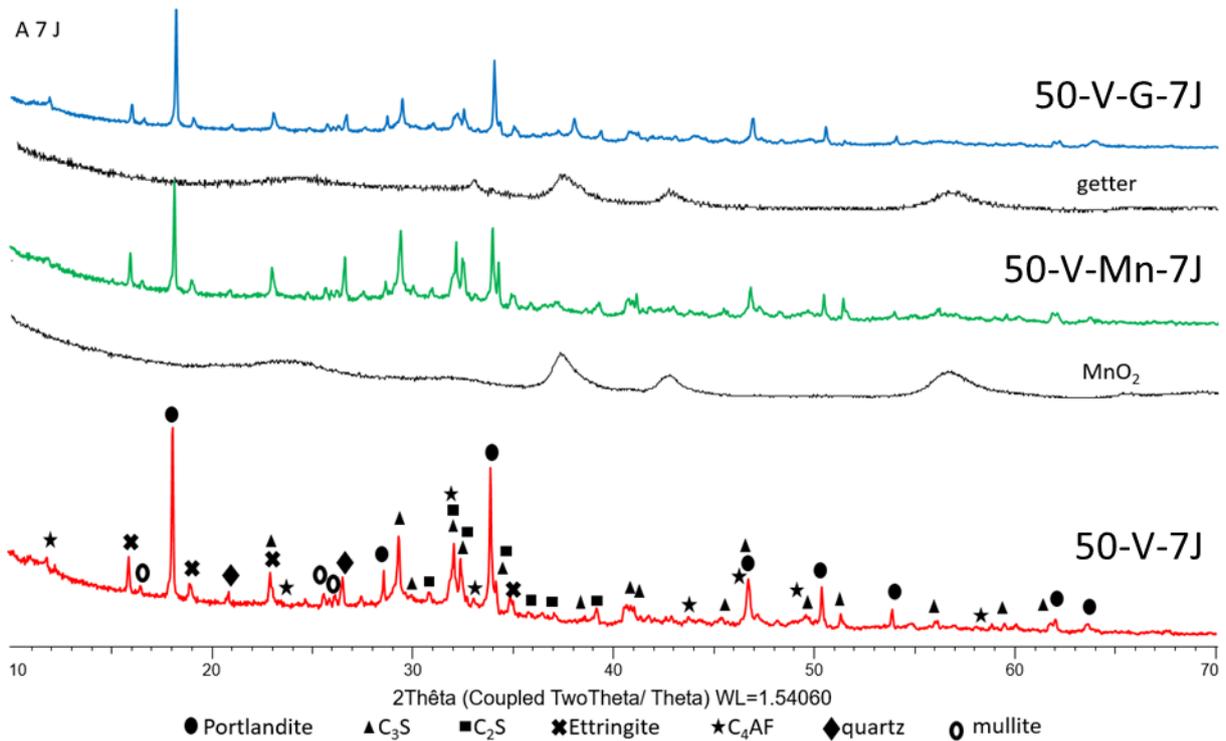


Figure IV-19 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CEM V en présence de  $MnO_2$  ou de piègeur, avec un  $E/C=0,5$  et une durée de maturation de 7 jours.

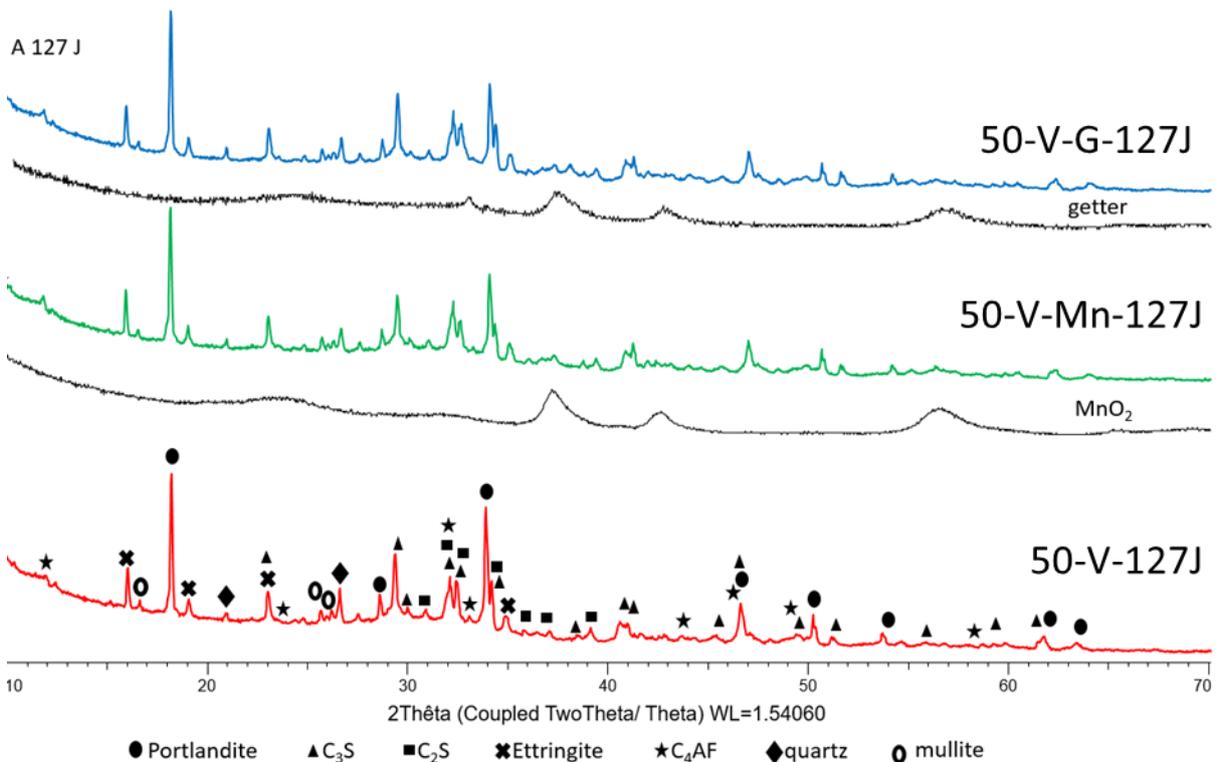


Figure IV-20 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CEM V en présence de  $MnO_2$  ou de piègeur, avec un  $E/C=0,5$  et une durée de maturation de 127 jours.

N'ayant pas pu observer les évolutions éventuelles des C-S-H/C-A-S-H par DRX, la RMN du silicium et de l'aluminium va permettre de les identifier mais aussi de les quantifier.

### 2.2.3 Identification des phases cristallines et amorphes par RMN du silicium-29

#### ➤ Résultats de la RMN du silicium-29

Les Figures IV-21 et IV-22 présentent les spectres RMN du silicium-29 ( $^{29}\text{Si}$ ) obtenus sur les pâtes de ciment au CEM I ( $E/C=0,5$  ou  $0,54$ ) et au CEM V ( $E/C=0,48$  ou  $0,5$ ) à une durée de maturation de 7 et 127 jours respectivement.

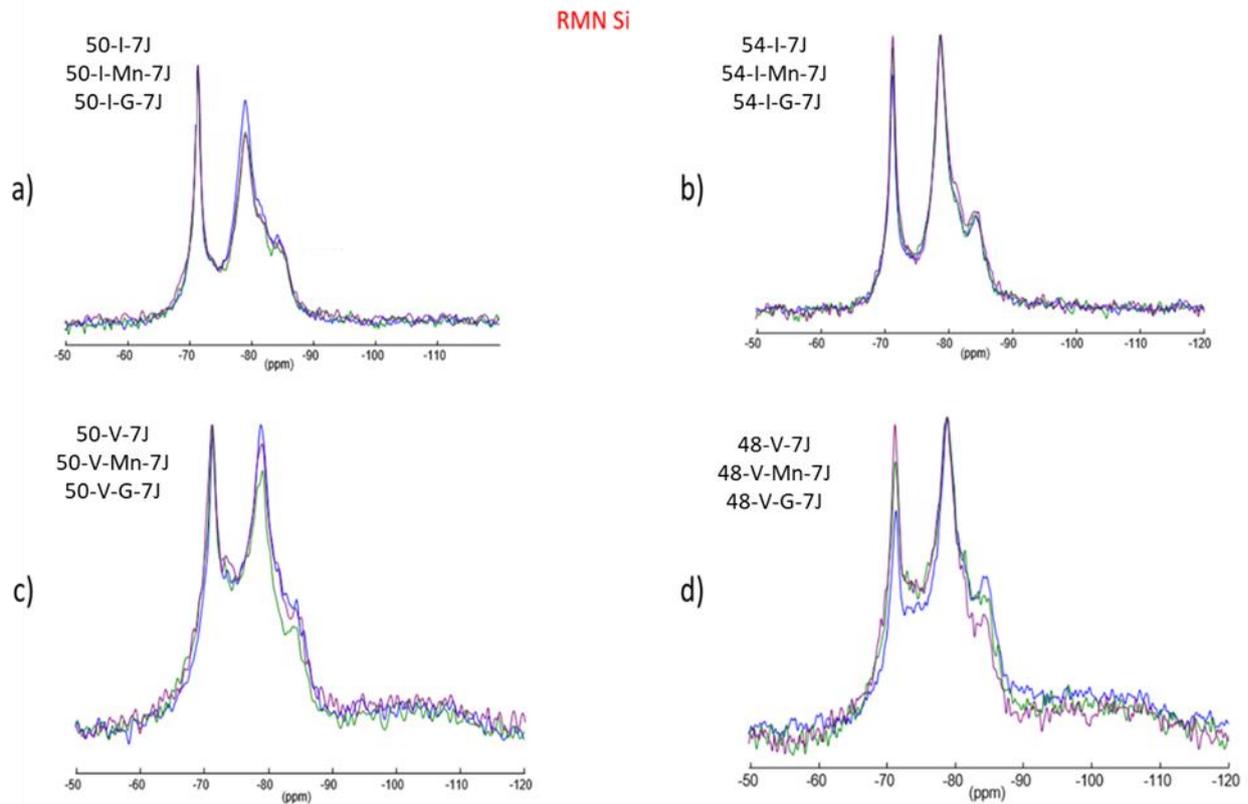


Figure IV-21 : Spectres RMN du Silicium-29 des pâtes de ciment à une durée de maturation de 7 jours : a) au ciment CEM I avec un  $E/C=0,5$  ; b) au ciment CEM I avec un  $E/C= 0,54$  ; c) au ciment CEM V avec un  $E/C=0,5$  et d) au ciment CEM V avec un  $E/C= 0,48$  ; les courbes correspondent à la pâte pure, à la pâte avec  $\text{MnO}_2$  ou à la pâte avec piègeur (G pour getter).

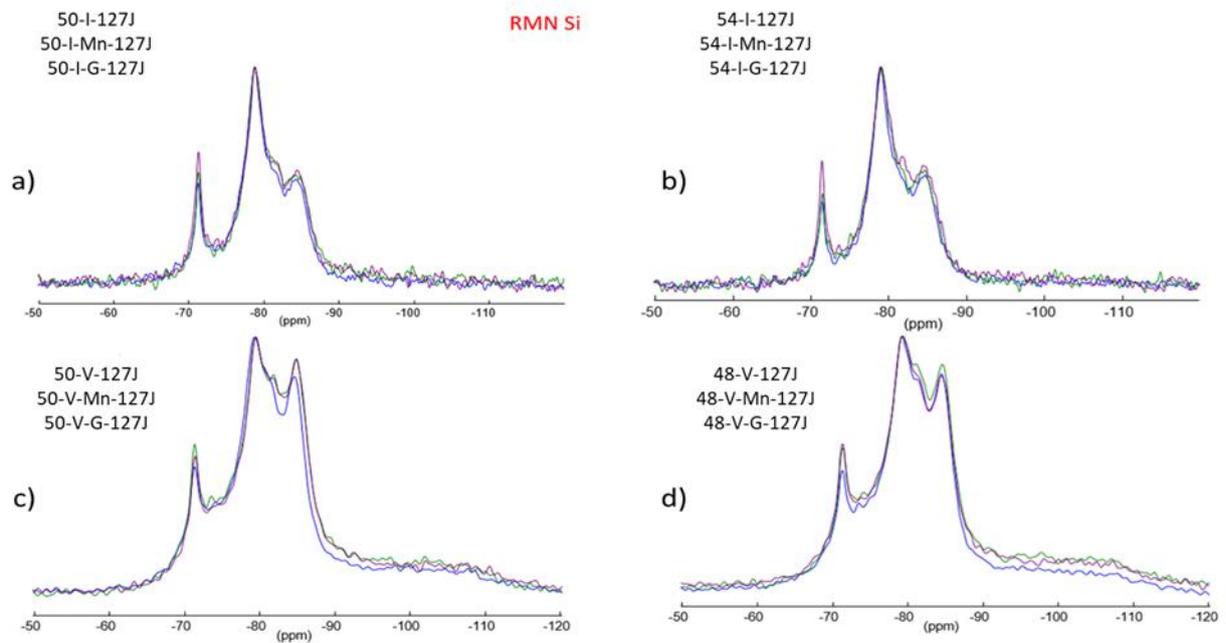


Figure IV-22 : Spectres RMN du Silicium-29 des pâtes de ciment à une durée de maturation de 127 jours : a) au ciment CEM I avec un  $E/C=0,5$  ; b) au ciment CEM I avec un  $E/C= 0,54$  ; c) au ciment CEM V avec un  $E/C=0,5$  et d) au ciment CEM V avec un  $E/C= 0,48$  ; les courbes correspondent à la pâte pure, à la pâte avec  $MnO_2$  ou à la pâte avec piègeur (G pour getter).

Ces figures montrent qu'il n'existe quasiment pas de différence dans l'allure des spectres et dans les rapports d'intensité des pics de résonance. Toutefois, pour être plus précis, nous avons quantifié les phases présentes en décomposant les spectres.

#### ➤ Décomposition des spectres RMN du silicium-29

En préalable à la décomposition des spectres des pâtes, la Figure IV-23 présente la décomposition des spectres RMN du  $^{29}Si$  obtenus sur les ciments anhydres CEM I et CEM V.

La décomposition du ciment CEM I anhydre (voir Figure IV-23 a) présente plusieurs pics de résonance associés aux phases anhydres  $C_2S$  et  $C_3S$ . Elle met en évidence un pic de résonance intense à -71,3 ppm correspondant à la bélite ( $C_2S$ ) et deux autres pics attribués à la présence de l'alite : à -69,4 ppm et à 73,3 ppm.

La décomposition du ciment CEM V anhydre (voir Figure IV-23 a) présente trois composantes similaires, correspondant à la bélite (-71,4 ppm) et à l'alite (-69,5 et -73,6 ppm). On trouve également deux composantes plus larges vers -77,8 et -101,3 ppm, attribuées à la présence de cendres volantes et de laitiers [Stephant 2015] [Zhang et al. 2017].

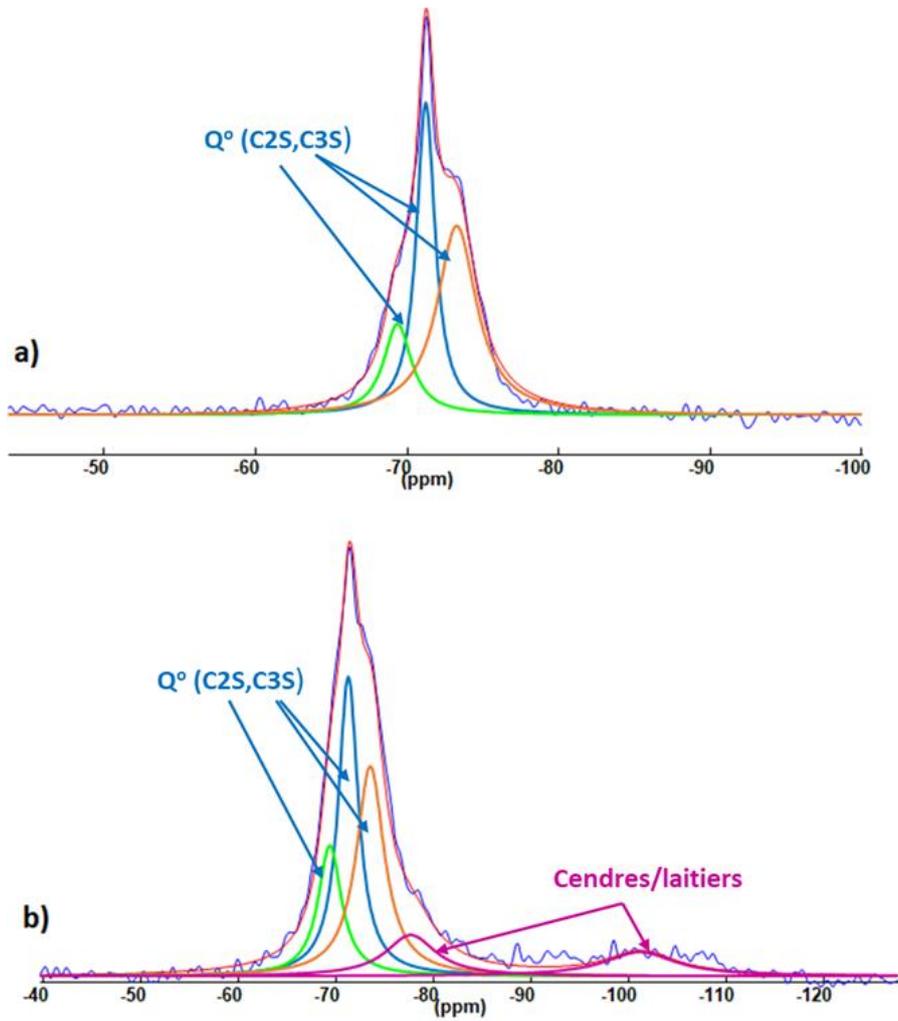


Figure IV-23 : a ) Spectre RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  du ciment CEM I anhydre et b) Spectre RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  ciment CEM V anhydre avec leurs décompositions. Le spectre expérimental est en bleu et le spectre simulé est en rouge.

La Figure IV-24 présente deux exemples de décompositions de spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V respectivement, à une durée de maturation de 7 jours.

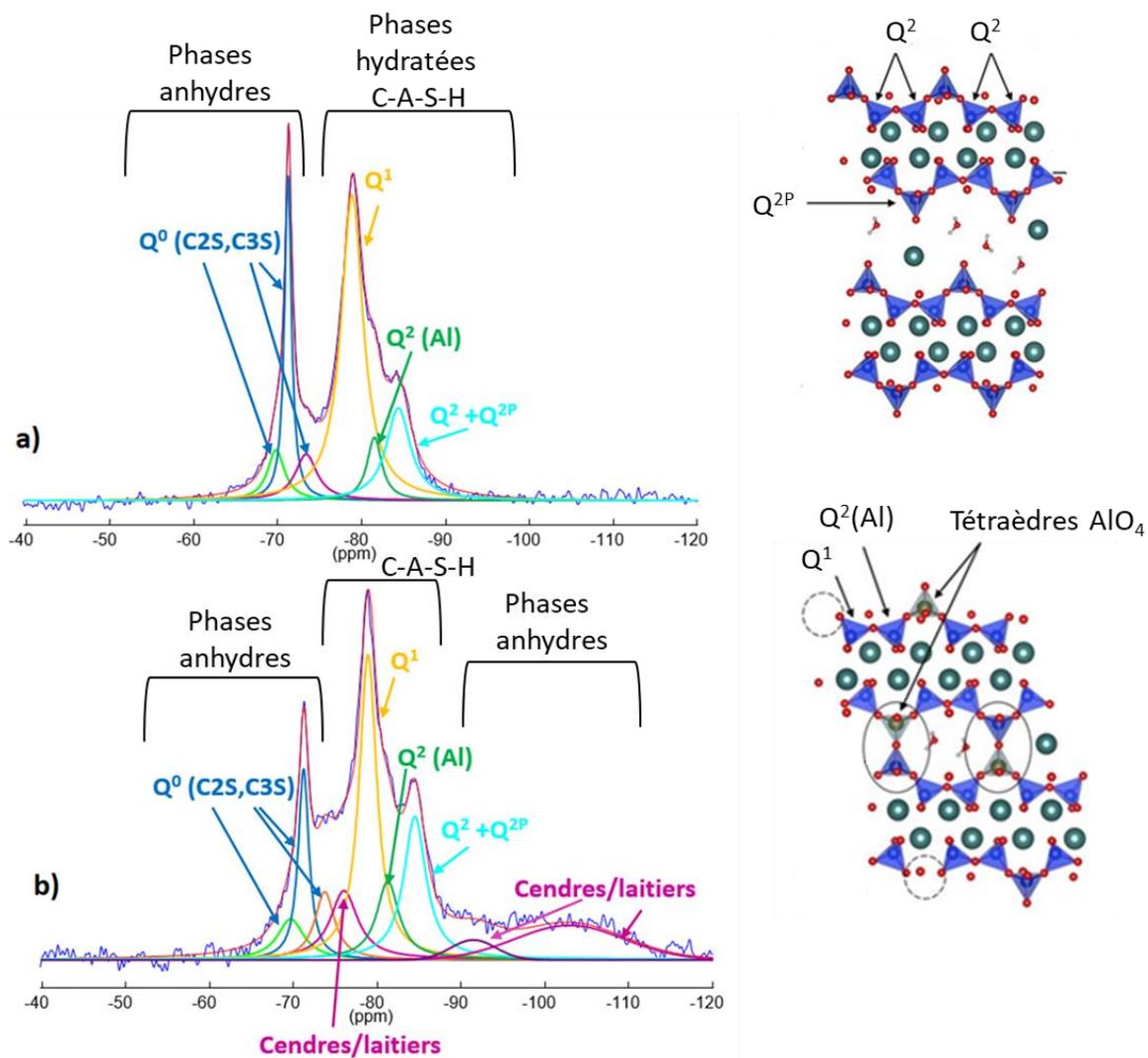


Figure IV-24 : a) Décomposition d'un spectre RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  d'une pâte de ciment CEM I à 7 jours (échantillon 50-I-7J) et b) Décomposition d'un spectre RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  d'une pâte de ciment CEM V à 7 jours (échantillon 48-V-7J). Les sphères en bleu, rouge, vert, blanc et jaune correspondent à Si, O, Ca, H et Al respectivement. Le spectre expérimental est en bleu et le spectre simulé est en rouge.

Sur la décomposition du spectre de la pâte de ciment CEM I (voir Figure IV-24 a), on retrouve des composantes attribuées aux phases anhydres du clinker comme la bélite ( -71,3 ppm ) et l'alite ( -69,9 et -73,4ppm ), puisqu'à 7 jours l'hydratation n'est pas terminée. Le silicium dans les ciments hydratés est présent dans  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  mais également dans les C-S-H/C-A-S-H. En accord avec la littérature, les autres composantes sont attribuées aux C-S-H/C-A-S-H. Pour ces derniers, trois composantes sont considérées, correspondant à des environnements chimiques différents du silicium : un pic  $Q^1$  vers -78,9 ppm,  $Q^2$ (Al) vers -81,6 ppm et  $Q^2+Q^{2P}$  vers -84,4 ppm [Stephant 2015] [Zhang et al 2017].

Comme pour la pâte de ciment CEM I, la décomposition du spectre de la pâte de ciment CEM V (voir Figure IV-24 b) met en évidence les phases bélite et alite, mais avec deux pics

supplémentaires attribués aux cendres/laitiers (situés à -76,1 ; -91,5 et -103 ppm). On observe à nouveau les C-S-H/C-A-S-H, pour lesquels trois environnements chimiques sont considérés : Q<sup>1</sup> à -79 ppm, Q<sup>2</sup>(Al) à -81,3 ppm et Q<sup>2</sup>+Q<sup>2P</sup> à -84,6 ppm. La décomposition des spectres des pâtes de ciment CEM V se révèle plus complexe que celle issue du CEM I, en raison des raies supplémentaires dues à la présence des cendres/laitiers. Tous les déplacements chimiques des différentes phases et leurs pourcentages sont reportés dans le Tableau IV-9.

*Tableau IV-9 : Résultats de la RMN du <sup>29</sup>Si fournissant les valeurs des déplacements chimiques ( $\delta$ ), les pourcentages, la longueur moyenne des chaînes de silicates (MCL) des C-A-S-H et le rapport Al/Si pour les pâtes de ciment CEM I avec un E/C=0,50 à deux temps de maturation : 7 et 127 jours.*

	phases anhydres (C <sub>2</sub> S+C <sub>3</sub> S) = pic 1 + pic2 +pic 3			Phases hydratées C-S-H/C-A-S-H (pics4+5+6)		
	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> S	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup> (Al)	Q <sup>2</sup> +Q <sup>2P</sup>
<b>50-I-7J</b>	pic 1	pic2	pic3	pic4	pic5	pic6
$\delta$ (ppm)	-69,9	-71,3	-73,4	-78,9	-81,6	-84,4
%	6,1	16,2	7,2	47,9	6,7	15,9
	-			-		
<b>50-I-Mn-7J</b>						
$\delta$ (ppm)	-70	-71,3	-73,5	-79	-81,7	-84,5
%	7,7	16	10,5	43,7	6,1	15,9
	-			-		
<b>50-I-G-7J</b>						
$\delta$ (ppm)	-69,6	-71,3	-73,3	-79	-82,1	-84,6
%	7,9	16,3	9,1	46,1	5,6	15
	-			-		
	-			-		
<b>50-I-127J</b>						
$\delta$ (ppm)	-69,1	-71,3	-73,6	-78,8	-81,5	-84,4
%	2,3	7,4	3,1	55,1	6,8	25,4
	-			-		
<b>50-I-Mn-127J</b>						
$\delta$ (ppm)	-69,6	-71,4	-73,7	-78,9	-81,7	-84,5
%	0,7	8,2	1,9	54	7,4	27,7
	-			-		
<b>50-I-G-127J</b>						
$\delta$ (ppm)	-69,6	-71,3	-73,6	-78,8	-81,6	-84,4
%	0,7	9,8	4	49	7,9	28,6

Les décompositions de spectres RMN du <sup>29</sup>Si obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V à une durée de maturation de 127 jours sont illustrés par la Figure A4-7 en Annexe 4.

Les tableaux IV-10 et IV-11 présentent les longueurs moyennes de chaînes de C-A-S-H et le ratio Al/Si pour les pâtes de ciments CEMI et CEM V respectivement, à 7 et 127 jours. Les tableaux de déplacements chimiques sont présentés en Annexe 4.

Pour les pâtes CEMI à 7 jours, la longueur moyenne des chaînes silicatées (MCL) est remarquablement proche quel que soit le E/C, et que le MnO<sub>2</sub> ou le piégeur soit présent ou non : elle varie entre 3,0 et 3,1 pour un E/C=0,5 et entre 3,2 et 3,4 pour un E/C=0,54. La durée de cure influe également très peu ces valeurs, puisqu'à 127 jours, la MCL vaut 3,3-3,7 pour le E/C=0,5 et 3,4-3,6 pour le E/C=0,54. Ces valeurs sont également très proches de la MCL de 3,3 de l'étude de **[Zhang et al 2017]**, faite sur une pâte au CEMI à E/C= 0,43 avec super-plastifiant, et mise en cure sous eau pendant plus de 3 ans puis 37 jours à 43%HR.

On en conclut que pour le CEMI, l'hydratation conduit *au bout de 7 jours seulement* à des chaînes silicatées de C-A-S-H, dont la longueur moyenne n'évolue pas significativement au-delà de cette durée.

Pour les pâtes au CEMV, à 7 jours, la MCL varie peu avec l'ajout de MnO<sub>2</sub> ou de piégeur, mais elle diminue légèrement avec l'augmentation du E/C : pour le E/C=0,48, elle vaut 4,1 à 4,4, alors que pour le E/C=0,5, elle vaut 3,6 à 3,9. Pour les mêmes pâtes après 127 jours de cure, la MCL augmente significativement jusqu'à 6,4 pour le E/C=0,5 et entre 6,3 et 7,8 pour le E/C=0,48. Dans **[Zhang et al. 2017]**, pour une pâte au même CEMV/A, avec un E/C=0,39 avec super-plastifiant, curée pendant plus de 3 ans, la MCL est de 21,6. Pour ce ciment avec additions pouzzolaniques, la poursuite des réactions d'hydratation est donc marquée par une augmentation de la longueur des chaînes de silicates.

Analysons enfin le taux de substitution des silicates par des aluminates dans les C-S-H (pour former des C-A-S-H), quantifié par le rapport molaire (Al/Si).

Pour le ciment Portland CEMI, les valeurs de (Al/Si) sont du même ordre de grandeur et sont en moyenne proches de 0,04, comme ont pu l'observer d'autres auteurs **[Skibsted et al 1995]** ; **[Renaudin et al 2009b]** ; **[Pardal et al 2012]** ; **[Taylor et al 2010]**.

Dans le cas du CEMV, les rapports (Al/Si) sont significativement plus élevés que pour le CEMI. En effet, sa teneur initiale en aluminium est plus importante (8,77 % en masse pour le CEMV anhydre au lieu de 3,72 %masse pour le CEMI anhydre, voir résultats de fluorescence X du Tableau A4.1 en Annexe 4), du fait de la présence de laitiers, qui sont des composés plus riches en aluminium. Il est donc logique d'observer plus d'insertion et de substitution de l'aluminium dans les tétraèdres de silicates composant la structure des C-A-S-H.

Tableau IV-10 : Résultats de RMN du silicium-29 fournissant le pourcentage d'anhydres, de Q<sup>1</sup> et de Q<sup>2</sup>, la longueur moyenne des chaînes silicatées MCL des C-A-S-H et le rapport Al/Si pour les pâtes de ciment CEM I à E/C=0,50 et 0,54 et après 7 ou 127 jours de maturation

	% d'anhydres	% de Q <sup>1</sup>	% de Q <sup>2</sup>	longueur moyenne de chaîne (MCL)	Al/Si
<b>50-I-7J</b>	29,5	47,9	22,6	3,1	0,048
<b>50-I-Mn-7J</b>	34,2	43,8	22,0	3,1	0,046
<b>50-I-G-7J</b>	33,3	46,1	20,6	3,0	0,042
<b>50-I-127J</b>	12,8	55,1	32,1	3,3	0,039
<b>50-I-Mn-127J</b>	10,8	54,0	35,2	3,4	0,042
<b>50-I-G-127J</b>	14,5	49,0	36,5	3,7	0,046
<b>54-I-7J</b>	30,0	45,6	24,4	3,3	0,074
<b>54-I-Mn-7J</b>	32,9	44,1	23,0	3,2	0,063
<b>54-I-G-7J</b>	29,8	44,0	26,2	3,4	0,073
<b>54-I-127J</b>	8,5	55,6	35,9	3,4	0,040
<b>54-I-Mn-127J</b>	9,2	55,6	35,2	3,4	0,028
<b>54-I-G-127J</b>	11,0	51,0	38,0	3,6	0,041

Tableau IV-11 : Résultats de RMN du silicium-29 fournissant le pourcentage d'anhydres, de Q<sup>1</sup> et de Q<sup>2</sup>, la longueur moyenne des chaînes silicates MCL des C-A-S-H et le rapport Al/Si pour les pâtes de ciment CEM V à E/C=0,48 et 0,50 et après 7 ou 127 jours de maturation

	% d'anhydres	% de Q <sup>1</sup>	% de Q <sup>2</sup>	longueur moyenne de chaîne (MCL)	Al/Si
<b>50-V-7J</b>	55,3	25,5	19,2	3,8	0,096
<b>50-V-Mn-7J</b>	61,1	23,3	15,6	3,6	0,085
<b>50-V-G-7J</b>	59,0	23,0	18,0	3,9	0,102
<b>50-V-127J</b>	39,4	21,6	39,0	6,4	0,131
<b>50-V-Mn-127J</b>	39,6	21,4	39,0	6,4	0,131
<b>50-V-G-127J</b>	36,0	22,5	41,5	6,4	0,134
<b>48-V-7J</b>	47,9	27,4	24,7	4,1	0,084
<b>48-V-Mn-7J</b>	54,3	22,9	22,8	4,4	0,112
<b>48-V-G-7J</b>	57,3	23,2	19,5	4,1	0,104
<b>48-V-127J</b>	31,8	24,5	43,7	6,3	0,138
<b>48-V-Mn-127J</b>	37,1	18,6	44,3	7,8	0,154
<b>48-V-G-127J</b>	35,5	21,6	42,9	6,8	0,146

### 2.2.4 Identification des phases cristallines et amorphes par RMN de l'aluminium-27

Les Figures IV-25 et IV-26 présentent les spectres RMN de l'aluminium-27 obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V, à une durée de maturation de 7 et 127 jours respectivement.

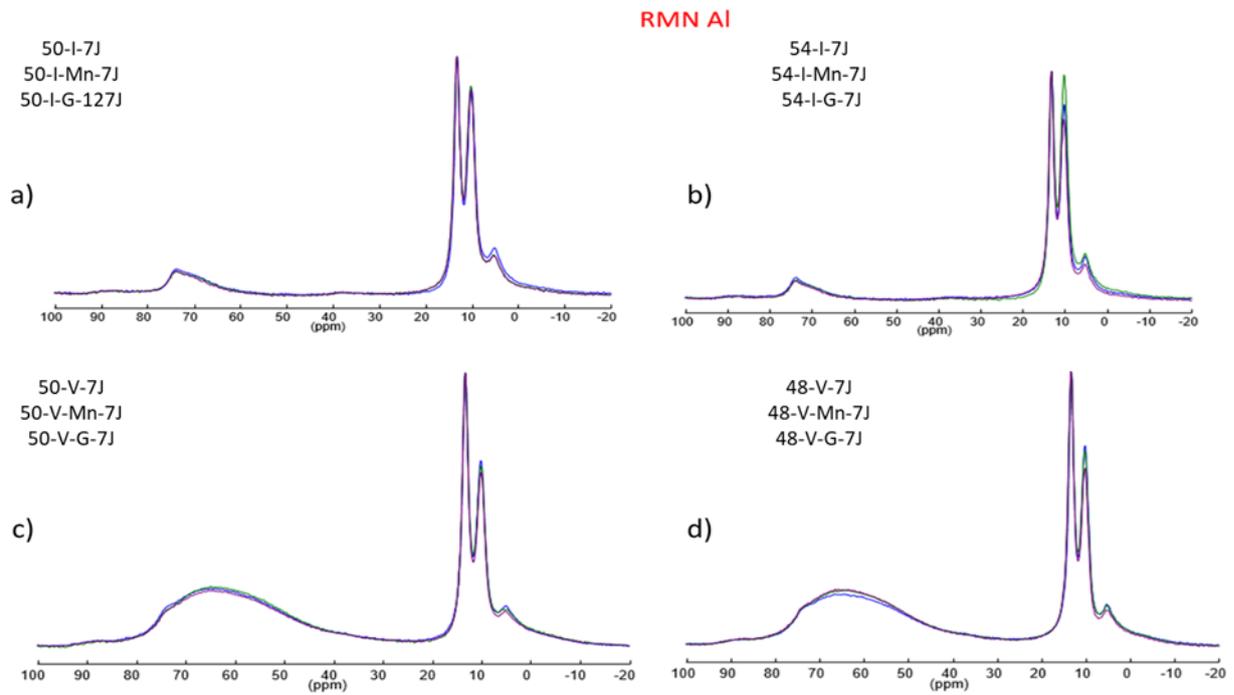


Figure IV-25 : Spectres RMN de l'<sup>27</sup>Al des pâtes de ciment à une durée de maturation de 7 jours. a) ciment CEM I avec un E/C=0,5 ; b) ciment CEM I avec un E/C= 0,54 ; c) ciment CEM V avec un E/C=0,5 et d) ciment CEM V avec un E/C=0,48

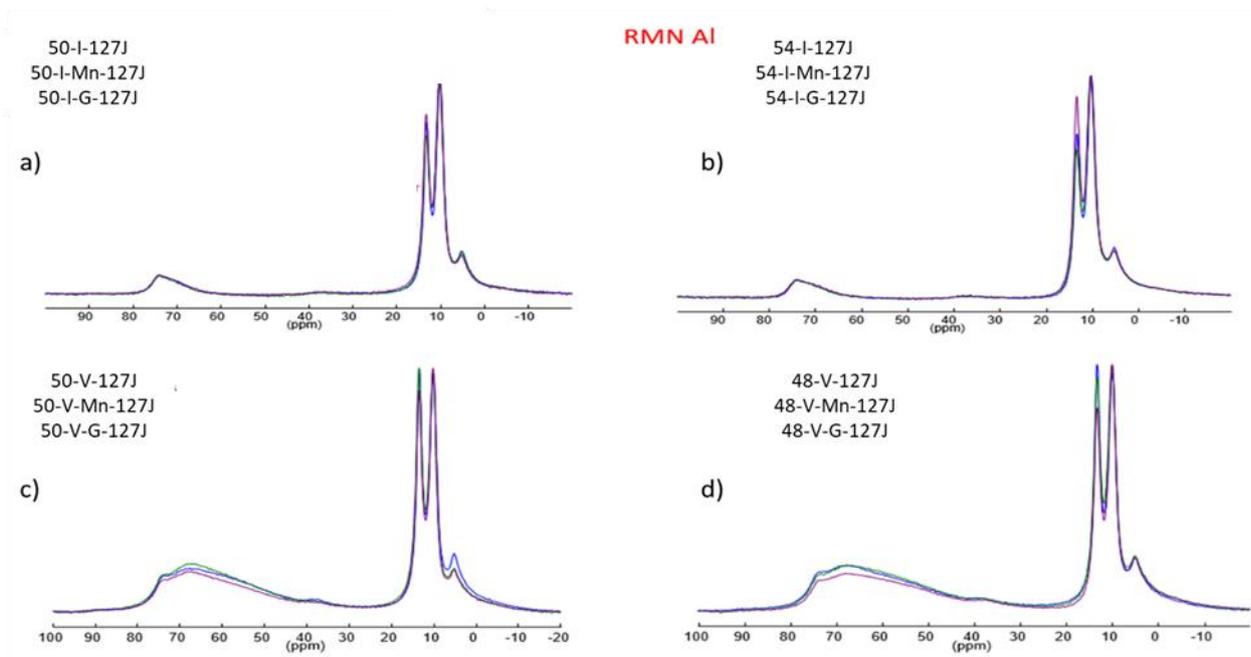


Figure IV-26 : Spectres RMN de l'aluminium-27 des pâtes de ciment à une durée de maturation de 127 jours. a) ciment CEM I avec un  $E/C=0,5$  ; b) ciment CEM I avec un  $E/C=0,54$  ; c) ciment CEM V avec un  $E/C=0,5$  et d) ciment CEM V avec un  $E/C=0,48$

On constate que les spectres de toutes les pâtes sont très similaires pour chaque série de pâtes avec et sans  $MnO_2$  ou piègeur. Pour identifier les différents pics de résonance, nous avons toutefois procédé à la décomposition des spectres.

➤ Décomposition des spectres RMN de l'aluminium-27

De façon préliminaire aux décompositions des pâtes, la Figure IV-27 présente la décomposition des spectres RMN de l'aluminium-27 obtenus sur les ciments anhydres CEM I et CEM V.

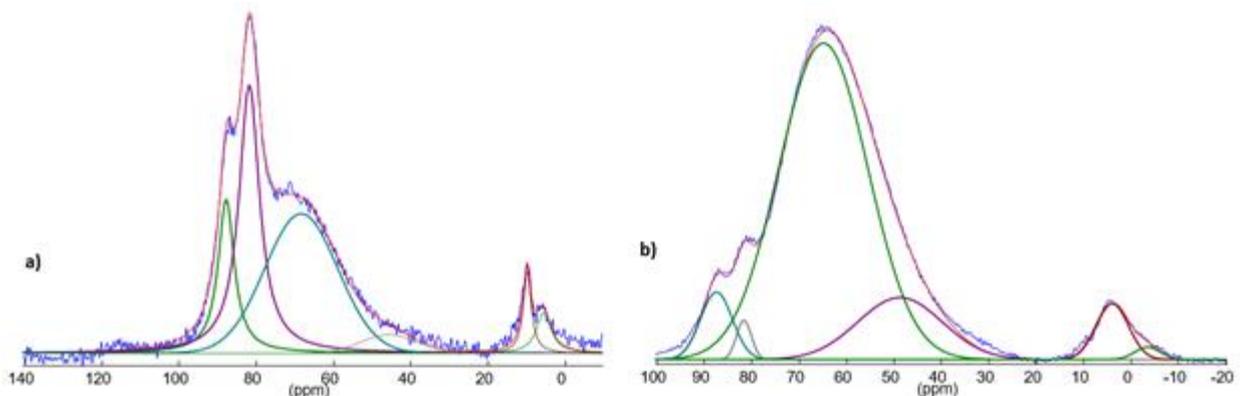


Figure IV-27 : a) Spectre RMN-MAS de l'aluminium-27 du ciment CEM I anhydre et b) Spectre RMN-MAS de l' $^{27}Al$  du ciment CEM V anhydre avec leurs décompositions. Le spectre expérimental est en bleu et le spectre simulé est en rouge.

La décomposition du ciment CEM I anhydre (Figure IV-27 a) présente deux signaux principaux correspondant à de l'aluminium en environnement tétraédrique noté Al(IV), contenu dans le C<sub>3</sub>A, le C<sub>4</sub>AF (81,5 ppm) et dans les C-A-S-H (dus certainement à une légère hydratation avec l'humidité atmosphérique, à 68 ppm), et de l'aluminium en environnement octaédrique provenant de l'Aft (i.e. de l'ettringite), noté Al(VI) [Brunet et al. 2010], [Puertas et al. 2011], [Zhang et al. 2017]. La décomposition du ciment CEM V anhydre (voir Figure IV-27 b) présente les mêmes phases que la décomposition du spectre CEM I. La largeur importante du signal principal est attribuée à l'aluminium en environnement tétraédrique Al(IV), contenu dans les laitiers [Stephant 2015] [Zhang et al 2017].

La Figure IV-28 présente deux exemples de décompositions de spectres RMN de l'aluminium-27 obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V respectivement, à une durée de maturation de 7 jours. Les tableaux avec les déplacements chimiques et les pourcentages de chaque pic sont présentés dans le Tableau IV-12 et en Annexe A4 (Tableaux A4-6 à A4-8). Les décompositions de spectres RMN de l'aluminium-27 obtenus sur les pâtes de ciment CEM I et CEM V à une durée de maturation de 127 jours sont illustrés par la Figure A4-8 en Annexe 4.

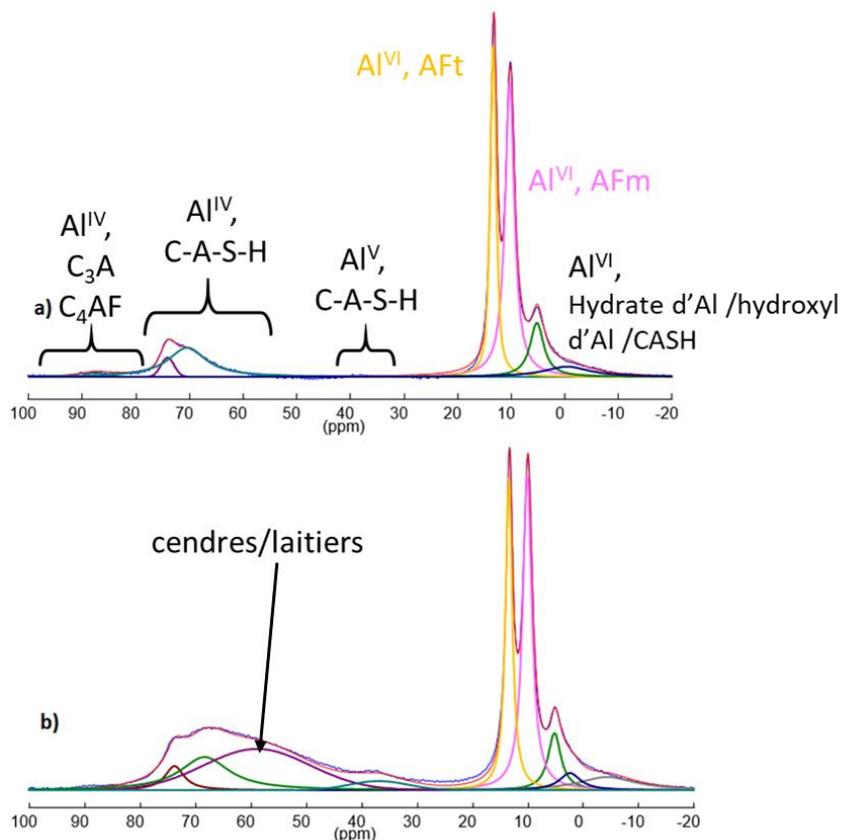


Figure IV-28 : Décompositions de spectres RMN-MAS-<sup>27</sup>Al a) d'une pâte de ciment CEM I à 7 jours (échantillon 50-I-7J) et b) d'une pâte de ciment CEM V à 7 jours (échantillon 50-V-7J). Le spectre expérimental est en bleu et le spectre simulé est en rouge.

Sur la Figure IV-28 (en haut), le spectre RMN montre deux signaux majoritaires correspondant à de l'aluminium en environnement octaédrique Al(VI) provenant des phases AFm (10,2 ppm) et AFt (13,3 ppm) [Stephant 2015]. Ensuite, on trouve un signal attribué à l'aluminium en environnement tétraédrique Al(IV) provenant des C-A-S-H (70,5 ppm). On observe un signal de faible amplitude attribué à l'aluminium en environnement pentaédrique Al(V) contenu également dans les C-A-S-H (74,2 ppm). Les phases anhydres sont observables sur les spectres à 7 jours avec un signal vers 88,3 ppm. Les signaux à 5,2 ppm, 1,9 ppm et -3,4 ppm peuvent être attribués à des hydrates d'aluminium ou à des hydroxydes d'aluminium [Andersen et al 2006], ou à de l'Al(VI) inséré dans les inter-feuillets des C-A-S-H [Mohamed et al. 2020]. Il est encore difficile aujourd'hui d'identifier précisément ces phases. Certains auteurs évoquent la présence d'hydrotalcite, qui est un hydroxyde de magnésium silicaté [Nguyen et al. 2018].

Sur la Figure IV-28 (en bas) pour la pâte de CEMV, le spectre RMN montre des signaux correspondant à de l'Al(VI) provenant de des phases AFm (10,2 ppm) et AFt (13,3 ppm), comme pour la pâte de ciment CEM I. Le second signal est attribué à l'aluminium en environnement octaédrique Al(VI) contenu dans les laitiers/cendres volantes et les C-A-S-H (73,5, 67,5 et 58,6 ppm).

Enfin, comme le montrent les Tableaux IV-12 et A4-6 à A4-8, les pourcentages d'AFt et d'AFm ne sont pas impactés par MnO<sub>2</sub> ou le piègeur. Il n'y a donc pas d'effet sur ces phases cristallines du fait de la présence de MnO<sub>2</sub> ou du piègeur.

Globalement, comme pour les spectres RMN du silicium-29, on observe pour toutes les pâtes des spectres quasi-similaires, avec des proportions des différents pics qui ne présentent pas de différence significative, avec ou sans présence de MnO<sub>2</sub> ou de piègeur. Ces constatations permettent d'affirmer qu'il n'y a aucune interaction entre le ciment hydraté et MnO<sub>2</sub> (ou piègeur), c'est-à-dire aucune modification de la structure des phases hydratées et cristallisées.

### 2.3 Conclusion sur les interactions ciment hydraté/piégeur

- Les analyses par ATG/ATD montrent que l'hydratation du ciment est légèrement retardée en présence de MnO<sub>2</sub> ou du piègeur : les teneurs en portlandite sont plus faibles avec le MnO<sub>2</sub> ou le piègeur.
- Les diffractogrammes ne montrent pas de différences significatives : aucune nouvelle phase cristalline n'a pu être détectée en présence de MnO<sub>2</sub> ou du piègeur.
- L'exploitation des spectres RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27 ne montre également pas de différences significatives. La quantification des différentes phases montre que la structure amorphe (C-A-S-H) et cristalline (AFt, AFm) des pâtes de ciment n'est pas impactée par la présence de MnO<sub>2</sub> ou du piègeur.

On conclut de cette partie de l'étude de durabilité que, pour les ciments hydratés CEM I et le CEM V, aucune différence significative n'est obtenue dans la nature ou la structure des produits d'hydratation, en présence de MnO<sub>2</sub> ou de piègeur.

Tableau IV-12 : Résultats de RMN de l'Al-27 fournissant les valeurs des déplacements chimiques, les pourcentages pour les pâtes de ciment CEM I avec un E/C=0, après 7 ou 127 jours de maturation

	anhydres	C-A-S-H	C-A-S-H	C-A-S-H	AFt	AFm	hydrates d'Al		
		Al (IV)	Al (IV)	Al (V)	Al (VI)	Al (VI)	Al (VI)		
<b>50-I-7J</b>									
$\delta$ (ppm)	88,3	74,2	70,5	37,1	13,3	10,2	5,2	1,9	-3,4
%	1,9	3,7	15	1,4	26,8	34,5	11,6	1,8	3,3
	% de C-A-S-H :	18,7							
<b>50-I-Mn-7J</b>									
$\delta$ (ppm)	88,3	74,1	70,1	N.D	13,3	10,3	5,2	1,9	-3,4
%	2,2	3,8	13,9		30,9	36,8	8,5	1,9	2,1
	% de C-A-S-H :	17,7							
<b>50-I-G-7J</b>									
$\delta$ (ppm)	88,3	74,3	70,7	37,6	13,3	10,2	5,2	1,9	-3,4
%	2	3,7	13,7	1,2	31	36,1	8,5	1,8	1,9
	% de C-A-S-H :	17,4							
<b>50-I-127J</b>									
$\delta$ (ppm)	N.D	74,2	71,3	37,1	13,3	10,2	5,2	2,2	-2,7
%		3,2	10,4	1,1	26,7	42,5	11,6	1,6	2,9
	% de C-A-S-H :	13,6							
<b>50-I-Mn-127J</b>									
$\delta$ (ppm)	N.D	74,4	71,5	N.D	13,4	10,3	5,4	2,7	-3
%		3,2	10,3		25,8	45,6	8,3	3,7	3,2
	% de C-A-S-H :	13,5							
<b>50-I-G-127J</b>									
$\delta$ (ppm)	N.D	74,2	71,1	36,5	13,4	10,3	5,3	2,6	-2,2
%		3,7	11,1	2,9	27,3	41,6	6,7	3	3,6
	% de C-A-S-H :	14,8							

### 3. Interactions entre l'eau porale du ciment Portland et le piègeur

#### 3.1. Observations préliminaires au MEB

Le protocole expérimental est décrit en Annexe A4.6.

L'analyse de la poudre de  $MnO_2$  est présentée à la Figure IV-29. Les atomes de S, Cl et Ca sont présents à des proportions atomiques de moins de 0,5%, et seuls les atomes de Mn et O sont présents de façon significative. Sur une moyenne de 20 spectres (dont 10 sont localisés sur la Figure IV-29), on obtient une moyenne de 59%at +/-2 pour l'O et 40%at +/-2 pour le Mn. L'oxygène étant un élément léger pour un détecteur EDX, il est sous-estimé dans cette analyse, puisqu'on attend des proportions de 67%at pour l'O et 33%at pour le Mn. Il est toutefois utile d'en quantifier les proportions, pour comparer à celles obtenues après incorporation dans un ciment Portland, et pour constater l'absence d'éléments étrangers (notamment le Ca ou le Si).

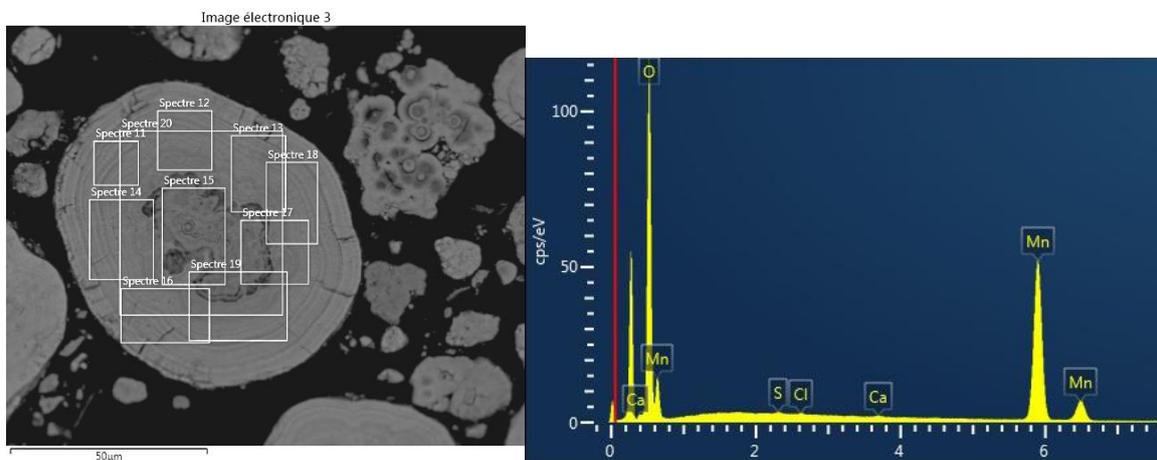


Figure IV-29 : Analyse semi-quantitative EDX de poudre de  $MnO_2$  avec à gauche, la localisation des spectres et à droite, un exemple de spectre

Tableau IV-13 : Résultats d'analyse semi-quantitative par EDX sur des zones repérées dans les grains de  $MnO_2$  d'un mortier TER-I-54 ; le carbone est présent comme revêtement de l'échantillon, facilitant la conduction électrique.

Mortier CEMI-TER-54	C (%at)	O (%at)	Al (%at)	Si (%at)	S (%at)	K (%at)	Ca (%at)	Mn (%at)
Spectre 29	28,9	53,5	0,1	<b>0,8</b>	0,1	0,2	<b>2,2</b>	<b>14,1</b>
Spectre 30	28,9	52,9	0,1	<b>1,2</b>	0,1	0,3	<b>3,1</b>	<b>13,5</b>
Spectre 31	28,2	41,5	0,5	<b>9,6</b>	0,1	0,2	<b>19,5</b>	<b>0,1</b>
Spectre 32	27,6	52,0	0,1	<b>0,6</b>	0,1	0,4	<b>2,3</b>	<b>17,0</b>
Spectre 33	27,0	54,1	0,1	<b>1,3</b>	0,2	0,2	<b>3,2</b>	<b>14,0</b>
Spectre 34	27,0	52,9	0,1	<b>1,0</b>	0,1	0,2	<b>2,6</b>	<b>16,1</b>

Dans le mortier TER-I-54, le  $MnO_2$  a une morphologie identique à celle de la Figure IV-29. L'analyse semi-quantitative du Tableau IV-13 montre que contrairement aux résultats sur poudre seule, le Si, et surtout le Ca, sont présents en quantité significative dans les grains de  $MnO_2$ . Ceux-ci étant absents de la poudre analysée seule, le Ca et le Si au cœur du grain de  $MnO_2$  sont attribués à l'incorporation du  $MnO_2$  dans la matrice cimentaire.

De même, dans le piègeur (en poudre) incorporé sur un mortier TER-I-54 (Figure IV-30), non seulement l'Ag est détecté par analyse EDX de façon homogène dans tout le volume des grains, mais le calcium et le silicium sont également présents jusqu'au cœur du grain de piègeur en proportions significatives.

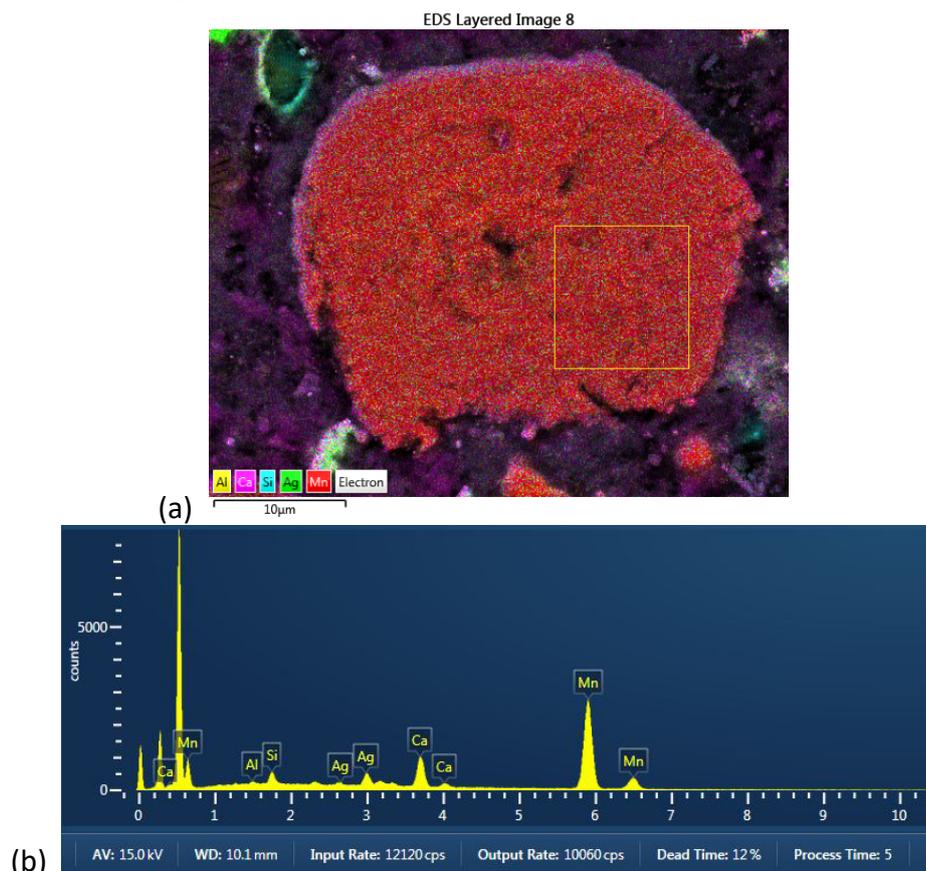


Figure IV-30 : Analyses chimiques par EDX d'un grain de piègeur incorporé dans un mortier TER-I-54 (grossissement  $\times 2,7k$ ) (a) : cartographie de tous les éléments chimiques superposés, (b) : un exemple de spectre typique sur une zone sélectionnée dans le grain (aire entourée en jaune).

Ces résultats signifient que le piègeur, comme le  $MnO_2$ , ont la capacité de retenir des éléments chimiques, et en particulier le calcium et le silicium, jusqu'à cœur.

L'étude qui suit vise ainsi à évaluer la nature et la proportion des cations capables de s'adsorber à la surface du piègeur, ce qui est potentiellement susceptible de limiter son efficacité pour le piégeage. L'étude avec les silicates n'a pas pu être menée dans cette étude.

### 3.2. Méthode d'analyse des interactions piègeur/eau porale du ciment Portland

Cette partie consiste à suivre l'évolution de la composition chimique d'une solution interstitielle typique des ciments Portland mise en contact avec le  $\text{MnO}_2$  ou le piègeur, au cours du temps, afin d'observer des phénomènes éventuels de relargage, ou de sorption d'ions. La sorption de cations tels que les  $\text{Ca}^{2+}$  à la surface du  $\text{MnO}_2$  est connue dans la littérature [**Pretorius et al. 2001**]. Les ions présents en solution sont quantifiés par spectrométrie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* ou ICP AES). En effet, selon son ampleur, il est possible que cette sorption puisse perturber le piégeage de l'hydrogène (ou tritium) dans les matrices cimentaires au  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ . Le  $\text{MnO}_2$  est utilisé à titre de comparaison avec le piègeur.

Au cours de la prise et du durcissement, certains produits de l'hydratation restent dissous dans la solution aqueuse interstitielle. Les principales espèces ioniques présentes en solution sont les alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  qui contrôlent le pH. Le pH d'un ciment Portland est généralement compris entre 13 et 13,5. La composition d'un ciment Portland de type I ou de type V diffère peu, étant donné que les laitiers et cendres volantes ont une composition chimique proche de celle du clinker. Ainsi, dans ce qui suit, on suppose que la composition chimique de la solution interstitielle des deux ciments est proche. Une solution d'hydroxyde calcium, éventuellement additionnée d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , est habituellement utilisée comme solution synthétique simplifiée, représentative de la solution interstitielle des bétons/mortiers au ciment Portland [**Bourbon et al. 2017**].

**Protocole expérimental.** Ce protocole a été proposé par le CEA, qui a effectué des analyses suivant le même protocole pour les eaux typiques des liants phospho-magnésiens ou sulfo-alumineux.

Au préalable à l'étude de sorption proprement dite, on détermine le temps d'équilibre du système, c'est-à-dire le temps nécessaire à la stabilisation de la concentration des espèces (principalement le calcium) lors du contact avec le  $\text{MnO}_2$  ou le piègeur.

Pour cela, on prépare une solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  d'une concentration de 7,5mmol/L à partir d'eau ultra pure et d'hydroxyde de calcium (Honeywell Fluka 31219-100G, pureté  $\geq 96\%$ ). Le pH de cette solution est ajusté à 12,5 à l'aide d'une solution de NaOH concentrée. Cette solution est mise en contact avec 400 mg de solide ( $\text{MnO}_2$  ou piègeur). On met sous agitation le mélange pendant 15 minutes, 1h, 4h, 8h, 24h et 48h. On suit le pH au cours du temps. A la fin du temps de mise en contact, on sépare le solide du liquide par filtration sur Büchner.

Pour l'analyse ICP-AES, les solutions sont diluées avec une solution d'acide nitrique à 2% en volume pour amener les concentrations mesurées dans la gamme d'étalonnage. L'ensemble des manipulations de cette première étape est résumé dans la Figure IV-31.

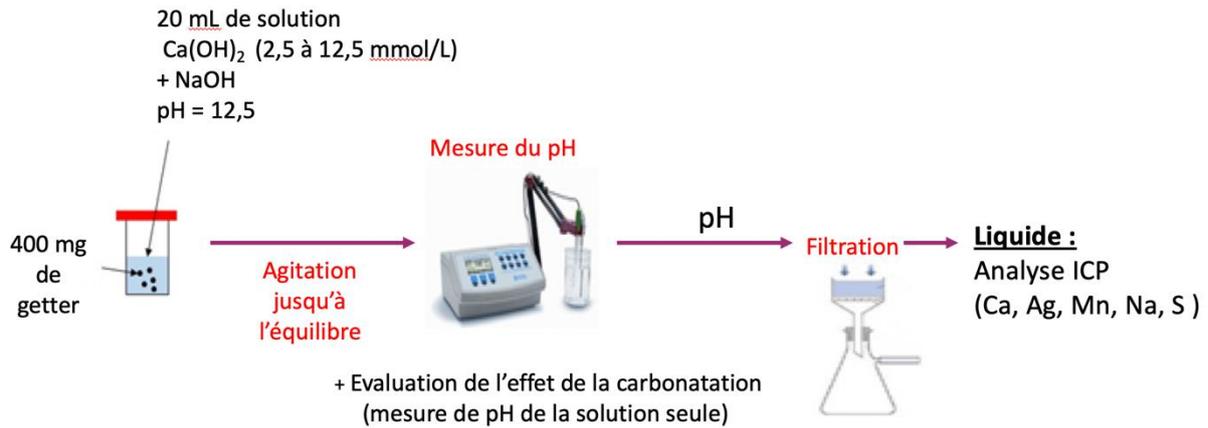


Figure IV-31 : Schéma de l'ensemble des manipulations pour l'étude d'interactions entre l'eau interstitielle du ciment Portland et le piègeur.

L'appareil d'ICP-AES utilisé est un Agilent Technologies 5110 à double visée. Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de solutions standard. Les éléments analysés sont l'argent, le calcium, le manganèse, le sodium et le soufre. La liste des échantillons étudiés est donnée dans le Tableau IV-14.

Tableau IV-14 : liste des échantillons testés en ICP-AES pour l'étude du temps d'équilibrage

concentration théorique de la solution $\text{Ca(OH)}_2$ (mmol)	solide	tps d'agitation (min)
7,5	x	0
7,5	$\text{MnO}_2$	15
7,5	Piégeur	15
7,5	$\text{MnO}_2$	60
7,5	Piégeur	60
7,5	$\text{MnO}_2$	240
7,5	Piégeur	240
7,5	$\text{MnO}_2$	480
7,5	Piégeur	480
7,5	$\text{MnO}_2$	1440
7,5	Piégeur	1440
7,5	$\text{MnO}_2$	2880
7,5	Piégeur	2880

Dans un second temps, une fois le temps d'équilibre déterminé, on prépare des solutions de  $\text{Ca(OH)}_2$  de concentrations différentes (2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 et 12,5mmol/L). Le pH des solutions est à nouveau ajusté à 12,5 avec du NaOH. Les solutions sont mises en contact avec 400 mg de solide ( $\text{MnO}_2$  ou piègeur) pendant le temps d'équilibre déterminé au cours de la première étape. On utilise ensuite le même protocole décrit précédemment. La concentration en Ca dans le solide au temps d'équilibrage t est mesurée comme suit :

$$n(\text{Ca}) \text{ dans le solide à } t \text{ h} = \frac{\text{(quantité de Ca initiale (en mole))} - \text{quantité de Ca mesurée après } t \text{ heures (en mole))}{\text{masse de solide initiale (en g)}}$$

Nous avons aussi déterminé le rendement (R) de la sorption de calcium sur le MnO<sub>2</sub> ou le piègeur (exprimé en %) de la manière suivante :

$$R = 100 * \frac{\text{quantité de Ca adsorbé après t heures (en mole)}}{\text{quantité de Ca initiale (en mole)}}$$

$$R = 100 * \frac{\text{quantité de Ca initiale} - \text{quantité de Ca après t heures}}{\text{quantité de Ca initiale}}$$

La liste des échantillons étudiés est donnée dans le Tableau IV-15.

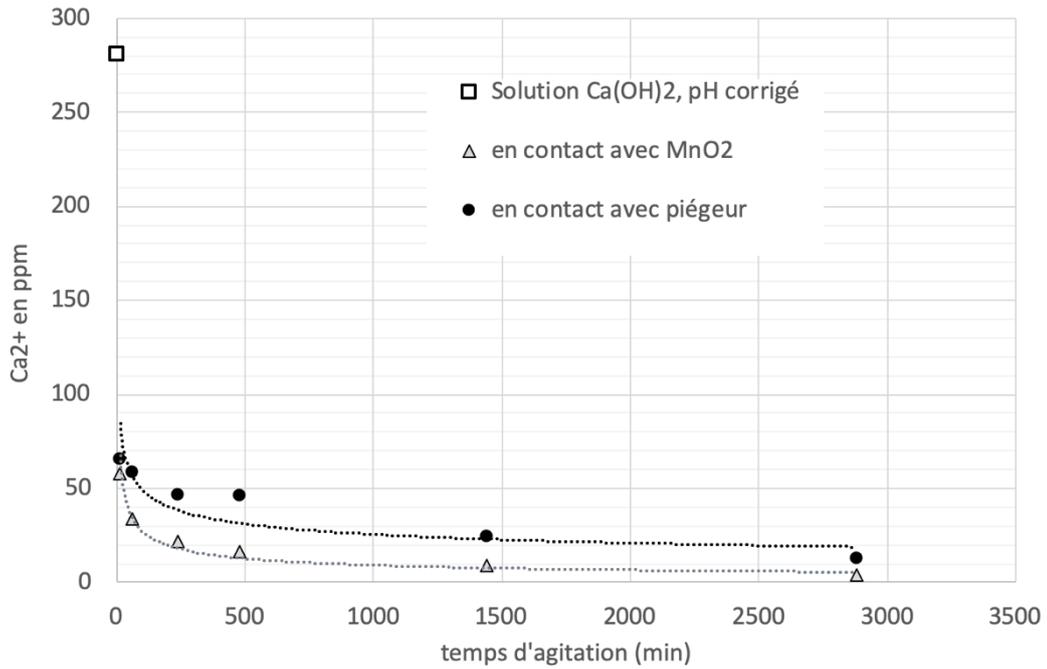
*Tableau IV-15 : liste des échantillons testés en ICP-AES pour l'étude des interactions entre l'eau interstitielle du ciment Portland et le piègeur*

concentration théorique de la solution (mmol)	Solide en contact
2,5	MnO <sub>2</sub>
2,5	Piégeur
5	MnO <sub>2</sub>
5	Piégeur
7,5	MnO <sub>2</sub>
7,5	Piégeur
10	MnO <sub>2</sub>
10	Piégeur
12,5	MnO <sub>2</sub>
12,5	Piégeur

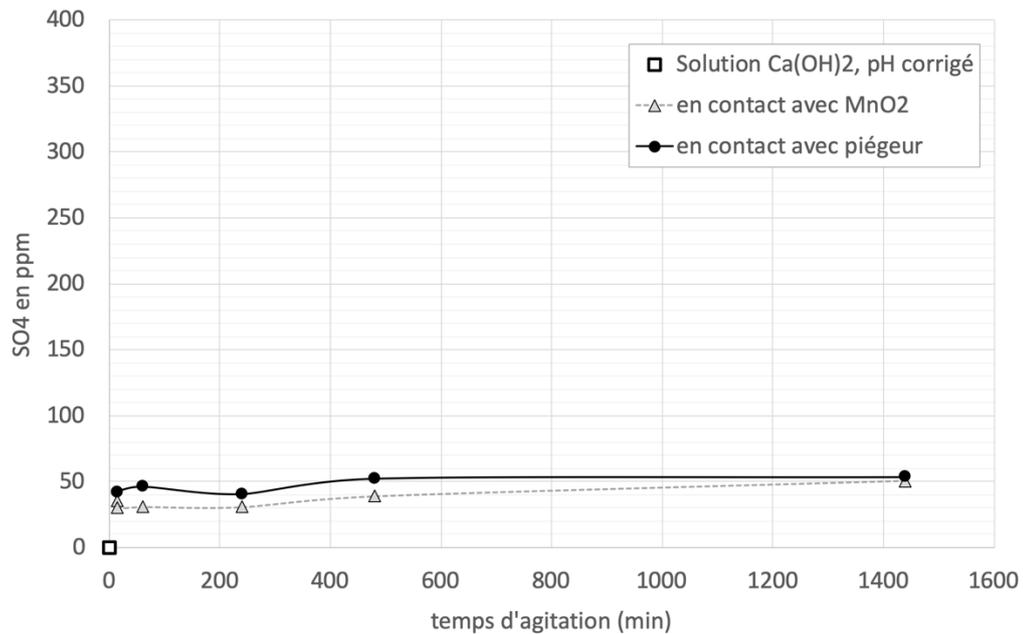
### 3.3. Résultats d'identification des phénomènes de sorption

#### 3.3.1. Etude d'équilibrage

La Figure IV-32a représente la concentration en calcium (en ppm) en fonction du temps d'agitation, c'est-à-dire à partir de la mise en contact entre le solide (MnO<sub>2</sub> ou piègeur) et la solution. La concentration en Ca de la solution avant mise en contact est de 280 ppm. Après 15 min de contact avec le MnO<sub>2</sub> ou le piègeur seulement, on remarque une baisse considérable de la concentration en Ca (58-66 ppm). Elle continue de diminuer progressivement et semble atteindre un équilibre vers 24 heures d'agitation. Pour la suite de l'étude, on utilisera donc un temps de mise en contact entre le solide et la solution de 24 heures. En complément, l'ICP-AES montre que le MnO<sub>2</sub>, et le piègeur, relarguent des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en solution, à une proportion relativement stable dans le temps (Figure IV-32b).



(a) :



(b) :

Figure IV-32 : Etude d'équilibrage représentant les valeurs brutes de concentration (a) : du Ca (en ppm) et (b) : du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en fonction du temps d'agitation (en minutes)

### 3.3.2. Adsorption du calcium en fonction de la concentration de la solution interstitielle

Les solutions de Ca(OH)<sub>2</sub> de concentration initiale de 2,5 ; 5 ; 7 ; 10 et 12,5 mmol/L sont mises en contact avec le solide (MnO<sub>2</sub> ou piègeur) pendant 24 heures. La Figure IV-33 représente la quantité de Ca dans le solide à 24 heures en fonction de la concentration théorique de Ca dans le solution interstitielle préparée. On remarque que plus la concentration initiale de la solution de Ca(OH)<sub>2</sub> est importante, plus la sorption est importante sur le solide (MnO<sub>2</sub> ou piègeur).

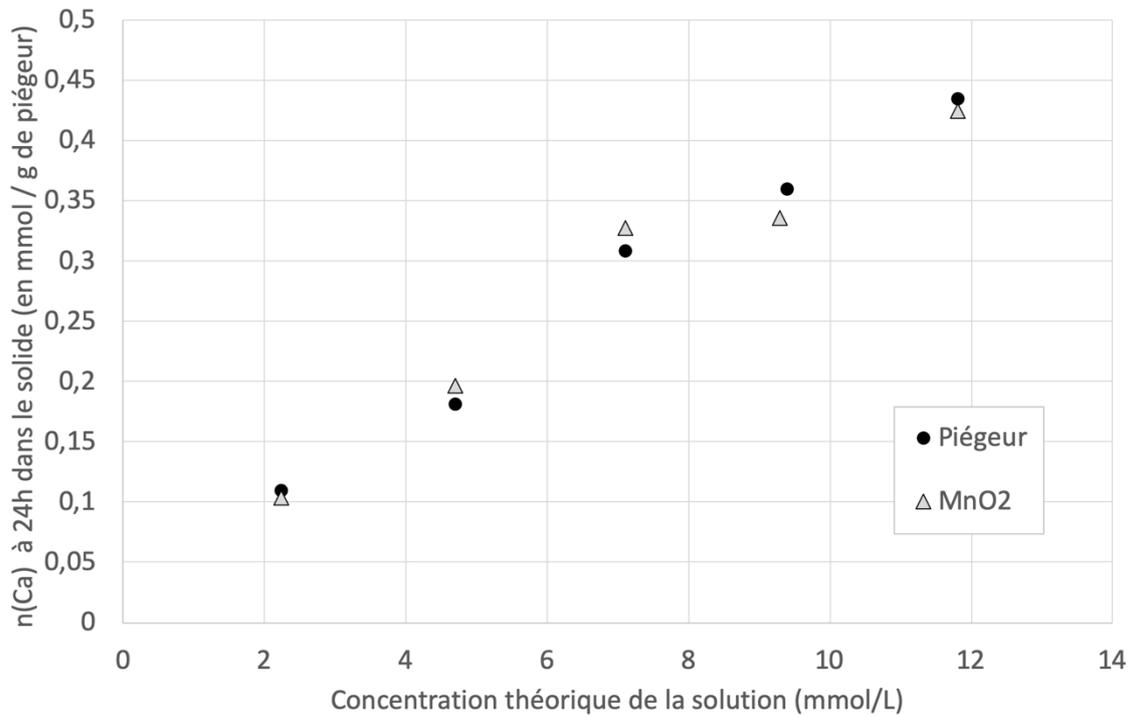


Figure IV-33 : Evolution de la quantité de Ca à 24 heures dans le solide (piégeur ou MnO<sub>2</sub>) en fonction de la concentration théorique de la solution interstitielle (mmol/L)

La Figure IV-34 représente le rendement de sorption (exprimé en % de Ca adsorbé) en fonction de la concentration initiale Ca(OH)<sub>2</sub> de la solution interstitielle.

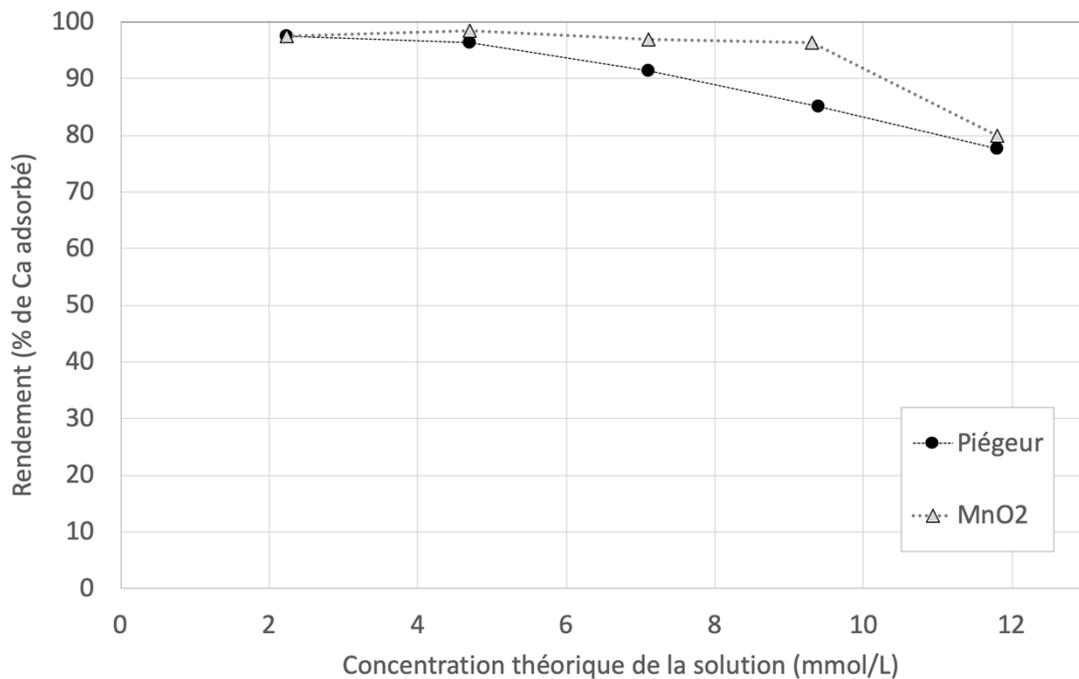


Figure IV-34 : Rendement (% de Ca adsorbé) à 24 heures dans le solide (piégeur i.e. getter ou MnO<sub>2</sub>) en fonction de la concentration initiale de la solution interstitielle (en mmol/L)

Les rendements obtenus sont très élevés : en présence du MnO<sub>2</sub>, ils sont compris respectivement entre 79,8 et 97,5 %, et en présence du piègeur, entre 77,5 et 97,6%. On

remarque que le rendement décroît avec l'augmentation de la concentration théorique de la solution interstitielle, ce qui peut être dû à la saturation des sites d'adsorption en surface du solide. Ces résultats montrent qu'une très grande partie du Ca présent en solution est adsorbé par le solide (piégeur ou  $\text{MnO}_2$ ).

Les résultats pour les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , qui proviennent du solide ( $\text{MnO}_2$  ou piégeur), ont montré une absence de ces éléments dans la solution : leur solubilité est négligeable.

### 3.4. Conclusion sur les interactions eau porale du ciment Portland /piégeur

- Il ressort de cette étude qu'il existe un phénomène de sorption du calcium très important sur le  $\text{MnO}_2$  ou le piégeur mis au contact d'une solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- La présence de Ca (et Si) au cœur des grains de  $\text{MnO}_2$  observés au MEB confirme ces phénomènes de sorption.
- Il est ainsi nécessaire d'évaluer si cette sorption du Ca peut nuire aux performances de piégeage. Les tests de piégeage à l'hydrogène sur les mortiers vont permettre d'évaluer leur efficacité, et de vérifier si la sorption du Ca perturbe le piégeage de l'hydrogène.

## 4. Conclusions du chapitre

Ce chapitre s'est focalisé sur la durabilité des mortiers formulés au chapitre 3, évaluée par l'approche performantielle, ou du point de vue chimique.

L'étude de perméabilité au gaz montre que l'ensemble des mortiers formulés, à l'état saturé en eau ou séché à  $60^\circ\text{C}$ , ont une durabilité élevée, avec une perméabilité inférieure à  $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ . Cela correspond à un transfert de gaz via des pores capillaires (voire via des microfissures), jusqu'à plusieurs centaines de nm de diamètre.

L'effet du  $\text{MnO}_2$  ou du piégeur sur le ciment Portland hydraté a été conduite en combinant l'ATG/ATD, la DRX et la RMN du solide. Elle montre que pour un ciment, une durée de cure endogène et un E/C donnés, on observe dans tous les cas, avec ou sans la présence de  $\text{MnO}_2$  ou du piégeur, les mêmes phases anhydres et hydratées, avec de faibles évolutions en pourcentage de ces phases. Ces résultats permettent d'affirmer qu'il n'y a aucune modification structurale du ciment hydraté et  $\text{MnO}_2$  (ou piégeur) à 7 et 127 jours. Le seul effet constaté par ATG/ATD est une augmentation du taux de maturation des ciments en présence du  $\text{MnO}_2$  ou du piégeur.

L'étude de l'interaction entre le  $\text{MnO}_2$  ou le piégeur et l'eau porale des ciments Portland montre enfin que ces deux poudres adsorbent 80 à 100% des cations  $\text{Ca}^{2+}$  mis en solution, ce qui pourrait être préjudiciable au piégeage. Le chapitre qui suit va permettre de quantifier les performances de piégeage des mortiers.



## Chapitre 5 : Performances de piégeage des mortiers au $MnO_2/Ag_2O$

L'objectif de ce dernier chapitre est d'évaluer les performances de piégeage d'hydrogène des matrices cimentaires mises au point au chapitre 3, afin de déterminer si elles sont adaptées à l'application visée, i.e. l'encapsulation de déchets dégageant de l'hydrogène ou du tritium.

Pour cela, plutôt que de les mettre au contact d'une atmosphère riche en  $H_2$  ou en tritium, ou de les faire traverser par ces gaz, un essai d'irradiation gamma externe est utilisé : il génère du  $H_2$  *in situ*, à cœur des matériaux, du fait de la radiolyse de l'eau présente dans les ciments [Möckel 1982 ; Le Caër et al 2017 ; Acher 2017 ; Chartier et al. 2017]. C'est en mesurant la quantité de  $H_2$  libérée par diffusion par le matériau cimentaire après irradiation que l'on peut évaluer ses capacités de piégeage. La diffusion de gaz et la perméabilité au gaz sont des phénomènes apparentés dans ces matériaux, dans le sens où ils sont tous les deux tributaires du réseau poreux disponible à ces transferts ; c'est en ce sens également qu'ils dépendent tous deux fortement des niveaux de saturation en eau  $S_w$  [Sercombe et al. 2007]. La structure porale des mortiers avant et après irradiation gamma est évaluée par sorption-désorption d'azote pour appréhender son évolution éventuelle, qui pourrait impacter leur durabilité. L'organisation du chapitre consiste tout d'abord à présenter la méthode et le protocole d'irradiation utilisé, et enfin les résultats et leurs analyses en lien avec la littérature.

### 1. Méthode : essai de piégeage *in situ* d'hydrogène par irradiation gamma

#### 1.1 Préparation des matériaux

Tableau V-1 : Formulation (en g et en L) des mortiers testés en irradiation gamma externe

Référence du matériau	TER-I 54	TER-V 48	QUAT-V 48
Type de ciment	CEM I	CEM V	CEM V
E/C	0,54	0,48	0,48
Eau (g)	243	216	216
Ciment (g)	450	450	450
$MnO_2$ ou piègeur en poudre (g)	202,5	202,5	162
granules de $MnO_2$ ou granules de piègeur (g)			68
Sable (granulométrie complète)	0	0	0
Classe granulaire du sable ( $2,5mm > d > 1,25mm$ )	945	945	877
Classe granulaire du sable ( $0,160mm > d > 0,063mm$ )	202,5	202,5	243
Super-plastifiant (g)	9	9	9
Masse totale (g)	2052	2025	2025
Volume total (L)	0,9	0,9	0,9

Les échantillons sont préparés en utilisant les formulations rappelées dans le Tableau V-1, mais en limitant les quantités aux volumes nécessaires, soit 0,09L (un dixième des proportions du tableau).

Après malaxage (au malaxeur de 3L du chapitre 2 et selon le protocole normalisé), chaque mortier frais est coulé dans des tubes en plastique (diamètre de 15 mm, hauteur de 75 mm, soit un volume d'environ 10 mL). Ceux-ci sont fermés hermétiquement (avec un bouchon vissé, voir Figure V-1 et du parafilm).



Figure V-1 : Photographie des échantillons de mortier réalisés pour l'irradiation gamma (diamètre 15 mm et longueur 75 mm)

Après au moins une semaine de maturation en conditions endogènes, chaque échantillon est retiré de son moule et immédiatement placé dans une ampoule en verre scellé. Le scellement se fait sous atmosphère inerte (argon) à une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique. Tous les échantillons étudiés sont des monolithes, c'est-à-dire pas des poudres ni des matériaux broyés. Ils sont conservés pendant 115 à 117 jours (quatre mois) avant irradiation.

## 1.2- Protocole d'irradiation

Le protocole des expériences d'irradiation gamma externe est présenté à la Figure V-2. Il est identique à celui décrit dans [Chartier et al. 2017].

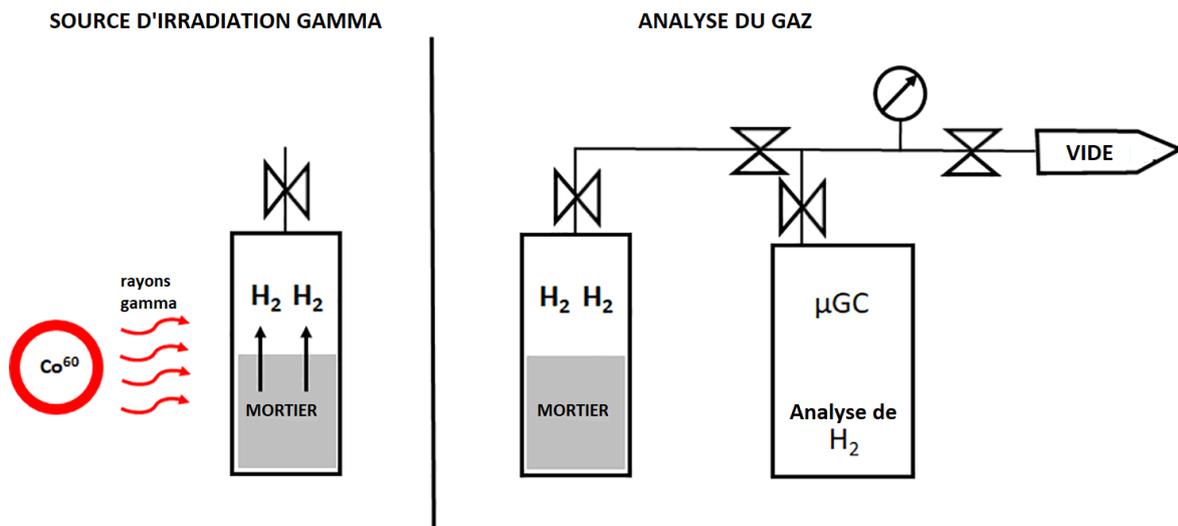


Figure V-2 : Principe de l'expérience d'irradiation gamma utilisant une source externe  $^{60}\text{Co}$ . L'hydrogène gazeux est analysé et quantifié (à droite) après un mois et demi d'attente après l'irradiation proprement dite (à gauche), par micro-chromatographie en phase gazeuse (CPG) (remerciements à D. Lambertin).

L'irradiateur industriel employé génère un rayonnement gamma à partir d'une source  $^{60}\text{Co}$ , dans l'installation Gammatec du CEA Marcoule (Figure V-2 à gauche).

Afin de quantifier les quantités d' $\text{H}_2$  libérées par les échantillons irradiés, un temps d'attente d'environ un mois et demi (soit 38 à 42 jours) est observé. Cela permet au gaz de migrer depuis le cœur du matériau jusque dans le ciel gazeux de l'ampoule, jusqu'à être y présent en quantités mesurables. L'hydrogène est ensuite dosé par micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu\text{GC}$  pour *micro-Gas Chromatography* ou CPG, pour Chromatographie en Phase Gazeuse), avec une précision allant jusqu'à une micro-mole de gaz, voir Figure V-2 à droite. L'appareil de micro-chromatographie utilisé évalue non seulement les quantités de  $\text{H}_2$ , mais également les gaz  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ . La limite de détection de l'appareil est de l'ordre de 0,01%vol du volume libre de l'ampoule.

*Tableau V-2 : échantillons irradiés par rayonnement gamma à partir d'une source  $^{60}\text{Co}$ , dans l'installation Gammatec au CEA Marcoule. Pour les cases grisées, les résultats n'ont pas été exploitables suite à un problème d'étanchéité du récipient en verre (fuite) pendant l'essai.*

nom de l'échantillon	formulation	MnO <sub>2</sub> ou piègeur	Dose intégrée (kGy)	temps d'irradiation (jours)	temps entre irradiation et mesure CPG (jours)	Débit de dose (Gy/h)
500-TI-0,54-R1	T-I-54	MnO <sub>2</sub>	499,6	25	32	865 +/-8
500-TI-0,54-E1	T-I-54	piégeur	491,2	25	49	872 +/-2
500-TI-0,54-R2	T-I-54	MnO <sub>2</sub>	491,2	25	49	872 +/-2
500-TI-0,54-E2	T-I-54	piégeur	491,2	25	48	872 +/-2
1M-TI-0,54-R1	T-I-54	MnO <sub>2</sub>	997,5			
1M-TI-0,54-E1	T-I-54	piégeur	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TI-0,54-R2	T-I-54	MnO <sub>2</sub>	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TI-0,54-E2	T-I-54	piégeur	997,5	45	32	965 +/-82
500-TV-0,48-R1	T-V-48	MnO <sub>2</sub>	499,6	25	32	865 +/-8
500-TV-0,48-E1	T-V-48	piégeur	491,2	25	49	872 +/-2
500-TV-0,48-R2	T-V-48	MnO <sub>2</sub>	491,2	25	48	872 +/-2
500-TV-0,48-E2	T-V-48	piégeur	491,2	25	49	872 +/-2
1M-TV-0,48-R1	T-V-48	MnO <sub>2</sub>	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TV-0,48-E1	T-V-48	piégeur	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TV-0,48-R2	T-V-48	MnO <sub>2</sub>	997,5	45	32	965 +/-82
1M-TV-0,48-E2	T-V-48	piégeur	997,5	45	32	965 +/-82
500-QV-0,48-R1	Q-V-48	MnO <sub>2</sub>	491,2	25	49	872 +/-2
500-QV-0,48-E1	Q-V-48	piégeur	499,6	25	32	865 +/-8
500-QV-0,48-R2	Q-V-48	MnO <sub>2</sub>	491,2	25	49	872 +/-2
500-QV-0,48-E2	Q-V-48	piégeur	491,2	25	49	872 +/-2
1M-QV-0,48-R1	Q-V-48	MnO <sub>2</sub>	997,5			
1M-QV-0,48-E1	Q-V-48	piégeur	997,5			
1M-QV-0,48-R2	Q-V-48	MnO <sub>2</sub>	997,5	45	32	965 +/-82
1M-QV-0,48-E2	Q-V-48	piégeur	969,4	43	49	978 +/-27

Le programme expérimental complet est résumé dans le Tableau V-2. Chaque mortier est testé avec du  $MnO_2/Ag_2O$  (piégeur) ou du  $MnO_2$  (choisi à titre comparatif), à deux débits cumulés différents de 493 kGy +/-4 et 995 +/-14 kGy. La variation autour de la valeur moyenne du débit cumulé est de l'ordre de 1% seulement. L'obtention du premier débit cumulé de 493 kGy se fait en 25 jours, et 45 jours pour le second de 995 kGy. On suppose que la poursuite de l'hydratation des ciments n'influe pas sur les résultats. Le temps d'attente entre l'irradiation et la mesure de l'hydrogène produit est de 44 jours +/-8,5 pour la dose cumulée de 493 kGy et 34 jours +/-8,5 pour la dose de 995 kGy. Le débit de dose moyen est de 918 +/-56 Gy/h, soit une variation de seulement 6% autour de la moyenne.

### 1.3- Dépouillement des mesures

La quantité d'hydrogène libérée par les échantillons s'exprimera en mol/g d'eau présente dans l'échantillon, ou en  $cm^3/g$  piégeur, en fonction des doses cumulées (ou intégrées) subies.

Pour cela, les quantités de moles  $n(gaz)$  produites par la radiolyse (où le gaz est  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  ou  $N_2$ ) sont calculées avec la loi des gaz parfaits, à partir des pourcentages %vol de gaz directement donnés par la CPG, de la pression de gaz  $P_f$  (en Pa) dans les ampoules après irradiation, et du volume libre dans les ampoules ( $V_{libre}$ ) exprimé en  $m^3$  :

$$n(gaz) = \frac{P_f \times \%vol \times V_{libre}}{R \times T}$$

où R est la constante des gaz parfaits en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ , T la température de l'échantillon en  $K^{-1}$ .

A partir de  $n(gaz)$ , le rendement radiolytique  $G(gaz)_{matériau}$  d'un matériau se calcule (en mol/J) comme suit [Chartier et al. 2017] :

$$G(gaz)_{matériau} = \frac{n(gaz)}{D m}$$

Où  $n(gaz)$  s'exprime en mole, D est la dose cumulée en Gy, et m est la masse de l'échantillon considéré (en kg).

Comme l'eau est la seule source significative de  $H_2$  dans les ciments, le rendement radiolytique de l'hydrogène peut aussi s'exprimer (toujours en mol/J) par rapport à la fraction massique d'eau comme :

$$\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}} = \frac{n(gaz)}{D m_{eau\ totale}}$$

Où  $m_{eau\ totale}$  est la masse d'eau contenue dans le matériau (quelle que soit sa forme, libre ou liée, évaporable ou non) et  $w_{eau} = m_{eau\ totale}/m$  est la fraction massique totale d'eau dans le matériau (sans unité).

Ces mesures sont généralement comparées au rendement radiolytique de l'eau libre. C'est une valeur délicate à mesurer expérimentalement, parce que le  $H_2$  se recombine facilement dans l'eau libre pour former des molécules d'eau [LaVerne et al. 2009 ; Chartier et al. 2017]. En présence de piégeurs de  $H_2$  (tels que les ions  $Br^-$ ), [LaVerne et al. 2009] déterminent le

rendement radiolytique de l'eau libre à une valeur de  $4,46 \times 10^{-8}$  mol/J. C'est cette valeur que nous conservons pour la suite de l'étude.

Enfin, pour quantifier l'efficacité du piégeage, un paramètre caractéristique TE (pour *Trapping Efficiency*, exprimé en % vol de  $H_2$  piégé) est défini comme la proportion de  $H_2$  produit par rapport à la production théorique de l'eau libre à pH=13. Il est exprimé par la relation suivante :

$$TE = 100 * \frac{\text{volume de } H_2 \text{ (expérimental) piégé par le matériau}}{\text{volume de } H_2 \text{ de l'eau libre à pH = 13}}$$

$$TE = 100 * \frac{\text{volume de } H_2 \text{ de l'eau libre} - \text{volume de } H_2 \text{ produit par le matériau}}{\text{volume de } H_2 \text{ de l'eau libre}}$$

où le volume de  $H_2$  produit par le matériau est le volume de  $H_2$  libéré du mortier de piégeage considéré, et le volume de  $H_2$  de l'eau libre est le volume de  $H_2$  produit par l'eau libre à pH=13 considérée seule, et soumise à la même dose d'irradiation gamma.

## 2. Résultats et analyses : performances de piégeage et structure porale après irradiation gamma

### 2.1. Performances de piégeage des mortiers au $MnO_2/Ag_2O$

#### 2.1.1. Production brute de $H_2$

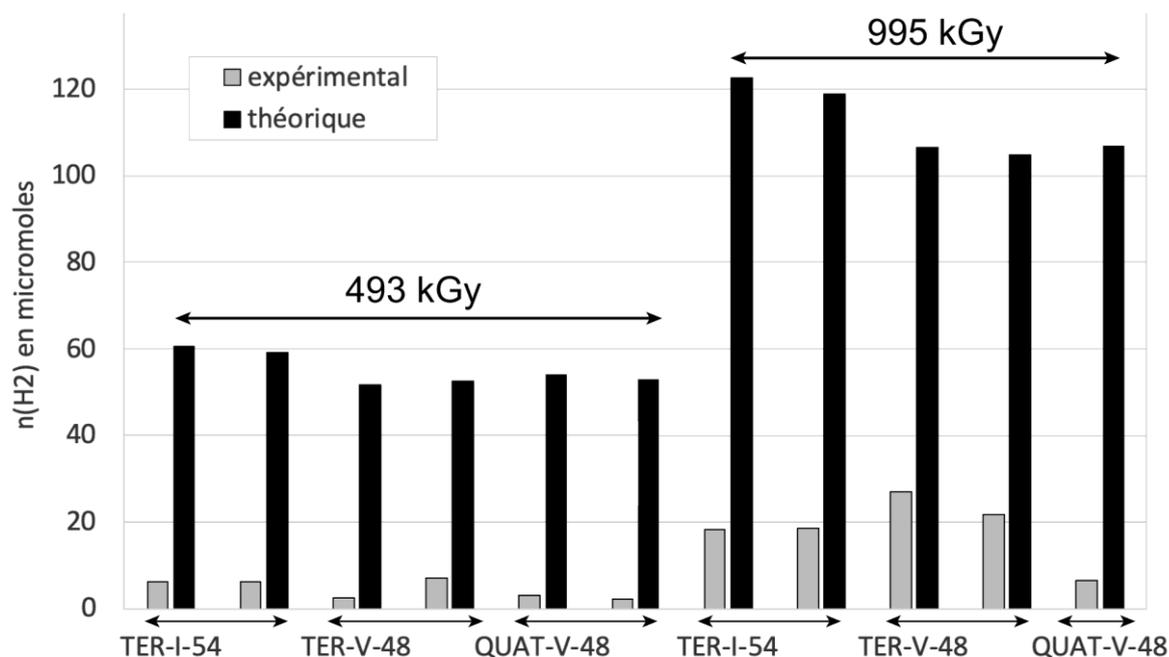


Figure V-3 : Quantité de  $H_2$  produit (en micromoles) par les échantillons de mortiers à base de piégeur, comparé à la production de l'eau libre pour la même quantité d'eau totale. Deux échantillons ont été généralement testés par formulation et dose cumulée (493 ou 995 kGy).

Les quantités d'hydrogène produit par les mortiers de piégeage (au  $MnO_2/Ag_2O$ ) sont fournis à la Figure V-3. Ils sont comparés à la production de l'eau libre pour les mêmes quantités d'eau

que celles présentes dans les mortiers. Comme attendu, la production de l'eau libre augmente avec la dose cumulée, et avec la quantité d'eau présente.

On rappelle les proportions des différents constituants des mortiers à la Figure V-4. Ainsi, le mortier TER-I-54 comporte légèrement plus d'eau (en proportion de la masse totale) que les autres, mais il ne produit pas davantage de H<sub>2</sub> que les mortiers TER-V-48 et QUAT-V-48.

Pour les mortiers au piègeur, la production de H<sub>2</sub> est significativement plus faible que pour l'eau libre, avec des valeurs de 2,2 à 6,9 x10<sup>-6</sup> mol à 493 kGy, et 6,5 à 27 x10<sup>-6</sup> mol à 995 kGy, à comparer pour l'eau libre à 52-61 x10<sup>-6</sup> mol à 493 kGy et 105-122 x10<sup>-6</sup> mol à 995 kGy. Les mortiers produisent 8 à 24 fois moins que l'eau libre à 493 kGy et 4 à 16 fois moins à 995 kGy. Quelle que soit la dose, on reste dans une gamme de production de H<sub>2</sub> très faible, de l'ordre de la micromole à la dizaine de micromole. Quelle que soit la dose considérée, ce résultat ne dépend pas directement de la nature du ciment ou de la quantité d'eau présente.

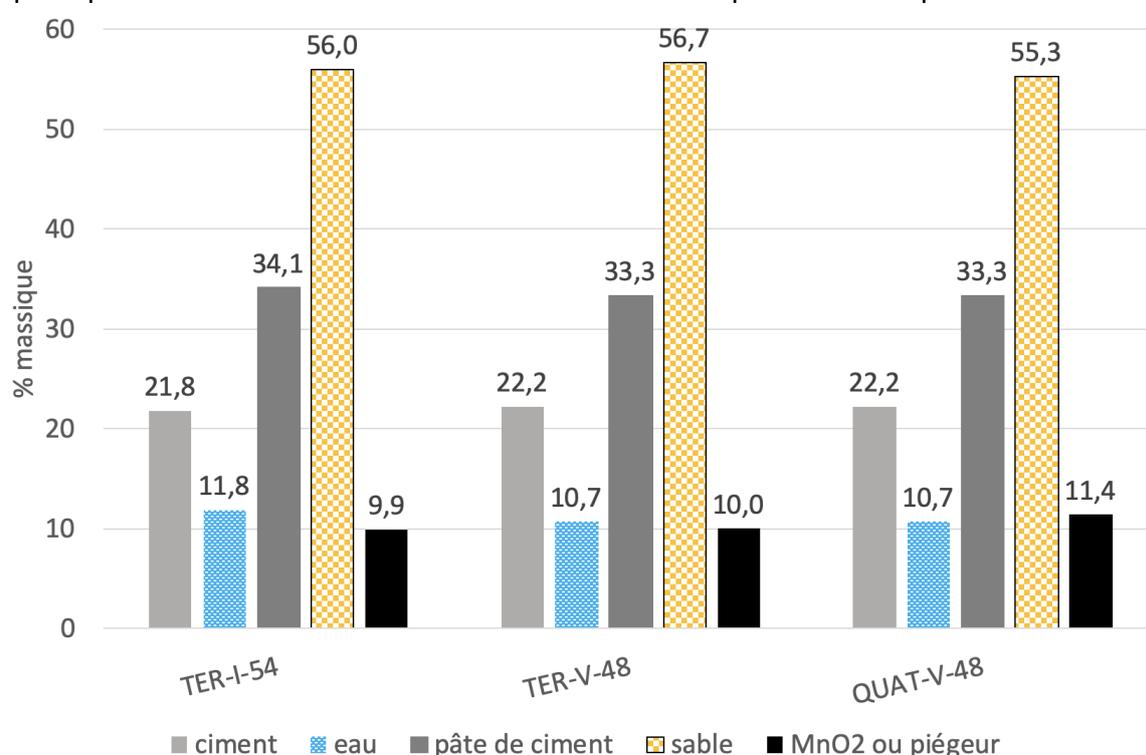


Figure V-4 : Masses relatives (en % de la masse totale) pour les différents composants des mortiers (ciment, eau, pâte de ciment, MnO<sub>2</sub> ou piègeur et sable).

Pour mieux comparer les formulations entre elles, on évalue le rendement radiolytique normalisé par la fraction massique d'eau  $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$  en fonction de la formulation et de la dose cumulée subie (Figure V-5). Les résultats sont comparés à ceux de l'eau libre. Comme pour les quantités absolues, il n'y a pas d'effet significatif de la nature du ciment. Pour les mortiers ternaires, le rendement augmente légèrement avec la dose ; il reste similaire pour le mortier quaternaire. Le rendement est significativement inférieur à celui de l'eau libre (de 3,9 à 24 fois), quelle que soit la formulation et la dose.

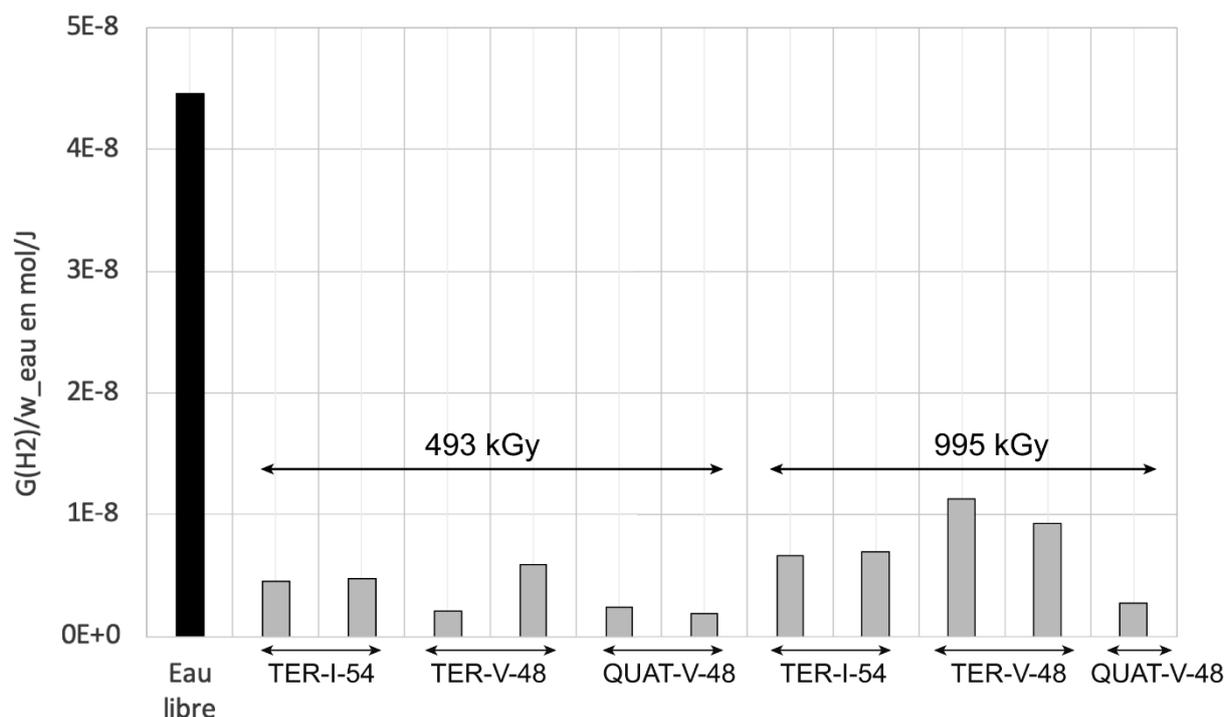


Figure V-5 : Rendements radiolytiques normalisés par la fraction massique d'eau  $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$  pour les mortiers au piégeur, comparés à l'eau libre, en fonction de la formulation et de la dose cumulée subie.

### 2.1.2. Comparaison avec les données de la littérature

Les rendements radiolytiques d'hydrogène normalisé  $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$  sont comparés à ceux de plusieurs publications [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017 ; Acher 2017], voir Figure V-6. Pour présenter ces résultats, nous avons relevé les rendements radiolytiques des pâtes de chaque publication à des E/C=0,48 et 0,54, que nous avons ensuite ramenés à la fraction massique des matériaux considérés  $w_{eau}$ .

Comme pour la comparaison avec l'eau libre, les mortiers au piégeur ont un rendement radiolytique normalisé bien inférieur aux pâtes de ciment Portland de [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017] et même [Acher 2017], avec des valeurs comprises entre  $1,8 \times 10^{-9}$  et  $11 \times 10^{-9}$  mol/J à  $w_{eau} = 0,32$  et  $4,5 \times 10^{-9}$  -  $6,7 \times 10^{-9}$  mol/J à  $w_{eau} = 0,35$  ; la valeur la plus faible mesurée par [Acher 2017] est de  $16 \times 10^{-9}$  mol/J et la valeur la plus élevée, mesurée par [Möckel 1982] est de  $86 \times 10^{-9}$  mol/J. Il est intéressant de noter que certaines pâtes de ciment (par [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017]) peuvent produire davantage de H<sub>2</sub> que l'eau libre (qui est à  $4,46 \times 10^{-9}$  mol/J). Selon [Chartier et al. 2017], ce résultat est lié à la présence d'impuretés dans la pâte.

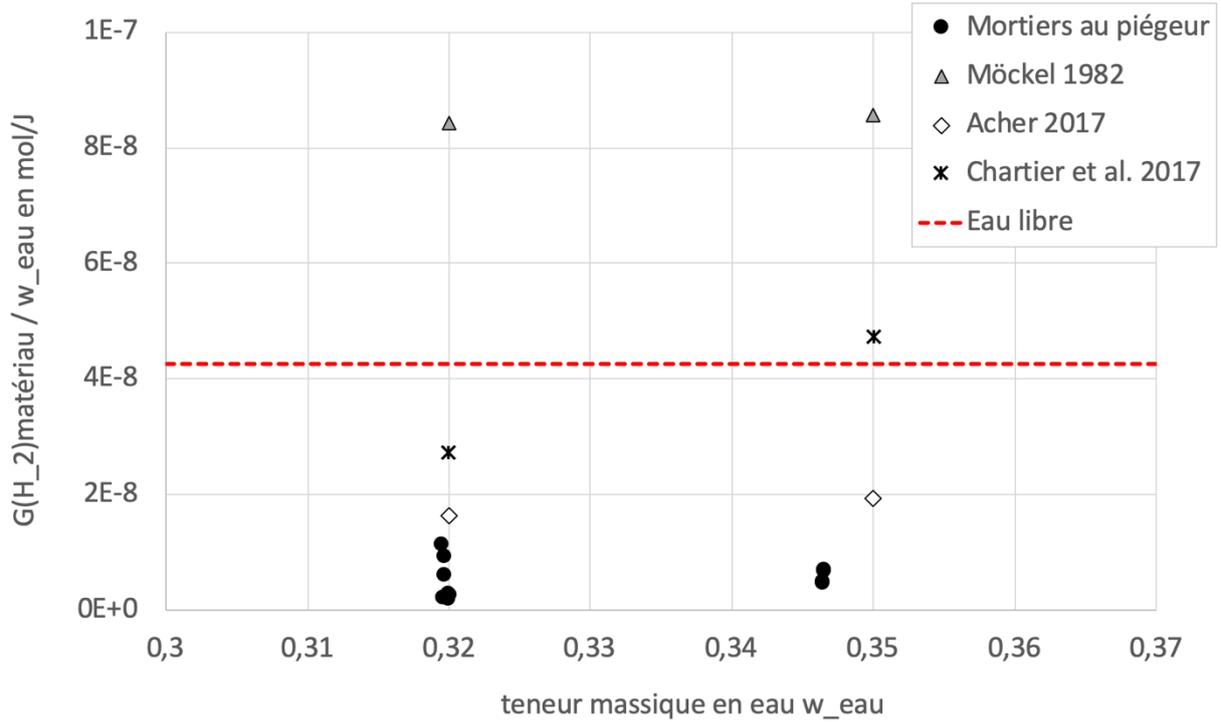


Figure V-6 : Rendement radiolytique de l'hydrogène normalisé par la fraction massique d'eau présente  $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$  (en mol/J), dans les mortiers au piégeur, en fonction de la teneur en eau  $w_{eau}$  et comparé aux valeurs de la littérature sur pâtes de ciment Portland et pour l'eau libre à pH=13 [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017 ; Acher 2017].

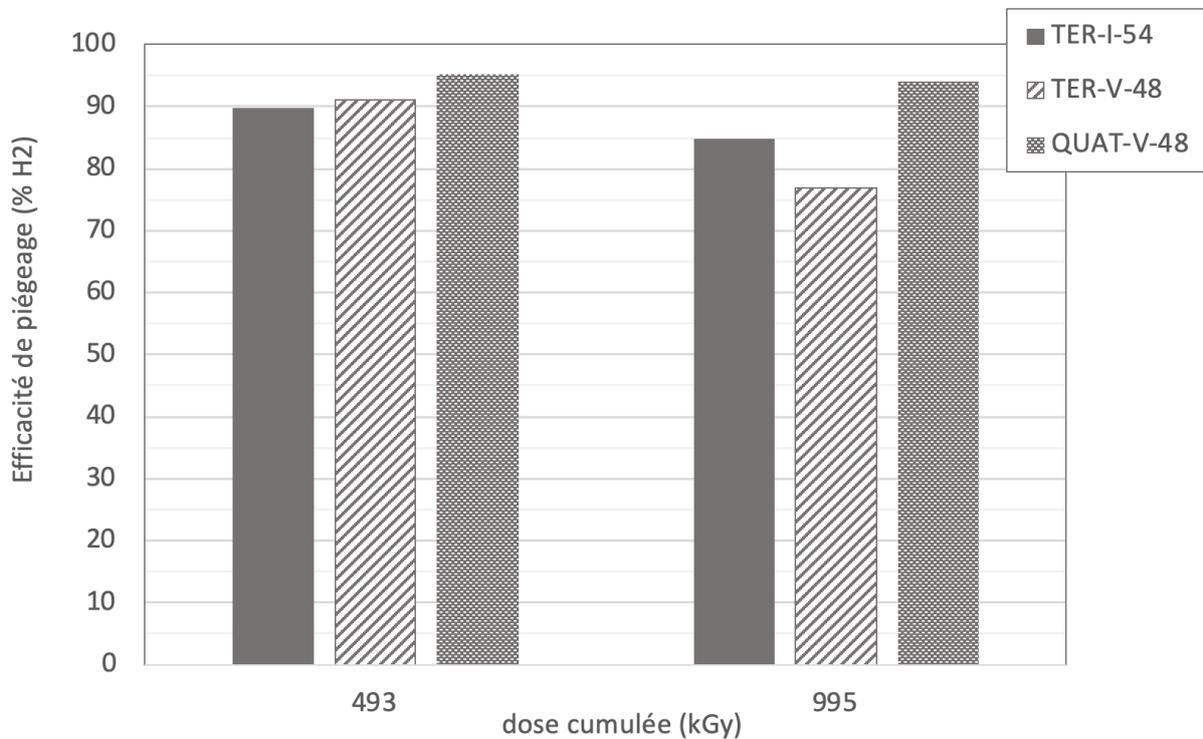


Figure V-7 : Efficacité du piégeage de dihydrogène (en %vol H<sub>2</sub>) des mortiers fabriqués avec du piégeur après irradiation gamma (en kGy)

Enfin, la Figure V-7 présente l'efficacité de piégeage des trois mortiers à base de piégeur après irradiation gamma (à 493 et 995 kGy). Pour les deux doses intégrées, l'efficacité de piégeage se situe entre 84 et 90% pour le mortier TER-I-54, 75-91% pour le mortier TER-V-48 et 93-95% pour le mortier QUAT-V-48. En d'autres termes, au moins 77% (et jusqu'à 95%) de l'hydrogène produit en l'absence de piégeur est piégé lorsqu'il est incorporé dans la formulation du mortier. Les trois mortiers ont donc une excellente capacité de piégeage pour l'hydrogène gazeux aux deux doses d'irradiation gamma utilisées.

### 2.1.3. Autres gaz présents

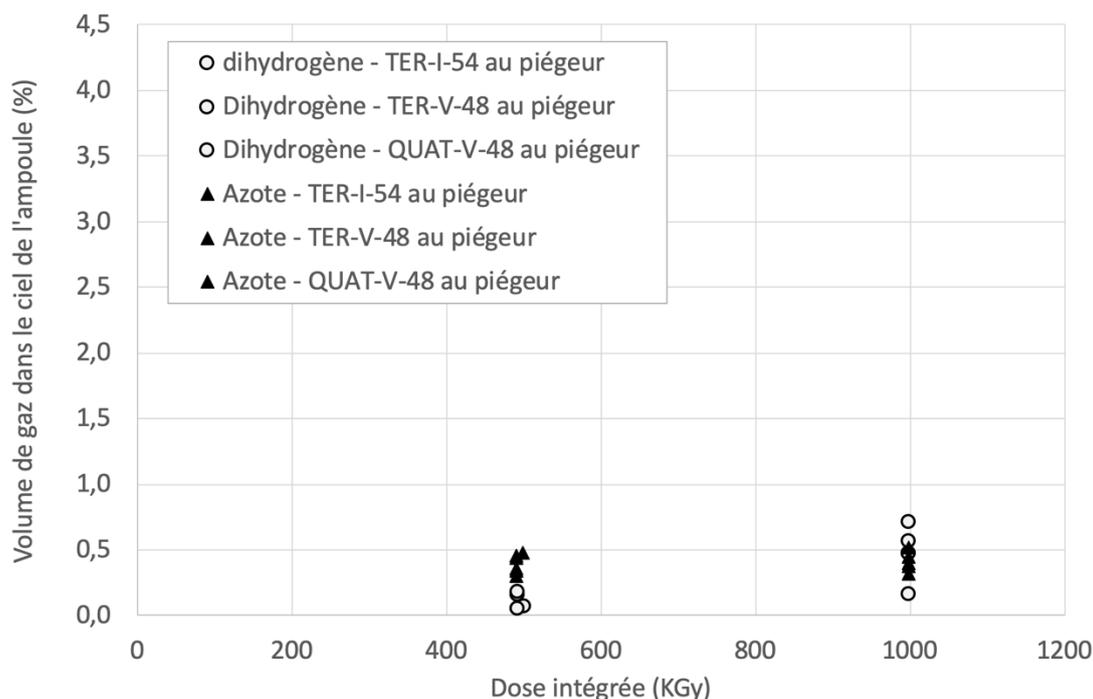


Figure V-8 : Volume de H<sub>2</sub> produit (en micromole) pour chaque mortier à base de piégeur, comparé à la production de l'eau libre à pH=13 pour la même quantité d'eau totale que dans les mortiers

La CPG mesure des quantités nulles de O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> libéré dans le ciel gazeux des ampoules de mortiers au MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O après irradiation. Par contre, une faible quantité de N<sub>2</sub> est systématiquement mesurée. Elle est comprise entre 0,30 et 0,52 %vol (% du volume libre de l'ampoule, initialement rempli d'argon). Ces valeurs varient légèrement en fonction de la formulation testée et de la dose cumulée (Figure V-8). Sur les mêmes échantillons, cette dose est comparable ou inférieure aux doses de H<sub>2</sub> mesurées, comprises entre 0,16 et 0,7 %vol. N'étant pas accompagnée de O<sub>2</sub>, il ne semble pas que la présence de N<sub>2</sub> soit liée à une fuite de l'ampoule. Elle est plutôt attribuée à une légère radiolyse du super-plastifiant (Glénium 27, BASF, mélange de 5-chloro-2-méthyl-2h-isothiazol-3-one et de 2-méthyl-2h-isothiazol-3-one) contenu dans le mortier.

## 2.2. Performances de piégeage des mortiers au MnO<sub>2</sub>

### 2.2.1. Résultats

Les quantités moyennes d'hydrogène produit par les mortiers de piégeage au MnO<sub>2</sub> sont données à la Figure V-9 (en haut pour l'ensemble des échantillons, et en bas pour les valeurs moyennes) et comparés à celles des mortiers de piégeage et de l'eau libre pour les mêmes quantités que celles présentes dans les mortiers.

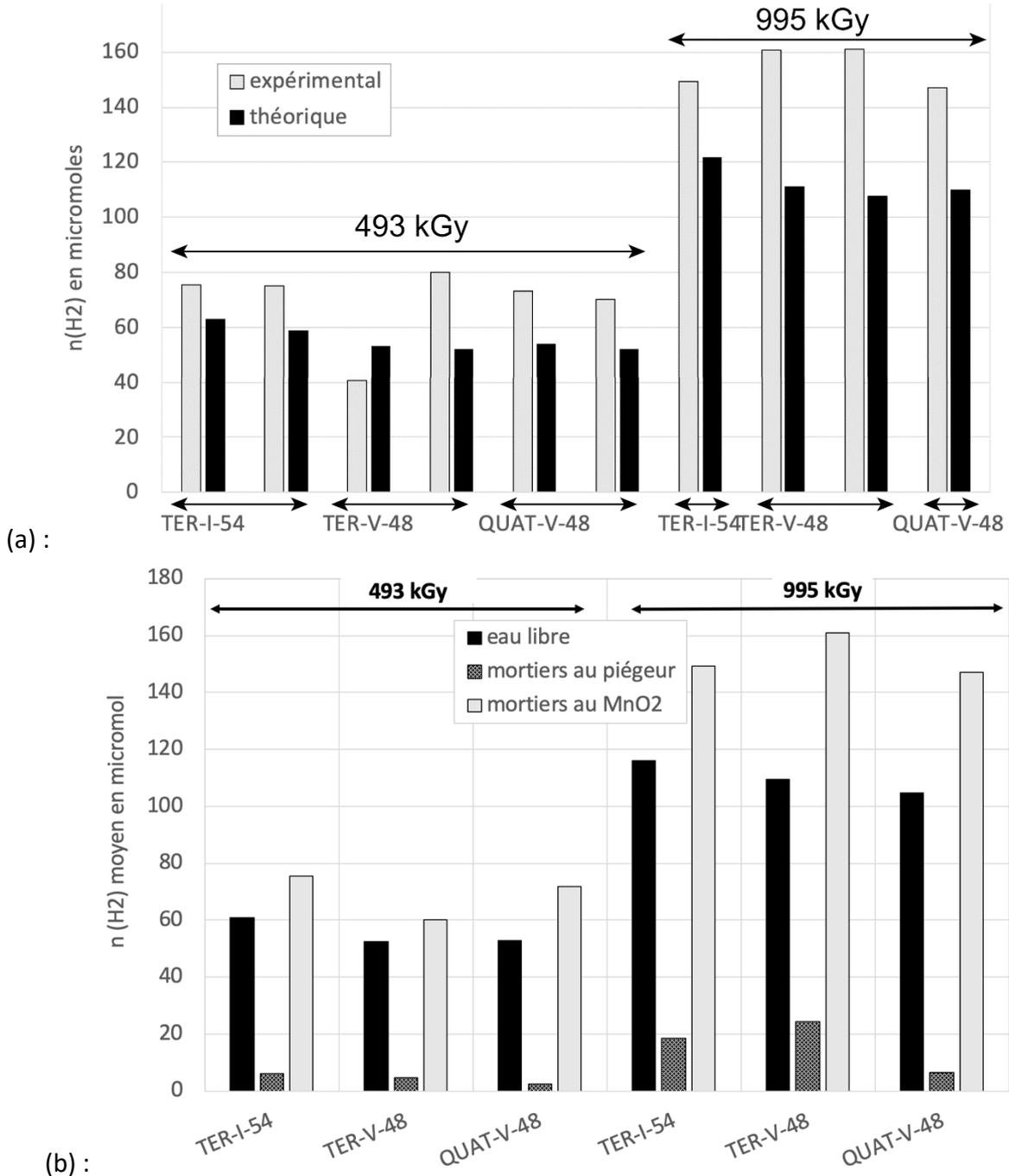


Figure V-9 : Quantité de dihydrogène produite pour l'eau libre, les mortiers au MnO<sub>2</sub>, et les mortiers au piégeur : (a) : valeurs par échantillon et (b) : valeurs moyennes.

Comme dans [Möckel 1982] [Chartier et al. 2017] et [Acher 2017], comme pour les mortiers de piégeage et pour l'eau libre, on constate une augmentation de la quantité de H<sub>2</sub> produite avec l'augmentation du débit de dose cumulé.

Par contre, contrairement aux mortiers au piègeur, les mortiers à base de MnO<sub>2</sub> ont des taux de production d'hydrogène importants, avec des valeurs moyennes allant de 60 à 75 x10<sup>-6</sup> mol après une irradiation à 493 kGy, et entre 147 et 161 x10<sup>-6</sup> mol après irradiation à 995 kGy. Ces valeurs sont équivalentes ou supérieures à celles de l'eau libre (52-61 x10<sup>-6</sup> mol d'hydrogène après irradiation à 493 kGy, et 105-116 x 10<sup>-6</sup> mol après irradiation à 995 kGy). On rappelle ici que les mortiers au piègeur ne produisent que 2,5-6,2 x10<sup>-6</sup> mol après irradiation à 493 kGy et 6,5-24 x 10<sup>-6</sup> mol après irradiation à 995 kGy.

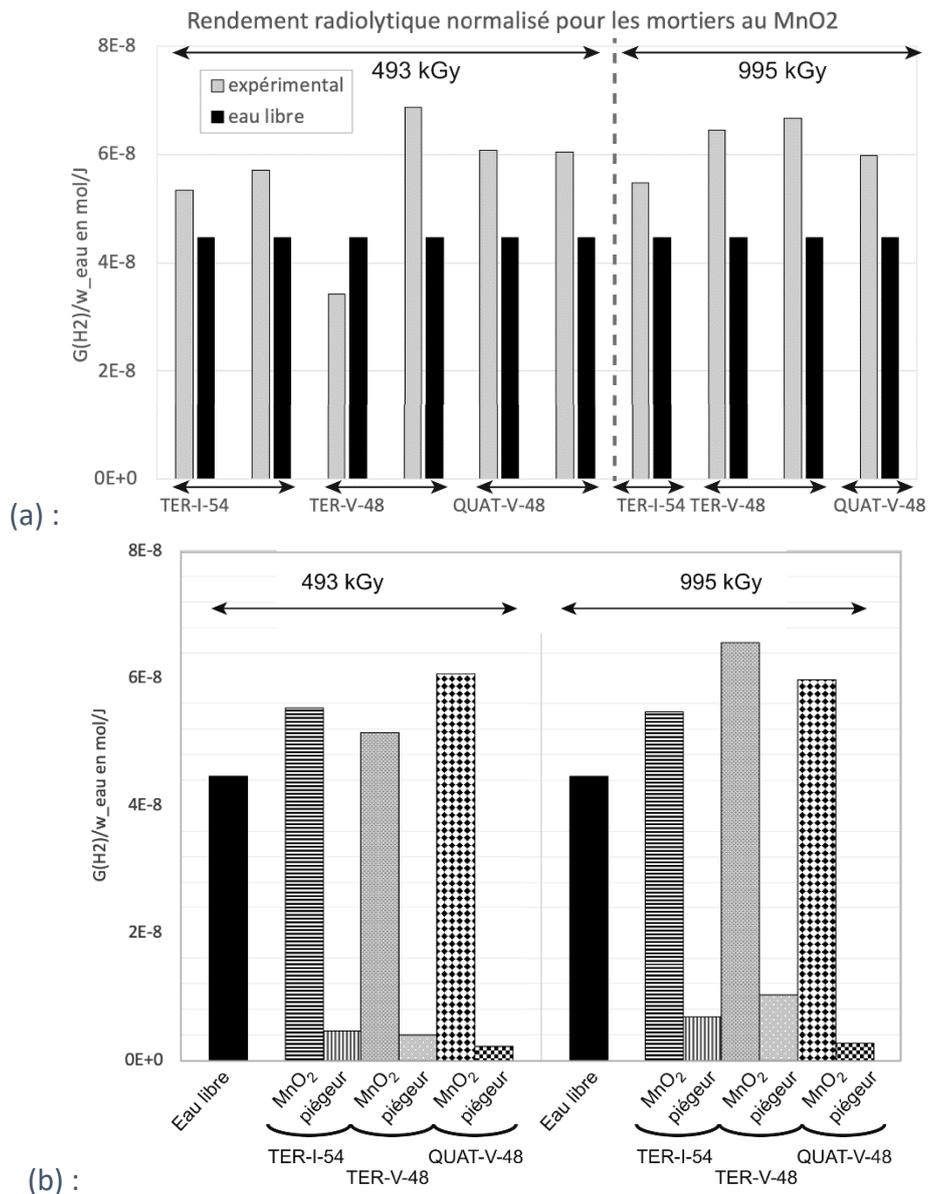


Figure V-10 : Rendement radiolytique normalisé  $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$  (a) : pour chaque échantillon de mortier au MnO<sub>2</sub> et pour l'eau libre, et (b) : moyennes pour l'eau libre, les mortiers au MnO<sub>2</sub>, et les mortiers au piègeur.

Si l'on passe aux rendements radiolytiques normalisés  $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$  (Figure V-10a), ceux-ci sont relativement proches pour les mortiers au MnO<sub>2</sub> TER-I-54 et QUAT-V-48, quelle que soit la dose cumulée subie. Ils sont compris entre 53,5 et 57 x10<sup>-9</sup> mol/J pour le TER-I-54 et 60-61 x10<sup>-9</sup> mol/J pour le QUAT-V-48. Seul le TER-V-48 présente une variation apparemment plus grande de son rendement normalisé, avec un échantillon à 34 x10<sup>-9</sup> mol/J (à 493 kGy), et deux autres à des valeurs plus proches de 67 et 69 x10<sup>-9</sup> mol/J (à 493 et 995 kGy respectivement) ; le premier échantillon est peut-être une donnée peu représentative du matériau (valeur aberrante).

La Figure V-10b compare les rendements radiolytiques normalisés moyens entre les mortiers au MnO<sub>2</sub> et ceux au piégeur, avec celui de l'eau libre. En moyenne, les rendements des mortiers au MnO<sub>2</sub> sont 6 à 28 fois supérieurs à ceux des mortiers au piégeur, et 4 à 21 fois supérieurs à ceux de l'eau libre. En d'autres termes, les mortiers au piégeur ont un rendement radiolytique 6,4 à 28,6 fois plus faible que les mortiers au MnO<sub>2</sub>.

### 2.2.2. Analyse et discussion

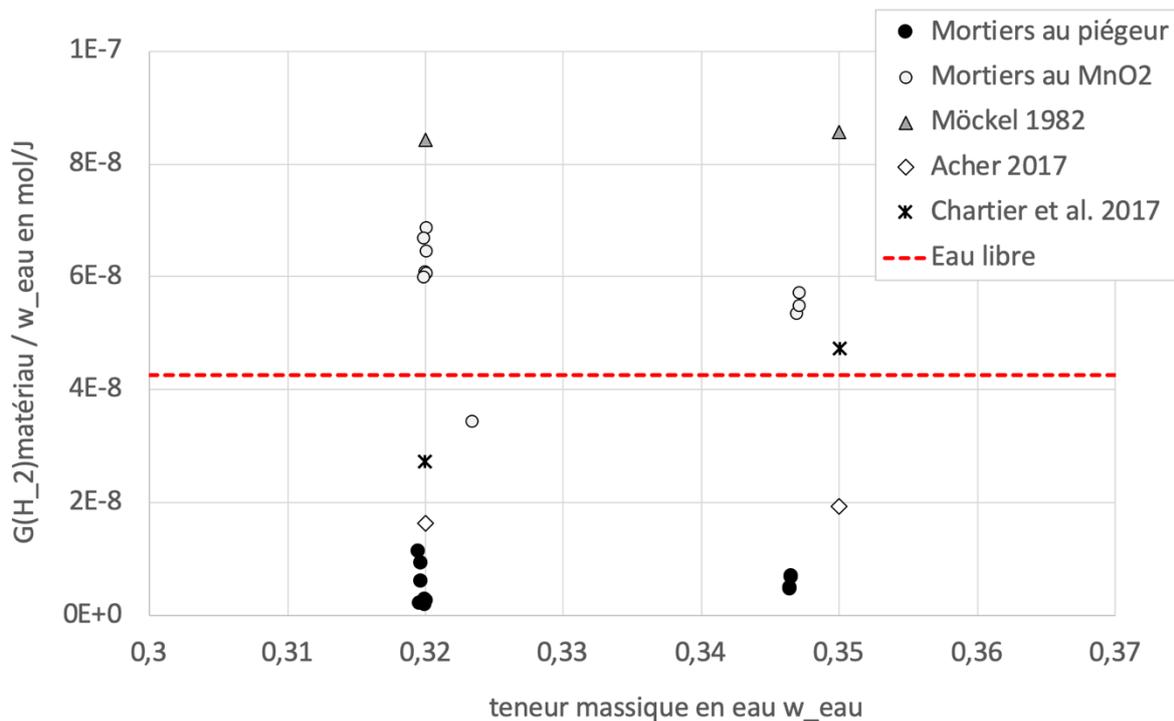


Figure V-11 : Rendement radiolytique de l'hydrogène normalisé par la fraction massique d'eau présente  $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$  (en mol/J), dans les mortiers au piégeur ou au MnO<sub>2</sub> en fonction de la teneur en eau  $w_{eau}$  et comparé aux valeurs de la littérature sur pâtes de ciment Portland et à l'eau libre à pH=13 [Möckel 1982 ; Chartier et al. 2017 ; Acher 2017].

Afin de comprendre si l'ampleur de la production de H<sub>2</sub> des mortiers au MnO<sub>2</sub> est usuelle, la Figure V-11 compare les rendements radiolytiques normalisés de notre étude aux données de la littérature.

Les rendements mesurés ici sont supérieurs à ceux mesurés dans [Acher 2017] et dans certaines pâtes de [Chartier et al. 2020] (à  $w_{\text{eau}} = 0,35$ ) et supérieurs au rendement radiolytique de l'eau libre. Ceci a été observé également par [Möckel 1982] [Chartier et al. 2017] sur certaines pâtes de ciment Portland, sans que l'effet du temps de maturation ou de la présence d'éléments chimiques spécifiques soit prouvée.

Une première hypothèse pour la production plus importante des mortiers au  $\text{MnO}_2$ , par rapport à l'eau libre et à certaines pâtes de ciment, serait celle d'un effet catalytique du  $\text{MnO}_2$  vis-à-vis de la production de  $\text{H}_2$ . Dans l'article de [Chartier et al. 2020], l'irradiation gamma est faite sur un ciment phospho-magnésien, dont l'eau porale a un pH de l'ordre de 7. A ce pH, le  $\text{MnO}_2$  a bien un effet catalytique, mais seulement sur la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et celle-ci conduit à une production de  $\text{O}_2$ , mais sans effet significatif sur la production de  $\text{H}_2$ . Dans nos mortiers, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'existe pas de façon stable, du fait d'un pH de l'eau porale supérieur à 13 [Bouniol et al 2008].

Par contre, l'effet d'un transfert important d'énergie du solide vers le liquide est généralement invoqué pour expliquer ce type de résultat [Chupin 2017 ; Yin et al. 2019 ; Cantarel et al. 2020].

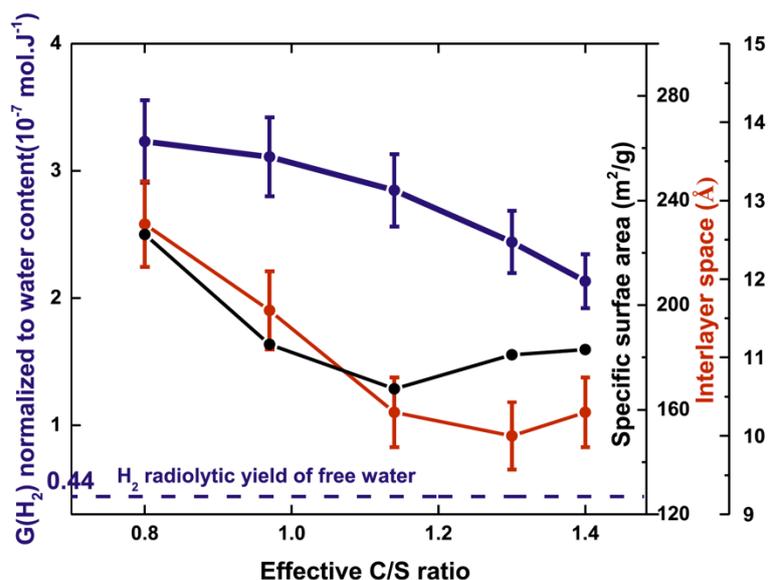


Figure V-12: Rendement radiolytique en  $\text{H}_2$  normalisé (en bleu), surface spécifique (en noir) et distance inter-feuillet de C-S-H synthétiques en fonction du rapport C/S. La valeur de rendement de l'eau libre (à  $4.4 \times 10^{-8} \text{ mol/J}$ ) est donnée à titre de comparaison, pour mettre en évidence le comportement spécifique de l'eau confinée, tiré de [Yin et al. 2019].

En particulier, [Yin et al. 2019] font subir à des C-S-H synthétiques une irradiation gamma sur la même installation Gammatec que celle utilisée ici ; les C-S-H ont un rapport C/S variable de 0,8 à 1,4 (Figure V-12). Tous les C-S-H testés ont un rendement radiolytique normalisé supérieur à celui de l'eau libre. Les auteurs relient le rendement radiolytique normalisé en  $\text{H}_2$  des C-S-H au rapport C/S mais également à leur surface spécifique : lorsque la surface spécifique augmente, le rendement augmente également, et ceci correspond à une

diminution du rapport C/S, donc à une moins grande proportion de Ca par rapport au Si dans les C-S-H. On a vu au Chapitre 1 que cela correspond à une longueur de chaîne silicatée plus importante. Dans une pâte de ciment Portland, les C-S-H ont des silicates substitués par des aluminates, et un rapport C/S variable, généralement supérieur à 1,4.

Selon [Chupin 2017] également, plus la surface spécifique d'un matériau est élevée, plus son rendement radiolytique est important. En effet, lorsque la surface d'échanges solide/liquide est augmentée, les transferts d'énergie sont plus nombreux. La surface spécifique mesurée par l'approche BET pour tous les mortiers avant et après irradiation gamma est présentée dans le Tableau V-3. Tous les échantillons sont préalablement séchés à 100°C.

*Tableau V-3 : Mesures de la surface spécifique par sorption/désorption d'azote (approche BET) pour les mortiers de piégeage formulés avec du MnO<sub>2</sub> ou du piégeur (MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O), avant et après irradiation gamma (NI signifie Non Irradié et IR signifie IRradié).*

Matériau	MnO <sub>2</sub> ou piégeur (MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O)	Irradié ou non	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)
TER-I-54 (NI)	MnO <sub>2</sub>	non	9,16
TER-I-54 (IR)	MnO <sub>2</sub>	oui	6,13
TER-I-54 (NI)	piégeur	non	10,17
TER-I-54 (IR)	piégeur	oui	4,11
TER-V-48 (NI)	MnO <sub>2</sub>	non	6,92
TER-V-48 (IR)	MnO <sub>2</sub>	oui	3,84
TER-V-48 (NI)	piégeur	non	5,99
TER-V-48 (IR)	piégeur	oui	4,21
QUAT-V-48 (NI)	MnO <sub>2</sub>	non	5,48
QUAT-V-48 (IR)	MnO <sub>2</sub>	oui	4,11
QUAT-V-48 (NI)	piégeur	non	5,38
QUAT-V-48 (IR)	piégeur	oui	3,47

On constate que la surface spécifique de tous les mortiers de piégeage avant irradiation se situe entre 5,4-5,5 m<sup>2</sup>/g (pour QUAT-V-48), 6,0-6,9 m<sup>2</sup>/g (pour TER-V-48) et 9,2-10,2 m<sup>2</sup>/g (pour TER-I-54). Ces valeurs correspondent à moins de 50% de la valeur de la pâte du brevet (21,9 m<sup>2</sup>/g). Après irradiation, la surface spécifique BET des mortiers de piégeage se situe à des valeurs systématiquement plus faibles, entre 3,5-4,1 m<sup>2</sup>/g (pour QUAT-V-48), 3,8-4,2 m<sup>2</sup>/g (pour TER-V-48) et 4,1-6,1 m<sup>2</sup>/g (pour TER-I-54). La diminution de la surface spécifique après irradiation est encore plus importante dans le cas des mortiers à base de piégeur. Cela signifie que la surface spécifique des mortiers est significativement impactée par l'irradiation. Cette variation de la surface spécifique est attribuée à des transferts d'énergie intenses du solide vers le liquide.

Il serait intéressant de confirmer ces analyses en comparant nos résultats à un mortier Portland identique mais ne contenant ni MnO<sub>2</sub>, ni le piégeur, mais plutôt un filler inerte (à base de quartz broyé par exemple).

### 2.2.3. Détection d'autres gaz que le H<sub>2</sub>

Les mesures de CPG donnent des quantités nulles de gaz libéré, autre que le N<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>, dans le ciel gazeux des ampoules de mortiers irradiés. Quant à l'azote, les quantités mesurées sont similaires à celles obtenues avec les mortiers de piégeage. Elles sont comprises entre 0,31 et 0,48 %vol, c'est-à-dire à des valeurs entre 5 et 14 fois plus faibles que la production de H<sub>2</sub> des mêmes mortiers. Ces quantités limitées sont attribuées à la légère décomposition du super-plastifiant utilisé dans les mortiers.

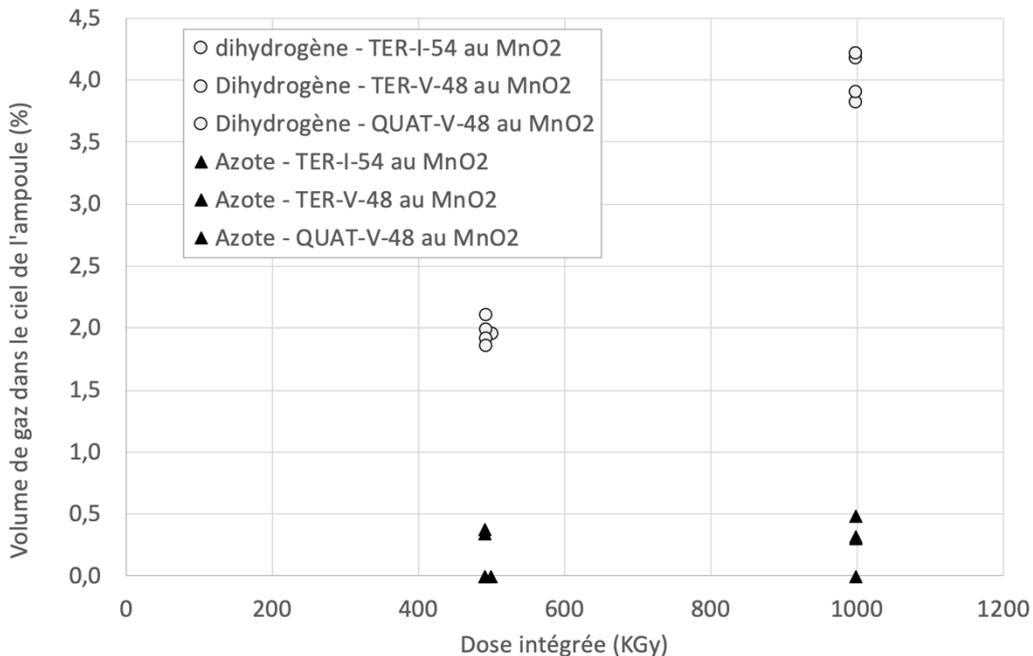


Figure V-13 : Volume de H<sub>2</sub> produit (en micromole) pour chaque mortier à base de MnO<sub>2</sub>, comparé à la production de l'eau libre pour la même quantité d'eau totale que dans les mortiers

### 2.2.4. Justification du piégeage

Tâchons maintenant d'expliquer la différence de production de H<sub>2</sub> entre les mortiers au MnO<sub>2</sub> et ceux au MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O.

Tableau V-4 : Résultats d'ATG/ATD sur les pâtes de ciment (valeurs à 1% près)

Nom de l'échantillon	Temps de maturation (jours)	Δm corrigé entre 0-105°C (%) Eau « libre »	Δm corrigé entre 105-400°C (%) « eau liée »
I-54-MnO <sub>2</sub> -127j	127	5,9	11,4
I-54-piégeur-127j	127	6,6	10,4
V-48-MnO <sub>2</sub> -127j	127	6,1	10,4
V-48-piégeur-127j	127	4,6	11,5

Tout d'abord, il convient de rappeler que les proportions d'eau de ces mortiers sont très proches (teneurs en eau  $w_{\text{eau}}$  de 0,32 et 0,346 à la Figure V-9). Selon [Le Caër et al. 2017], une

production d'hydrogène plus importante peut-être attribuée à une quantité plus importante d'eau libre disponible dans le matériau. Mais les résultats d'ATG/ATD pour les pâtes de ciment V-48-Mn O<sub>2</sub>-127j, V-48-piégeur-127j, V-54-Mn O<sub>2</sub>-127j et V-54-piégeur-127j (présentés dans le chapitre 4 et reportés dans le Tableau V-4 ci-dessus) montrent qu'il n'y a quasiment pas de différence entre la quantité d'eau liée (caractérisée par la perte de masse entre 105 et 400°C) et d'eau libre (perte de masse entre 0 et 105°C) dans une pâte à base de MnO<sub>2</sub> et une autre à base de piégeur. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur l'influence du statut de l'eau dans la pâte (liée ou libre) par rapport à l'importante différence de production de H<sub>2</sub> entre les matériaux au MnO<sub>2</sub> et ceux au piégeur.

Il convient également de s'intéresser à la nature intrinsèque de l'hydrate, car selon [Acher 2017] elle influence la production de gaz de radiolyse. Or l'exploitation des spectres RMN du <sup>29</sup>Si et de l'<sup>27</sup>Al sur les pâtes de ciment de notre étude (présentés également au chapitre précédent) ne montre pas de différences significatives : la quantification des différentes phases montre que les phases amorphes (C-A-S-H) et cristallines (AFt, AFm) des pâtes de ciment ainsi que la structure des C-S-H ne sont pas différentes en présence de MnO<sub>2</sub> ou de piégeur. La nature des hydrates, et la localisation de l'eau liée chimiquement, ne sont donc pas des paramètres déterminants pour expliquer les différences de production de H<sub>2</sub> observées.

Selon [Acher 2017] plus un matériau présente une porosité faible, plus sa production d'hydrogène sera importante, du fait d'un effet de confinement qui augmente la probabilité de recombinaison des radicaux en produits moléculaires. Dans notre cas, les mortiers à base de MnO<sub>2</sub> présentent des porosités à 90 jours de 14,9+/-0,4 % pour le TER-I-54, de 14,3+/-0,5 % pour le TER-V-48 et 14,0+/-1,2 % pour le QUAT-V-48. Les distributions de taille de pores présentent également très peu de différences (voir Chapitre 4). Avec des porosités quasi-similaires, des réseaux poreux semblables et des perméabilités au gaz du même ordre de grandeur (voir chapitre 4) pour toutes les formulations, la différence de production de H<sub>2</sub> ne peut pas être expliquée par ces propriétés.

En comparant les rendements radiolytiques des mortiers à base de MnO<sub>2</sub> et ceux au piégeur, on attribue donc cette différence au piégeage du H<sub>2</sub> par MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O (piégeur).

### 2.3.Modifications de la structure porale des mortiers

Les phénomènes engendrés par l'irradiation gamma des mortiers de cette étude pourraient engendrer des variations de porosité, de surface spécifique ou distribution de taille de pores. Or, il s'agit d'éléments clés pour garantir la durabilité des matériaux.

On a vu précédemment (Tableau V-3) que la surface spécifique est significativement impactée par l'irradiation. Par contre, les distributions de tailles de pores ne sont pas impactées par l'irradiation. Celles-ci ont été mesurées par sorption-désorption d'azote (avec l'approche BJH), pour les formulations avec MnO<sub>2</sub> ou avec piégeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O, avant et après irradiation (Figures V-14, et en Annexe V). Quel que soit le mortier considéré, les résultats de désorption

d'azote montrent une distribution bimodale, avec un pic principal centré sur un diamètre de l'ordre de 46-54 nm et un pic secondaire centré sur un diamètre de 3,4 nm. Ainsi, l'irradiation gamma n'a pas d'impact sur le réseau poreux de nos mortiers qui pilote le transport de gaz, puisque la distribution de taille du réseau poreux n'est pas significativement modifiée. Ce comportement est favorable à un bon maintien de la durabilité des mortiers malgré l'irradiation subie.

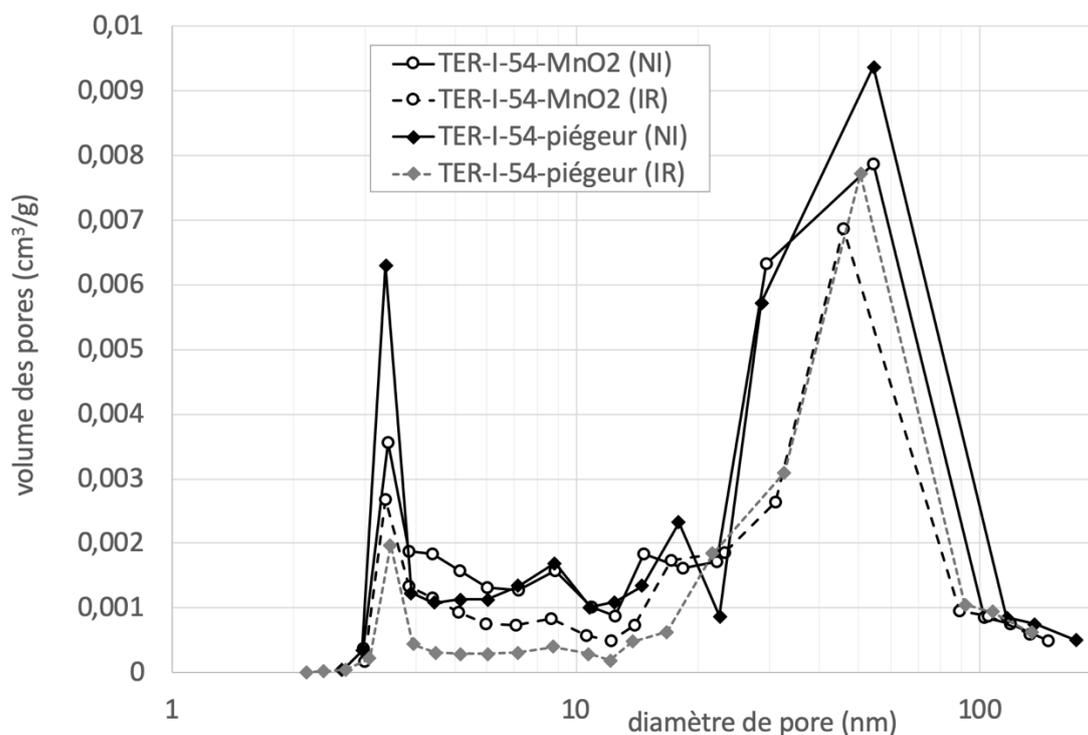


Figure V-14 : Distribution de la taille des pores obtenue à partir de la désorption d'azote, pour le mortier TER-I-54 fabriqué avec de la poudre de  $MnO_2$  ou du piègeur, avant (NI) et après (IR) irradiation gamma à 995 kGy.

### 3. Conclusions

Ce dernier chapitre a permis de prouver l'efficacité de piégeage du  $H_2$  pour les mortiers formulés, à partir d'essais d'irradiation *in situ* (à partir d'un rayonnement gamma).

L'effet du piègeur sur la quantité d'hydrogène produite est remarquable puisqu'elle reste significativement plus faible qu'en présence de  $MnO_2$  ou par comparaison avec l'eau libre. Ainsi, les mortiers au piègeur ont un rendement radiolytique 6,4 à 28,6 fois plus faible que celui des mortiers au  $MnO_2$  ; leur rendement est entre 3,9 à 24 fois inférieur à celui de l'eau libre, quelle que soit la formulation et la dose cumulée.

Le piègeur  $MnO_2/Ag_2O$  est efficace malgré la saturation en eau élevée des mortiers (non traités thermiquement) et malgré les interactions constatées entre l'eau cimentaire et le piègeur (sorption du calcium principalement).

Par ailleurs, après irradiation gamma, les mortiers au  $MnO_2$  ou au piègeur  $MnO_2/Ag_2O$  ont un réseau poreux dont la distribution de taille n'est pas modifiée ; seule la surface spécifique diminue significativement. Pour les mortiers au  $MnO_2$ , c'est l'ampleur des transferts

énergétiques entre solide et liquide qui explique leur production de H<sub>2</sub> supérieure à l'eau libre. Pour les mortiers au piègeur, cela n'impacte pas leur efficacité. L'utilisation de ces mortiers pour conditionner les déchets est une solution très prometteuse, puisqu'ils sont en mesure d'atténuer significativement la production de H<sub>2</sub>, entre 77 et 95% par rapport à la production de l'eau libre.

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de la thèse était de formuler et caractériser des mortiers fluides utilisables pour immobiliser des déchets tritiés qui seront produits dans l'installation ITER. Ces mortiers devaient permettre d'apporter une solution alternative à la pâte du brevet [Lambertin et al 2010] nécessitant un traitement thermique difficilement réalisable à l'échelle industrielle. Les matrices devaient donc incorporer un piègeur de type  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MnO}_2$  permettant de limiter les rejets gazeux (hydrogène ou tritium) des colis cimentés tout en respectant les spécifications industrielles (diamètre d'étalement  $\geq 20$  cm mesuré au cône ASTM, résistance à la compression  $f_c$  d'au moins 20 MPa après une cure endogène pendant 7 jours, absence de ressuage à 24h et de ségrégation, variations dimensionnelles limitées en cure endogène).

Dans un premier temps, la mise au point d'un protocole de granulation du piègeur a permis d'obtenir des granules résistants aux vibrations intenses d'une colonne à tamiser. L'insertion de ces granules dans nos mortiers devait permettre d'augmenter leur porosité et donc améliorer l'efficacité du piégeage de l'hydrogène.

L'introduction, à hauteur de 10% massique, du piègeur ou de son principal constituant ( $\text{MnO}_2$ ) sous forme de poudre ou granules dans nos mortiers génère un effet filler qui a été compensé par la modification du squelette granulaire et l'utilisation d'un super-plastifiant. La modification du squelette granulaire a également été utilisée afin d'atteindre l'ouvrabilité exigée. Dans un second temps, après avoir mis au point un squelette granulaire maximisant l'étalement trois formulations ont été sélectionnées :

- deux mortiers dits ternaires, TER-I-54 et TER-V-48, qui incorporent deux granulométries principales de sable siliceux et le  $\text{MnO}_2$  (ou  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ ) en poudre ; ils diffèrent principalement par la nature du ciment et le rapport E/C (CEM I avec un E/C=0,54 ou CEM V avec un E/C= 0,48).

- Un troisième mortier est dit quaternaire car le  $\text{MnO}_2$  (ou  $\text{MnO}_2 / \text{Ag}_2\text{O}$ ) est utilisé à la fois sous forme de granules et de poudre (à base de ciment CEMV V), avec un rapport E/C=0,48. La granulation du piègeur a permis d'augmenter légèrement le volume poreux de ce dernier.

Ces mortiers ont un temps de prise Vicat inférieur à 24h, et un retrait endogène à 300 jours limité. Ils ne présentent ni ségrégation, ni ressuage significatif.

Dans un troisième temps, l'étude de la durabilité des mortiers retenus a montré que malgré une saturation en eau importante, la perméabilité au gaz des matrices reste stable dans le temps (de 7 à 180 jours). Elles présentent des perméabilités de la même classe que les matériaux à durabilité élevé.

Le  $\text{MnO}_2$  ou piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  (et les granules) sont répartis de manière homogène dans les mortiers. Chaque mortier présente une gamme de pores de l'ordre de quelques dizaines à

centaines de nm. Le réseau de pores n'est ni perturbé par la modification du squelette granulaire, ni par la présence de  $\text{MnO}_2$  ou du piègeur.

L'étude des interactions à caractère exploratoire entre le ciment Portland et le piègeur ne révèle aucune différence significative dans la nature ou la structure des produits d'hydratation, en présence de  $\text{MnO}_2$  ou de piègeur. L'étude de l'interaction entre le  $\text{MnO}_2$  ou le piègeur et l'eau porale des ciments Portland montre enfin que ces deux poudres adsorbent 80 à 100% des cations  $\text{Ca}^{2+}$  mis en solution, ce qui pouvait être préjudiciable au piégeage.

Pourtant, malgré les phénomènes de sorption observés, le piégeage se révèle tout de même efficace. L'évaluation des performances de piégeage des mortiers s'est faite en générant de l'hydrogène *in situ* par irradiation gamma des échantillons. Le piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  a permis de piéger de façon irréversible le dihydrogène au sein de nos matrices cimentaires. Pour les mortiers à base de piègeur, le piégeage se révèle très efficace et ceci quelle que soit la formulation ou la dose intégrée. Par rapport à la pâte du brevet, ces mortiers ne nécessitent aucun séchage, et malgré une saturation en eau  $S_w$  élevée (comprise entre 90 et 100%), ils sont efficaces pour piéger des quantités importantes d'hydrogène.

A ce stade, dans le cadre du projet MACH3, des essais sont en cours pour tester l'efficacité du piégeage du tritium (HT et T2), notamment dans la matrice TER-I-54. Ces matrices pourraient donc constituer une solution pour limiter les rejets gazeux tritiés de colis de déchets cimentés. Avant d'envisager l'utilisation à grande échelle de matrices cimentaires pour le blocage de déchets nucléaires, il faudra approfondir l'évaluation et la compréhension de leur comportement sous irradiation.

Il serait également utile d'évaluer leur durabilité et leur efficacité de piégeage dans des environnements variés, par exemple lors d'une carbonatation accélérée ou en présence de liquides chimiquement agressifs, voire à des âges plus longs (supérieurs à 180 jours).

## Références bibliographiques

- [Acher 2017]** L. Acher, « Etude du comportement sous irradiation  $\gamma$  et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs », thèse de doctorat de l'Université Paris Saclay, préparée à l'Ecole Polytechnique, NNT: 2017SACLX045 tel-01687546 (2017)
- [Affes 2012]** R. Affes, « Relations microstructure-fissuration-perméabilité dans les milieux granulaires cimentés », Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, (2012)
- [Agostini et al. 2010]** F. Agostini, C.A. Davy, F. Skoczylas, T. Dubois « Effect of microstructure and curing conditions upon the performance of a mortar added with Treated Sediment Aggregates »(TSA), Cement and Concrete Research Vol.40 Issue 11 pp.1609-1619 (2010)
- [Aïtcin 2001]** P. C. Aïtcin, « Bétons Haute Performance », Edition Eyrolles, ISBN 978-2-212-01323-8, (2001)
- [Allen 1961]** A. O. Allen, « The radiation chemistry of water and aqueous solutions », van Nostrand New York (1961)
- [Andersen et al. 2004]** M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, « Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy », Cement and Concrete Research 34, 857-868 (2004)
- [Andersen et al. 2006]** M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research 36 (2006) 3 – 17
- [ASN 2019]** Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN), «Le livre blanc du tritium », [www.asn.fr](http://www.asn.fr) (2019)
- [Barkouti 2013]** A. Barkouti, « Agglomération humide de poudres à réactivité de surface - Approche mécanistique de la morphogénèse de structures alimentaires agglomérées », Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, HAL Id: tel-00796735 (2013)
- [Baroghel-Bouny 1994]** V. Baroghel-Bouny, « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et bétons ordinaires et à très hautes performances », thèse de doctorat de l'école nationale des ponts et chaussées (1994)
- [Baroghel-Bouny 2005]** V. Baroghel-Bouny, « Nouvelle approche de la durabilité du béton. Méthodologie et exemples », Techniques de l'ingénieur Réf : C2246 V1 (2005)
- [Bazzoni 2014]** A. Bazzoni, « Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy », Thèse de doctorat de 3ème cycle, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2014)
- [Benachour et al. 2008]** Y. Benachour, C.A. Davy, F. Skoczylas, H. Houari, « Effect of a high calcitefiller addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar», Cement and Concrete Research 38, pp.727–736 (2008)
- [Bernier 2004]** G. Bernier, « Formulation des bétons », Techniques de l'ingénieur, Réf : C2210 V2 (2004)
- [Bonaccorsi et al. 2005]** E. Bonaccorsi, S. Merlino et A. R. Kampf, «The crystal structure of tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H phase», J. Am. Ceram. Soc. 88, pp.505–512 (2005)

- [Bouniol et al 2008]** P. Bouniol, E. Bjergbakke, A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium, *Journal of Nuclear Materials* 372: 1–15 (2008)
- [Bourbon et al 2017]** X. Bourbon, G. Camps, Formulation des matériaux et des solutions du projet structurant sur les nouvelles matrices de conditionnement. ANDRA/FDR HAVL Argile, Note technique, RTS.NT.ASCM.17.0002, (2017)
- [Brue 2009]** F. Brue, « Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons », thèse de doctorat de l'École Centrale de Lille (2009)
- [Brue et al. 2012]** F. Brue, C.A. Davy, F. Skoczylas, N. Burlion, X. Bourbon, « Effect of temperature on the water retention properties of two high performance concretes », *Cement and Concrete Research* Vol.42 pp.384-396 (2012)
- [Brunet et al. 2010]** F. Brunet, T. Charpentier, C.N. Chao, H. Peycelon, A. Nonat, « Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes », *Cement and Concrete Research* 40, p 208-219 (2010)
- [Cantarel et al. 2020]** V. Cantarel, D. Lambertin, V. Labed, I. Yamagishi, Online measurement of the atmosphere around geopolymers under gamma irradiation, *Journal of Nuclear Science and Technology*, DOI: 10.1080/00223131.2020.1801531, (2020)
- [CEA 2008]** CEA, « Le conditionnement des déchets nucléaires - Les ciments comme matériaux de confinement », p71-103 <http://www.cea.fr/Documents/monographies/Conditionnement-d%C3%A9chets-nucl%C3%A9aires-conditionnement.pdf>, (décembre 2008)
- [Chalmin 2003]** E. Chalmin, « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique Supérieur », Thèse de doctorat en Géomatériaux de l'Université de Marne-La-Vallée (2003)
- [Chanvillard et al. 1996]** G. Chanvillard, O. Basuyaux, « Une méthode de formulation des bétons de sable à maniabilité et résistance fixées », *BULLETIN DES LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSÉES* - 205, RÉF. 4047, pp.49-63 (1996)
- [Chartier et al. 2017]** D. Chartier, J. Sanchez-Canet, L. Bessette, S. Esnouf, J.-P. Renault, « Influence of formulation parameters of cement based materials towards gas production under gamma irradiation », *Journal of Nuclear Materials* 511, 183-190 (2018)
- [Chartier et al. 2020]** D. Chartier, J. Sanchez-Canet, P. Antonucci, S. Esnouf, J.-P. Renault, O. Farcy, D. Lambertin, S. Parraud, H. Lamotte, C. Cau Dit Coumes, « Behaviour of magnesium phosphate cement-based materials under gamma and alpha irradiation », *Journal of Nuclear Materials* 541 152411 (2020)
- [Chaudron et al. 1998]** V. Chaudron, A. Laurent, F. Arnould, C. Latge, « Experimental evaluation of hydrogen getters as mitigation technique in a fusion reactor », 17th IEEE/NPSS Symposium on fusion engineering, Vols 1 and 2 208-211 (1998)
- [Chen et al. 2009a]** X. T. Chen, Th. Rougelot, C. A. Davy, W. Chen, F. Agostini, F. Skoczylas, X. Bourbon, « Experimental evidence of a moisture clog effect in cement-based materials under temperature », *Cement and Concrete Research* 39, 1139–1148 (2009)

- [Chen et al. 2009b]** X. T. Chen, J. F. Shao, C. A. Davy, F. Skoczylas, « Experimental study and constitutive modelling of elasto-plastic damage in heat-treated mortar », *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.*, DOI: 10.1002/nag.805 (2009)
- [Chen et al. 2010]** X. T. Chen, C. A. Davy, J. F. Shao, F. Skoczylas, « Experimental and micro-mechanical analysis of the mechanical and transport properties of mortar containing heat-induced micro-cracks », *Cement & Concrete Composites* 32, 678–685 (2010)
- [Chen et al. 2012]** W. Chen, J. Liu, F. Brue, F. Skoczylas, C.A. Davy, X. Bourbon, J. Talandier, « Water retention and gas relative permeability of two industrial concretes », *Cement and Concrete Research* 42, pp.1001–1013 (2012)
- [Chen et al. 2013]** X. T. Chen, G. Caratini, C. A. Davy, D. Troadec, F. Skoczylas, « Coupled transport and poro-mechanical properties of a heat-treated mortar under confinement », *Cement and Concrete Research* 49, 10–20 (2013)
- [Chupin 2017]** F. Chupin, « Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2017)
- [Cordier 2000]** F. Cordier, « Etude de la granulation humide des cosmétiques par assiette granulatrice et mélangeur à haut cisaillement », Thèse de doctorat de 3ème cycle, Ecoles des Mines de Paris (2000)
- [Davidovits 2015]** J. Davidovits, « Geopolymer Chemistry and applications », 4th Edition, Geopolymer Institute Ed (2015)
- [Davy 2010]** C. Davy, « Influences de la microstructure sur les propriétés mécaniques et hydrauliques des matériaux poreux cohérents », Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Lille 1 des Sciences et Technologies, France (2010)
- [Davy et al. 2007]** C. A. Davy, F. Skoczylas, J.-D. Barnichon, P. Lebon, « Permeability of macro-cracked argillite under confinement: Gas and water testing », *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(8-14): pp. 667–680. (2007)
- [De Larrard 1999]** F. De Larrard, « Structures granulaires et formulation des bétons », 414 pages (1999)
- [Diamond 2000]** S. Diamond, Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 30, 1517–1525 (2000)
- [Dupain et al. 2000]** R. Dupain, R. Lanchon, J.C. Saint-Arroman « GRANULATS, SOLS, CIMENTS ET BETONS : Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire » Editions CASTEILLA, 236 pages ISBN :2-7135-2064- (2000)
- [Fournel et al. 2011]** V. Fournel , P. Antonucci, N. Cedat , Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), « Procédé pour préparer un matériau composite à partir de de déchets et matériau ainsi obtenu », Brevet n° FR2955320-A1 (2011)
- [Galliez 2012]** K. Galliez, « Etude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O », Thèse de doctorat, Université de Nantes (2012)

- [Galliez et al. 2013]** K. Galliez, P. Deniard, D. Lambertin, S. Jobic, F. Bart, « Influence of MnO<sub>2</sub> polymorphism form on MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O hydrogen getter», *Journal of Nuclear Materials* 438:261–267 (2013)
- [Galliez et al. 2015]** K. Galliez, P. Deniard, C. Payen, D. Lambertin, F. Bart, H-J. Koo, M-H. Whangbo, S. Jobic, « Pair Distribution Function and Density Functional Theory Analyses of Hydrogen Trapping by MnO<sub>2</sub> », *Inorganic Chemistry* 54, 1194-1196, DOI: 10.1021/ic5026334 (2015)
- [Gauthier 2003]** X. Gauthier, « Comparaison de deux techniques de séchage en granulation humide », Thèse de doctorat, Université de Nancy 1 (2003)
- [Gravereau 2012]** P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, HAL Id: cel-00671294 (2012)
- [Green et al. 2018]** D. Green and M. Z. Southard, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 85<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Professional, 2018
- [Haas 2012]** J. Haas, « Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub>O », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2012)
- [Hoummady 2017]** E. Hoummady, « Etude multi-échelle de l'agglomération pour la lixiviation en tas de minerais uranifères », Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Lorraine, Spécialité Géosciences (2017)
- [Janberg et al. 1995]** K. Janberg, F. Petrucci, « Proceedings of the Icem-5TH International Conference Radiative Waste Management Environmental Remediation », Berlin, 285-287 (1995)
- [Klinkenberg 1941]** L. Klinkenberg, « The permeability of porous media to liquids and gases », *API Drilling and Production Practices*, 200–213 (1941)
- [Konecny et al. 1993]** L. Konecny, S.J. Naqvi, «The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars », *Cement and Concrete Research* 23, 1223–1228 (1993)
- [Korpa et al. 2006]** A. Korpa, R. Trettin, « The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods», *Cement and Concrete Research* 36, pages 634–649 (2006)
- [Kotatkova et al. 2018]** J. Kotatkova, Z. Hlavac, V. Rosnecky, R. Mohyla, J. Jansa, « The effect of superplasticizers on the properties of gamma irradiated cement pastes », *Ceramics-Silikaty*, 62(3), pp. 306-310 (2018)
- [Kozawa Patent 1981]** A. Kozawa, K.V. Kordesch, « Silver catalyzed manganese dioxide hydrogen gas absorber», US patent n. 4,252,666 (1981)
- [Kozawa et al. 1981]** A. Kozawa, K. V. Kordesch, « Silver-catalysed MnO<sub>2</sub> as hydrogen absorber, *Electrochimica Acta* », 26(10):1489-1493 (1981)
- [Lahalle 2016]** H. Lahalle, « Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phospho-magnésiens », Thèse de doctorat de l'Université Bourgogne Franche -Comté (2016)

- [Lambertin et al. 2010] **D. Lambertin, C. Cau Dit Coumes, F. Frizon, C. Jousot-Dubien** « Hydrogen-trapping material, method of preparation and uses », Patent WO 2010 066811 (2010)
- [Larbi 1993] **J.A. Larbi**, « Microstructure of the interfacial zone around aggregate particles in concrete », Thèse de doctorat, Université Paris-Est, HAL Id: tel-00966392 (1993)
- [Lassalle Kaiser 2008] **B. Lassalle Kaiser**, « Activation d'une molécule d'eau coordonnée au manganèse : quatre études de cas », Thèse de doctorat de l'Université Paris Sud-Orsay (2008)
- [LaVerne et al. 2009] **J. A. LaVerne, M. R. Ryan, T. Mu**, Hydrogen production in the radiolysis of bromide solutions, *Radiation Physics and Chemistry*, 78 :1148–1152, (2009)
- [Lawrence et al. 2005] **Ph. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot**, « Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength », *Cement and Concrete Research* 35, 1092– 1105 (2005)
- [Le Caër et al. 2005] **S. Le Caër, P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J.P. Renault, J.C. Mialocq**, « Radiolysis of confined water: Hydrogen production at a high dose rate », *Chemphyschem*, 6 (12), p. 2585-2596, (2005)
- [Le Caër et al. 2017] **S. Le Caër, L. Dezerald, K. Boukari, M. Lainé, S. Taupin, R. M. Kavanagh, C. S.N. Johnston, E. Foy, T. Charpentier, K. J. Krakowiak, R. J.-M. Pellenq, F. J. Ulm, G. A. Tribello, J. Kohanoff, A. Saúl**, « Production of H<sub>2</sub> by water radiolysis in cement paste under electron irradiation: A joint experimental and theoretical study », *cement and Concrete Research* 100, p110–118 (2017)
- [Le Floch 2016] **A. Le Floch**, « Etude phénoménologique et modélisation du piégeage du tritium au sein de colis de déchets radioactifs tritiés », Thèse de doctorat, Ecole Centrale Marseille, (2016)
- [Lion 2008] **M. Lion**, « Influence de la température sur le comportement poromécanique ou hydraulique d'une roche carbonatée et d'un mortier. Etudes expérimentales », Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, HAL Id: tel-00276734 (2008)
- [Liu 2012] **J. Liu**, « Etude expérimentale de la perméabilité relative des matériaux cimentaires et simulation numérique du transfert d'eau dans le béton », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lille, HAL Id: el-00679402 (2012)
- [Liu 2020] **X. Liu, W. Peng, F. Xie, J. Cao, Y. Dong, X. Duan, Y. Wen, B. Shan, K. Sun, G. Zheng**, « Summary of Tritium Source Term Study in 10 MW High Temperature Gas-Cooled Test Reactor », *Fusion Science and Technology* (2020)
- [Lothenbach 2008] **B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener**, « Influence of limestone on the hydration of Portland cements », *Cement and Concrete Research*, volume 38, p 848-860, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002> (2008)
- [Marchand et al. 2018] **B. Marchand, S. Lanier, C.A. Davy, C. Albert-Mercier, G. Tricot** « Are calcium silicate hydrates (C-S-H) present in alkali-activated glass cullet cement? », *Materials Letters* Vol.219 p104-108 (2018)

- [Massiot et al. 2002]** D. Massiot, F. Fayon F, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan Z, G. Hoaston, « Modélisation des spectres RMN à l'état solide unidimensionnel et bidimensionnel » ; Magn. Reson. Chem .; 40; 70-76, (2002)
- [McDonald et al. 2010]** P.J. McDonald, V. Rodin, A. Valori « Characterization of intra- and inter-C–S–H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content », Cement and Concrete Research Vol.40 p1656-1663 (2010)
- [Meddah et al. 2010]** M.S. Meddah, S. Zitouni, S. Belâabes, « Effect of content and particle size distribution of coarse aggregate on the compressive strength of concrete », Construction and Building Materials 24, p505-512 (2010)
- [Mehta 2006]** P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro, « Concrete: microstructure, properties, and materials », (2006)
- [Meziani et al. 1999]** H. Meziani, F. Skoczylas, « An experimental study of the mechanical behaviour of a mortar and of its permeability under deviatoric loading », Materials and Structures Vol.32 p403-409 (1999)
- [Mobasher 2015]** N. Mobasher, S. A. Bernal, H. Kinoshita, C. A. Sharrad, J. L. Provis, « Gamma irradiation resistance of an early age slag-blended cement matrix for nuclear waste encapsulation », Journal of Materials Research, 30(9):1563-1571, (2015)
- [Möckel 1982]** H.J. Möckel and R.H. Köster (1982), « Gas formation during the gamma radiolysis of cemented low-and intermediate-level waste products », Nuclear Technology, 59 (3), p. 494-497 (1982)
- [Mohamed et al. 2020]** A. K. Mohamed, P. Moutzouri, P. Berruyer, B. J. Walder, J. Siramanont, M. Harris, M. Negroni, S. C. Galmarini, S. C. Parker, K. L. Scrivener, L. Emsley, P. Bowen, The Atomic-Level Structure of Cementitious Calcium Aluminate Silicate Hydrate, J. Am. Chem. Soc. 142, 25, 11060–11071, 2020
- [Mounanga 2003]** P. Mounanga, Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques, thèse de l'Université de Nantes, 2003
- [Neville 2000]** A.M. Neville, « Propriétés des bétons », Editions EYROLLES, 806 pages ISBN :2-212-01320-5 (2000)
- [Nguyen et al. 2018]** T. H. Y. Nguyen, K. Tsuchiya, D. Atarashi, « Microstructure and composition of fly ash and ground granulated blast furnace slag cement pastes in 42-month cured samples », Construction and Building Materials, 191: 114-124, 2018
- [Ollivier et al. 2008]** J.-P. Ollivier, A. Vichot, « La durabilité des bétons : bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement », Ecole française du béton Paris : Presses de l'école nationale des ponts et chaussées (2008)
- [Pardal 2012]** X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, « <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate », Inorganic Chemistry, vol. 51, p. 1827-1836 (doi:10.1021/ic202124x) (2012)

- [Philippe et al. 2017]** M. Philippe, C. Pichon, « Les phénomènes de radiolyse dans les installations du cycle du combustible - Aspects liés à la sûreté nucléaire », IRSN institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, [http://iramis.cea.fr/radiolyse/ANF2017CNRS/Cours/Cours\\_2-Philippe.pdf](http://iramis.cea.fr/radiolyse/ANF2017CNRS/Cours/Cours_2-Philippe.pdf) (2017)
- [Powers 1958]** T. C. Powers, « Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste », J. Am. Ceram. Soc., vol. 43, no. 1, p1–6 (1958)
- [Pretorius et al. 2001]** P. J. Pretorius, P. W. Linder, « The adsorption characteristics of  $\delta$ -manganese dioxide : a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of  $H^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  », Applied Geochemistry 16, 1067-1082 (2001)
- [Puertas et al. 2011]** F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J.S. Dolado, A. Rico, J. Rodríguez, « A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements », Journal of the European Ceramic Society 31 (12), p 2043-2056 (2011)
- [Renaudin 2009]** G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, F. Frizon, 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 », vol. 182, p. 3312–3319 (2009)
- [Richardson et al. 1994]** I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson, « The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase », Cement and Concrete Research 24, NO. 5, 813-829, (1994).
- [Richardson 1999]** I.G. Richardson, « The nature of C-S-H in hardened cements », Cement and Concrete Research 29, 1131-1147, (1999)
- [Ridi et al. 2011]** F. Ridi, E. Fratini, B. Baglioni, « Cement: A two thousand year old nano-colloid », Journal of Colloid and Interface Science V.357 p255–264, (2011)
- [Robinson et al. 2002]** D. A. Robinson and S. P. Friedman, « Observations of the effects of particle shape and particle size distribution on avalanching of granular media », Physica A 311, 97 – 110 (2002)
- [Roquier 2016]** G. Roquier, « Étude de la compacité optimale des mélanges granulaires binaires : classe granulaire dominante, effet de paroi, effet de desserrement », Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, NNT: 2016PESC1001 tel-01289611, (2016)
- [Roussel et al. 2005]** N. Roussel, P. Coussot, « Fifty-cent rheometer » for yield stress measurements: From slump to spreading flow », The Society of Rheology, Inc. J. Rheol. 49s3d, p705-718 (2005)
- [Scherer 2007]** G. W. Scherer, J. J. Valenza II, G. Simmons, « New methods to measure liquid permeability in porous materials », Cement and Concrete Research 37, p386-397 (2007)
- [Schwartz 1954]** H. A. Schwartz, J.P. Losee, A. O. Allen, Hydrogen yields in the radiolysis of aqueous solutions, Journal of the American Chemical Society, 76(18):4693-4694, (1954).
- [Scott et al. 2000]** A.C. Scott, M.J. Hounslow, T. Instone, « Direct evidence of heterogeneity during high shear granulation ». Powder Technology, 113: 205-213 (2000)

- [Scrivener et al. 2011]** K L. Scrivener, A Nonat « Hydration of cementitious materials, present and future », Cement and Concrete Research Vol.41 p651-665 (2011)
- [Scrivener et al. 2004]** K L. Scrivener, A K. Crumbie, P. Laugesen, « The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete », INTERFACE SCIENCE 12 p411–421, (2004).
- [Scrivener et al. 1996]** K L. Scrivener, K.M Nemati « The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete », Cement and Concrete Research Vol.26 No.1 p35-40 (1996)
- [Sercombe et al. 2007]** J. Sercombe, R. Vidal, C. Gallé, F. Adenot, « Experimental study of gas diffusion in cement paste », Cement and Concrete Research 37, p579–588 (2007)
- [Skibsted 1995]** J. Skibsted, H.J. Jakobsen, C. Hall, « Quantification of calcium phases in Portland cements by <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy», Journal of the Chemical Society, vol. 91, p. 4423-4430 (1995)
- [Skoczylas 1996]** F. Skoczylas, « Écoulements et couplages fluide-squelette dans les milieux poreux : études expérimentales et numériques », Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France (1996)
- [Song et al. 2015]** Y. Song, C. A. Davy, D. Troadec, A.-M. Blanchenet, F. Skoczylas, J. Talandier, J.-C. Robinet, Multi-scale pore structure of CO<sub>x</sub> claystone: Towards the prediction of fluid transport, Marine and Petroleum Geology 65:63-82, (2015)
- [Song et al. 2016]** Y. Song, C. A. Davy, P. Bertier, D. Troadec, « Understanding fluid transport through claystones from their 3D nanoscopic pore network », Microporous and Mesoporous Materials 228 p64-85, (2016)
- [Song et al. 2019]** Y. Song, C. A. Davy, D. Troadec, X. Bourbon, Pore network of cement hydrates in a High Performance Concrete by 3D FIB/SEM — Implications for macroscopic fluid transport, Cement and Concrete Research 115:308–326, (2019)
- [Steinhauser 2014]** G. Steinhauser, « Fukushima's Forgotten Radionuclides: A Review of the Understudied Radioactive Emissions», Environmental Science & Technology, 48, p4649-4663 (2014)
- [Stephant 2015]** S. Stephant, « Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2015)
- [Taylor 1997]** H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, ed. T. Telford (1997)
- [Taylor 2010]** R. Taylor, I.G. Richardson, R.M.D. Brydson, « Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag», Cement and Concrete Research, vol. 40, p. 971-983 (doi:10.1016/j.cemconres.2010.02.012) (2010)
- [Thiery et al. 2017]** V. Thiery, V. Trincal, C. Davy, « The elusive ettringite under the high-vacuum SEM – a reflection based on natural samples, the use of Monte Carlo modelling of EDS

analyses and an extension to the ettringite group minerals», *Journal of Microscopy*, Vol. 268(1), pp.84-93, DOI:10.1111/jmi.12589 (2017)

**[Thommes et al. 2015]** M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F-R. Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution », IUPAC Technical Report, DE GRUYTER (2015)

**[Torrenti et al. 2014]** J.M. Torrenti, L. D'Aloia-Schwartzentruber «Le grand livre des bétons» Editions LE MONITEUR, 453 pages ISBN :978-2-281-11689-2 (2014)

**[Yin et al. 2019]** C. Yin, A. Dannoux-Papin, J. Haas, J.-P. Renault, Influence of calcium to silica ratio on H<sub>2</sub> gas production in calcium silicate hydrate, *Radiation Physics and Chemistry* 162:66–71 (2019)

**[Yio et al. 2014]** M.H.N. Yio, M.J. Mac, H.S. Wong & N.R. Buenfeld « 3D imaging of cement-based materials at submicron resolution by combining laser scanning confocal microscopy with serial sectioning », *Journal of Microscopy* Vol.258 Issue 2 2015 p151-169 (2014)

**[Zhang et al. 2011]** J. Zhang, G W. Scherer, « Comparison of methods for arresting hydration of cement », *Cement and Concrete Research* 41, 1024-1036, (2011)

**[Zhang et al. 2017]** Y. Zhang, C.A. Davy, G. Tricot, C. Albert-Mercier, N. Henry, P. Bertier, F. Cazaux, D. Damidot, X. Bourbon, « On shrinkage and structure changes of pure and blended Portland concretes », *Journal of the American Ceramic Society* 100:4131-4152 (2017)

## Annexes

### Annexe 1 : Mécanismes de formation de la pâte de ciment hydratée

---

Cette partie est utile afin d'analyser si la présence du piègeur modifie les mécanismes usuels de formation de la pâte de ciment, et de quelle façon (par exemple, peut-il modifier la structure des C-A-S-H ?).

L'hydratation du ciment Portland repose sur des mécanismes complexes qui agissent quasi-simultanément :

- dissolution des constituants dans l'eau de gâchage
- formation d'une solution aqueuse saturée en ions
- précipitation des hydrates dans la solution

La notion de dissolution fait référence à la dissolution des constituants du ciment sous forme d'ions qui diffusent en milieu aqueux. Il s'agit essentiellement des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , silicates, sulfates, aluminates. Lorsque les concentrations ioniques sont telles que les produits de solubilité des hydrates sont atteints, un processus de germination se déclenche, et on observe alors la précipitation des hydrates. Ainsi la solution devient sous-saturée en ions, ce qui va accélérer la réaction de dissolution du ciment. Cette précipitation des hydrates consomme des molécules d'eau. Petit à petit, les hydrates vont remplacer le volume occupé par l'eau et les grains de ciment anhydre. La proportion de liquide va diminuer graduellement au profit du solide, conduisant à une réduction progressive de la porosité.

#### Hydratation des silicates de calcium

En présence d'eau, les anhydres  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$  se dissolvent sous forme d'ions qui interagissent entre eux et réagissent pour former des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite. Ces réactions sont exothermiques et peuvent servir de catalyseur à la réaction d'hydratation.

Dans le cas du  $\text{C}_2\text{S}$ , la cinétique d'hydratation est plus lente et la quantité de portlandite formée est plus faible que pour le  $\text{C}_3\text{S}$ .

Les C-S-H se développent à la surface des grains de ciment non hydratés. Ils viennent combler progressivement les interstices capillaires entre les grains. La diffusion des ions et de l'eau vers les composants anhydres du système ralentit au bout de quelques heures quand la couche qui enrobe les grains est assez épaisse pour limiter ce phénomène, voir figure ci-dessous. L'hydratation peut se poursuivre pendant des mois, voire des années, mais de manière beaucoup plus lente, du fait de la difficulté croissante pour l'eau à accéder au ciment anhydre résiduel.

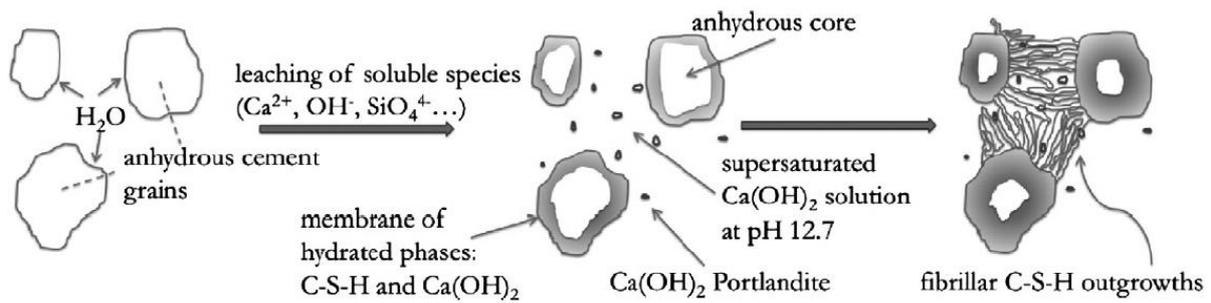


Figure A1.1 : Hydratation progressive des anhydres du ciment Portland. (Source : [Ridi et al. 2011])

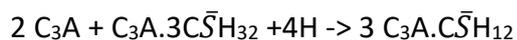
### Hydratation des aluminates

Le  $C_3A$  est le composé du ciment le plus réactif avec l'eau. En l'absence de gypse, il réagit violemment pour former de grandes plaques d'hydrates, qui conduisent au raidissement immédiat de la pâte. Ce phénomène est connu sous le nom de « prise éclair ». C'est pour limiter ce phénomène que les cimentiers ajoutent du gypse au clinker. Ainsi, le gypse joue le rôle de régulateur de prise. Sa quantité de gypse introduite dans le clinker dépendra de la quantité de  $C_3A$  et  $C_4AF$ .

En présence de gypse  $C\bar{S}H_2$  (ou d'anhydrite  $C\bar{S}$ ), le  $C_3A$  réagit pour former un tri-sulfo-aluminate de calcium insoluble  $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$  ou  $C_3A.3C\bar{S}H_{32}$  (où  $\bar{S}$  note  $SO_3$ ) appelé ettringite (ou AFt) :



Cette réaction est fortement exothermique. Lorsque le gypse est épuisé, l'ettringite devient instable et se dissout pour former du monosulfo-aluminate de calcium hydraté  $C_3A.C\bar{S}H_{12}$  (appelé AFm) :



Au bout de quelques semaines en général, l'ettringite est réputée se transformer totalement en monosulfo-aluminate (AFm).

Le gypse réagit également avec le  $C_4AF$  pour former un sulfo-ferrite de calcium, mais  $C_4AF$  est nettement plus lent à réagir et sa transformation n'apparaît de manière significative qu'une fois que le  $C_3A$  est totalement épuisé au voisinage du gypse.

Au-delà d'un mois, les réactions se poursuivent lentement avec  $C_3A$  et  $C_4AF$  pour former de l'alumino-ferrite de calcium hydraté.

### Evolution de la vitesse d'hydratation d'un ciment Portland

L'avancement de l'hydratation du ciment peut être déterminée par différentes mesures : la chaleur dégagée par l'hydratation, la densité de la pâte, la résistance mécanique de la pâte,

etc. En mesurant la chaleur dégagée par le ciment en cours d'hydratation, on distingue plusieurs grandes périodes (Figure A1.2).

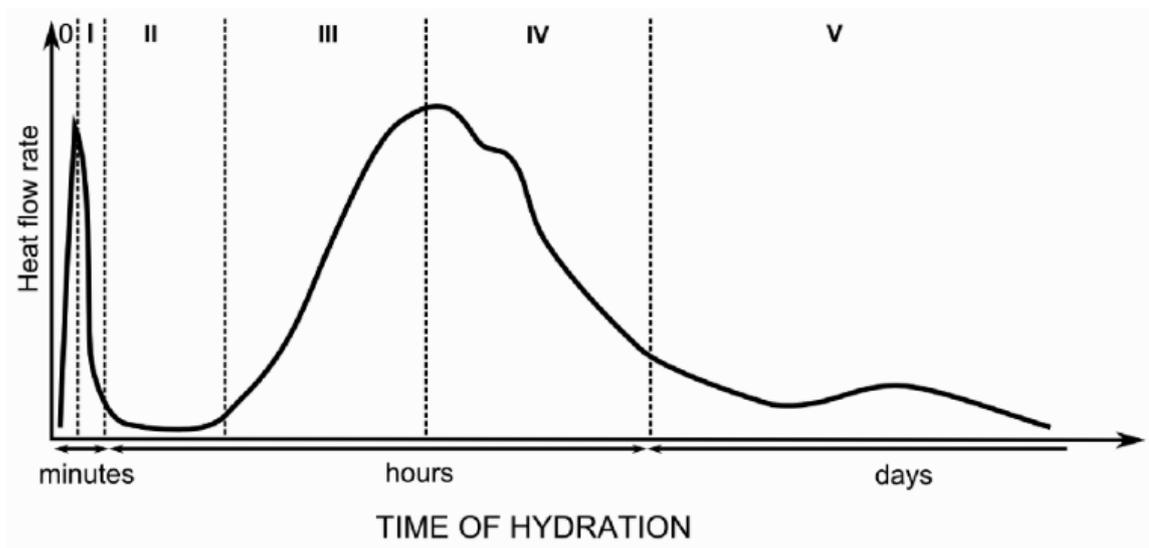


Figure A1.2 : Exemple d'un suivi de chaleur dégagée lors de l'hydratation d'un ciment Portland pur. (Source : [Bazzoni 2014])

- (0)** Le premier pic (étape « 0 ») correspond à l'hydratation initiale à la surface des grains de ciment. Cette période est très courte (quelques minutes).
- (I)** Elle est suivie d'une période dit « dormante » pendant laquelle la vitesse d'hydratation est très faible ainsi que l'activité chimique. On peut travailler le ciment durant cette période.
- (II)** Les réactions chimiques ont pourtant commencé : les ions (calcium, silicates, hydroxyde et sulfates) passent en solution dans l'eau et lorsque l'eau de gâchage est saturée en ions, le début de la prise se produit (augmentation du pH).
- (III)** Le deuxième pic correspond au deuxième pic d'hydratation. Il s'agit principalement de l'hydratation de  $C_3S$  et du  $C_3A$ , formant respectivement des C-S-H et de l'ettringite. Ce second pic est suivi d'une période de « décélération ».
- (IV)** Le troisième pic observé durant cette période de « décélération » correspond à la formation d'AFm résultant de la réaction entre l'ettringite et  $C_3A$ , quand le gypse est épuisé.
- (V)** Ensuite la vitesse d'hydratation diminue durant une longue période de « ralentissement ».

## Annexe 2 : Fiches techniques des ciments CEM I 52,5 R CE CP2 NF et CEM V/A (S-V) 32,5 N-LH HSR LA

# FICHE TECHNIQUE PRODUIT

**CIMENTS**



**LAFARGE**  
Construire des villes meilleures™

**SERVICES EXCLUSIFS** 

Centre de Relation Clientèle :

**0 825 888 425** Service 0,15 € / min  
+ prix appel

**USINE DE SAINT PIERRE LA COUR**

**CEM I 52,5 R CE CP2 NF**

NF EN 197-1 NF P 15-318

**Déclaration de Performance n°**  
**0333-CPR-4601**




**CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES**

	DP (min)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa)		MV (g/cm3)	SSB (cm²/g)	Demande en eau (%)	L*		
			2 jours	28 jours						
Val. moyenne	123	1	43,8	68,2	3,14	4770	30,6	61,4		
Val. garantie	> 60	< 10	> 28	> 50						

**CARACTERISTIQUES CHIMIQUES**

	Valeur moyenne	Valeur garantie		Valeur moyenne
SO <sub>3</sub> (%)	3,6	≤ 4,5	Alcalins équivalents [Na <sub>2</sub> O + 0,658 K <sub>2</sub> O] (%)	0,8
Chlorures Cl <sup>-</sup> (%)	0,05	≤ 0,1	Alcalins actifs [suivant la norme NF P 18-454] (%)	0,8
Perte au feu 950°C (%)	1,5	≤ 5	Vc coefficient de variation des alcalins actifs	0,04
Insolubles (%)	0,6	≤ 5		
S <sup>-</sup> (%)	0,01	≤ 0,2		

**CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :**

Clinker Portland Saint Pierre La Cour		98%	Constituant secondaire		2%
C3S + C2S (%)	77		Fines de cuisson		
CaO/SiO <sub>2</sub>	3,1				
MgO (%)	1				
C3S (%)	63				
C2S (%)	14				
C3A (%)	9				
C4AF (%)	9				
			<b>Total des constituants</b>		<b>100%</b>

**AUTRES CONSTITUANTS**

Gypse (%)	5,6
Agent de mouture ADM3 - Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,03
Réducteur de Chrome6 soluble - nature :solide : Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,2

**LIVRAISON EN VRAC**







Date de révision : **04/01/2017**

Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de Lafarge Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif; ils sont susceptibles de variation dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de Lafarge Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel ou sur notre site internet [www.lafarge-france.fr](http://www.lafarge-france.fr)

# CEM V/A (S-V) 32,5 N-LH HSR LA



BENOR

## Domaines d'applications

**Ce ciment composé convient pour les fondations, travaux en milieux agricoles, travaux de grande masse, y compris en contact avec les milieux agressifs.**

Ce ciment est utilisé en centrale à béton pour la fabrication de bétons maigres et de bétons de fondation mais aussi pour certains bétons riches. Grâce à sa teneur élevée en ajouts, cendres volantes et laitier granulé de haut fourneau, ce ciment possède une faible chaleur d'hydratation et est donc adapté pour les bétonnages par temps chaud et de grande masse.

De par sa composition, il est apte aux applications en milieu agressif et particulièrement en milieux agricoles.



Le ciment **CEM V/A (S-V) 32,5 N-LH HSR LA** est spécialement recommandé pour :

- les fondations,
- les travaux maritimes, portuaires et hydrauliques,
- les travaux de grande masse (murs de quai, écluses),
- les travaux en milieux agricoles,
- les stations d'épuration d'eau.



### PRÉCAUTIONS D'EMPLOI

**Ce ciment n'est pas adapté pour la fabrication de bétons :**

- à des température < 5°C
- pour des mises en service rapides
- de haute résistance

## Caractéristiques physiques et mécaniques

Surface spécifique Blaine		4000 cm <sup>2</sup> /g
Masse volumique		2.87 g/cm <sup>3</sup>
Demande en eau		29 %
Temps de début de prise		3h30
Chaleur d'hydratation à 41h		240 J/g
<b>Résistance à la compression à</b>		
	Moyenne	Normes
1 jour	6 MPa	
2 jours	15 MPa	
7 jours	29 MPa	> 14 MPa
28 jours	48 MPa	> 30 MPa
Clarté		64 L*

## CEM V/A (S-V) 32,5 N-LH HSR LA

### Caractéristiques chimiques

	Moyenne	Normes
SiO <sub>2</sub>	30.3 %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.9 %	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8 %	
CaO	45.0 %	
MgO	3.1 %	
SO <sub>3</sub>	2.8 %	< 4 %
K <sub>2</sub> O	1.15 %	
Na <sub>2</sub> O	0.32 %	
Cl-	0.03 %	< 0.1 %
% Na <sub>2</sub> O eq	1.08 %	< 2 %
Perte au feu	2.7 %	
Résidu insoluble	14 %	

### Caractéristiques complémentaires

■ Ce ciment est obtenu par broyage simultané de clinker Portland, de 20 à 25 % de laitier granulé de haut fourneau, 20 à 25 % de cendres volantes et d'une faible quantité de sulfate de calcium utilisé comme régulateur de prise. Sa faible chaleur d'hydratation, garantie par la caractéristique LH (NBN EN 197-1), permet de réaliser des ouvrages de masse en béton avec moins de risques de fissuration.

■ Grâce à sa teneur en laitier et en cendres volantes, ce ciment possède une haute résistance aux sulfates garantie par la caractéristique HSR (NBN B12-108).

■ Ce ciment composé possède une teneur limitée en alcalins garantie par la caractéristique LA (NBN B12-109) qui le rend apte à être utilisé dans les ouvrages contenant des granulats sensibles à la réaction alcali-silice.

### Règles de l'art

- Limiter le rapport E/C qui contribue à la diminution des résistances et à l'augmentation de la porosité.
- Éviter le sous-dosage en ciment qui altère la durabilité des bétons.
- Vérifier la compatibilité entre le ciment et les adjuvants utilisés (rhéologie, résistances).
- Ajuster la vibration du béton à sa consistance pour obtenir une compacité maximale sans ségrégation.
- Prendre toutes les dispositions pour éviter une dessiccation précoce par temps chaud ou par vent desséchant en procédant à une cure adaptée (paillason, eau pulvérisée, produit de cure, etc).

**Notre Département Technico-Commercial se tient  
à votre disposition pour tous renseignements complémentaires.**

**CCB**  
Grand-Route 260  
B - 7530 Gaurain Ramecroix  
www.ccb.be - E-mail : info@ccb.be

Département Technico-Commercial :  
Tel : (32) 69.25.26.26 - Fax: (32) 69.25.26.41

Sep.t 2016

## Annexe 3 : Compléments à l'étude de formulation

### Annexe 3.1 : Méthodes expérimentales de caractérisation des mortiers

#### A3.1.1. Caractérisations à l'état frais

##### Ouvrabilité

##### Test au mini-cône d'Abrams (norme EN 12 350-8) :



Figure A3.1 : Mini-cône tronconique de 14.5 cm de haut, de 10 cm de diamètre à sa base et de 5 cm de diamètre à sa partie supérieure, utilisé sur plaque métallique posée sur une surface plane

La mesure d'étalement se fait à l'aide d'un mini-cône (ou tronc de cône) de 14.5 cm de haut, de 10 cm de diamètre à sa base et de 5 cm de diamètre en partie supérieure, posé sur une plaque métallique plane elle-même disposée sur une surface plane (table), voir Figure A3.1. On place le cône au centre de la plaque en le maintenant fermement (il a tendance à se soulever quand on le remplit). Il est rempli en une seule fois (aucun remplissage par couches successives n'est nécessaire comme avec les mortiers plus fermes). On soulève le cône de manière régulière et sans à-coups. On mesure deux diamètres  $d_1$  et  $d_2$  de la galette obtenue, dans des directions perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. L'étalement se définit comme étant égal à la moyenne des diamètres mesurés :

$$\text{Étalement} = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

##### Test au mini-cône selon la méthode ASTM C230/C230M-03:

La mesure d'étalement selon la méthode ASTM se fait à l'aide d'un mini-cône de 5 cm de haut, de 10 cm de diamètre à sa base et de 7 cm de diamètre en partie supérieure [Roussel et al. 2005], voir Figure A3.2, avec la même méthode de mise en œuvre que pour le mini-cône d'Abrams (voir ci-dessus). Cette méthode a été envisagée dans un second temps afin de comparer nos résultats à ceux de nos partenaires.



Figure A3.2 : Mini-cône de 5 cm de haut, de 10 cm de diamètre à sa base et de 7 cm de diamètre à sa partie supérieure, sur plaque métallique posée sur une surface plane

## Temps de prise Vicat

L'essai consiste à déterminer le temps disponible pour la mise en œuvre des pâtes de ciment ou mortiers/bétons. L'appareil de Vicat (NF P 18-356 et NF P 15-431) est composé d'une tige mobile verticale pesant 300 g pour les pâtes (1000g pour les mortiers, ajout d'une masse de 700g) et prolongée d'une aiguille de section 1mm<sup>2</sup> coulissante au-dessus d'un moule (40mm de hauteur) contenant la pâte de ciment fraîchement préparée.

Le temps de prise des ciments est alors déterminé par la mesure de la pénétration de l'aiguille dans la pâte de ciment et ceci jusqu'à une profondeur spécifiée, comme suit. A partir d'un instant initial correspondant au moment où l'eau rentre en contact avec le ciment, le dispositif permet de mesurer 1) le temps de début de prise, lorsque l'enfoncement de l'aiguille Vicat est d'au moins 6 +/-3 mm mesurés à partir du fond du moule, puis 2) la fin de prise, lorsque l'enfoncement de l'aiguille est quasi nul, et en particulier inférieur à 2 mm mesuré à partir de la surface. Dans cette thèse, on a utilisé un appareil automatique Controlab, qui permet de multiplier les mesures, et de les programmer sur des plages horaires aussi étendues que nécessaire.

### A3.1.2. Caractérisations à l'état durci

#### Evaluation des performances mécaniques

**Essais en flexion trois points :** On place une éprouvette normalisée de volume 4\*4\*16 cm<sup>3</sup> dans le dispositif (voir Figure A3.3), ce qui nous permet de déterminer la charge subie par l'éprouvette au cours de l'essai F(t), et donc la charge maximale à la rupture F<sub>max</sub> en Newtons (voir Figure A3.4).



Figure A3.3 : Dispositif permettant de réaliser les essais sur éprouvette normalisée 4\*4\*16cm<sup>3</sup> en flexion trois points au laboratoire de Génie Civil de l'École Centrale de Lille

On détermine ensuite la contrainte maximale  $\sigma_{max,t}$  en traction (aussi notée  $f_t$ , en MPa) par la formule suivante :

$$\sigma_{max,t} = \frac{F_{max} \cdot l \cdot v}{4 \cdot I}$$

$l$  = longueur entre les deux appuis = 100 mm,  $v$  = demi-hauteur de l'éprouvette = 20 mm,  $I$  = moment d'inertie, tel que  $I = \frac{b.h^3}{12} = 213\,333\text{ mm}^4$  car les éprouvettes ont une section droite carrée  $b = 4\text{ cm}$  x  $h = 4\text{ cm}$ .

A l'issue de cet essai, on récupère les deux morceaux de l'éprouvette (elle est alors brisée en deux). On réalise un test de résistance en compression uniaxiale sur chacun des deux morceaux (deux cubes  $4 \times 4 \times 4\text{ cm}^3$  et donc deux résultats par éprouvette  $4 \times 4 \times 16\text{ cm}^3$ ).

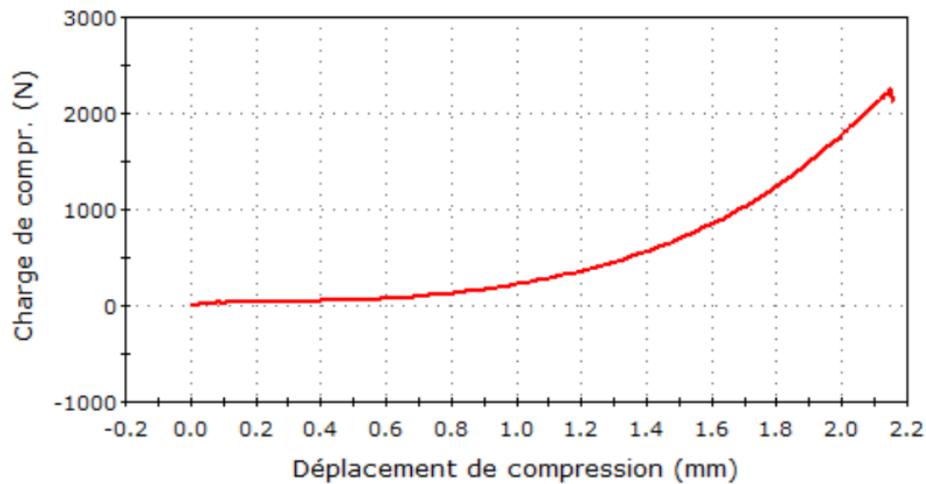


Figure A3.4 : Résultats bruts obtenus lors d'un essai en flexion trois points

**Essais en compression uniaxiale :** L'éprouvette cubique ( $4 \times 4 \times 4\text{ cm}^3$ ) est centrée sur le dispositif via trois butées. Ce dispositif (voir Figure A3.5) nous permet de déterminer la charge subie par l'éprouvette au cours de l'essai, et la charge maximale à la rupture  $F_{\max}$  (voir Figure A3.6).



Figure A3.5 : Dispositif permettant de réaliser les essais en compression au laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille

On obtient simplement la contrainte maximale en compression  $\sigma_{\max,c}$  (aussi notée  $f_c$ , en MPa) grâce à la relation :

$$\sigma_{\max,c} = \frac{F_{\max}}{\text{Section en compression}} = \frac{F_{\max}}{1\,600\text{ mm}^2}$$

avec  $F_{\max}$  = charge maximale à la rupture en Newtons et la Section en compression =  $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} = 1600 \text{ mm}^2$

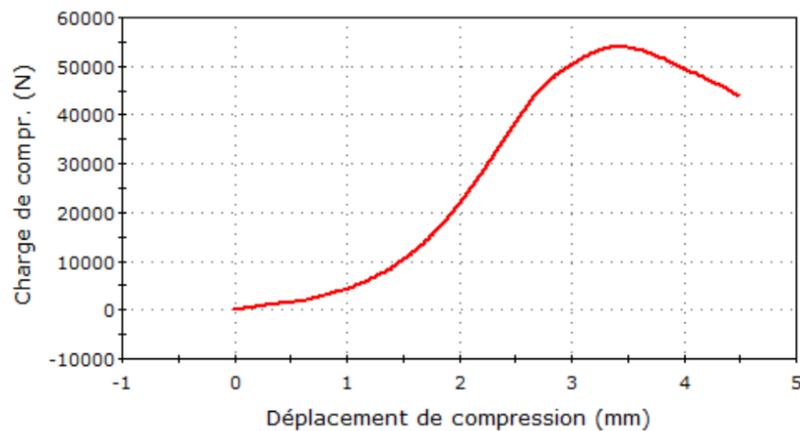


Figure A3.6 : Résultats bruts obtenus lors d'un essai en compression uniaxiale

### Evaluation des variations dimensionnelles

Pour déterminer les variations linéaires de longueur sur des éprouvettes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ , on coule le mortier dans des moules acier équipés de plots placés à chaque extrémité de chaque éprouvette. Dès 24h après malaxage, on peut démouler et utiliser un rétractomètre analogique. La mesure consiste à déterminer la variation relative de longueur de l'échantillon (en micromètre/m), en mesurant la distance entre les deux plots au moyen du rétractomètre (voir Figure A3.7):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Où  $L_0$  est la longueur initiale de l'échantillon (16 cm), et  $\Delta L$  est sa variation de longueur entre les instants  $t$  et  $t=0$ .

Les échantillons ont été conservés en sac étanche dans une salle où la température est maintenue à  $21^\circ\text{C}$  (retrait endogène).



Figure A3.7 : Rétractomètre (Controlab, France) utilisé au laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille

### Annexe 3.2 : Etude préliminaire de formulation

### A3.2.1. Effet de l'huile de décoffrage

On réalise l'étude sur le mortier normalisé (squelette complet et  $E/C=0.5$ ) avec 2% de super-plastifiant Master Glenium 27 (MG27), et un ciment CEM I blanc.



Figure A3.8 : Test d'étalement au mini cône sur des mortiers au CEM I blanc réalisé sur deux gâchées, avec huile (à gauche) ou sans huile (à droite)

En terme de protocole expérimental, on fait deux gâchées de mortier avec de l'huile sur la plaque métallique et deux mortier sans huile (Figure A3.8), et on détermine dans quel cas la mesure est la plus répétable.

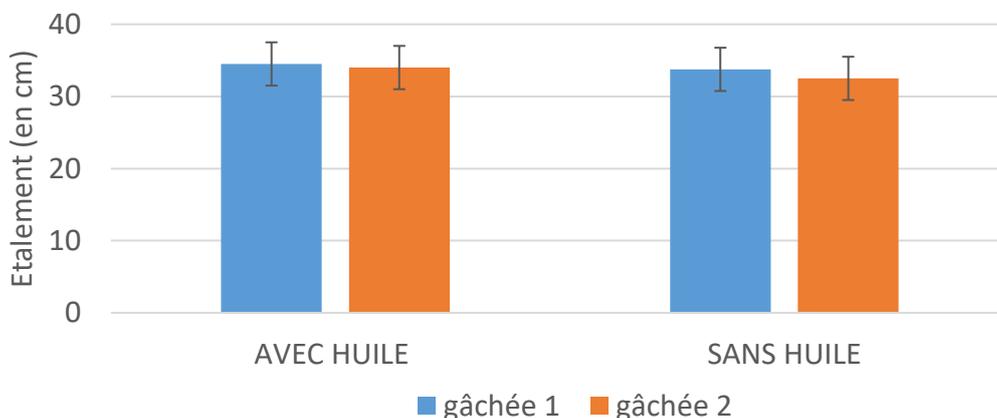


Figure A3.9 : Résultats d'étalement au mini cône d'Abrams sur des mortiers au CEM I à  $E/C=0.5$  avec 2% de super-plastifiant MG27 pour un test d'étalement réalisé avec ou sans huile sur la plaque

Le graphique de la Figure A3.9 montre deux étalements sur deux gâchées différentes, avec ou sans huile sur la plaque. Nous avons obtenu des diamètres plus importants en présence d'huile, mais les disques de pâte sont déformés et présentent un aspect moins régulier qu'en l'absence d'huile (voir Figure A3.8). On a donc décidé de poursuivre l'étude sans huile, car les

disques de pâte ont un aspect plus régulier que ceux en présence d'huile et permettent une meilleure estimation du diamètre d'étalement. En tout état de cause, aucune différence significative n'est observée sur les valeurs d'étalement d'une gâchée à l'autre, avec ou sans huile.

### A3.2.2. Effet de la nature du ciment et nécessité de l'utilisation de super-plastifiant

Dans cette partie, on investigate non seulement l'effet de la nature du ciment, mais aussi la transition affaissement/étalement du mortier normalisé, qui requiert l'emploi d'un super-plastifiant.



Figure A3.10 : Mortiers CEM I blanc ou gris durant la mesure d'affaissement

Tout d'abord, sans utiliser de super-plastifiant, on compare deux mortiers CEM I 52.5 blanc ou gris (de référence fournisseur différente, et potentiellement de finesse de Blaine différente) à  $E/C=0.5$  (voir Figure A3.10). L'affaissement tracé (Figure A3.11) ne présente pas de différence significative, avec une valeur moyenne de 2.3 cm +/- 0.8 (ciment gris) et 1.6 cm (ciment blanc, une seule mesure). Ces mortiers ne conviennent pas vis-à-vis du cahier des charges industrielles, et requièrent l'emploi d'un super-plastifiant pour présenter un étalement.

Dans le second cas, on compare deux mortiers, l'un au CEM I gris et l'autre au CEM V, tous les deux à  $E/C=0.5$ . Pour avoir un étalement, chaque mortier est formulé avec 2% de super-plastifiant (% de la masse de ciment, dosage préconisé par le fournisseur). L'étalement tracé sur la Figure A3.12 est significativement plus important pour le mortier au ciment CEM V (22.25 cm +/- 0.1) par rapport au mortier au ciment CEM I (19.5 cm +/- 0.1). Cette mesure est d'autant plus intéressante et utile que les deux ciments ont une finesse et une granulométrie très proches.

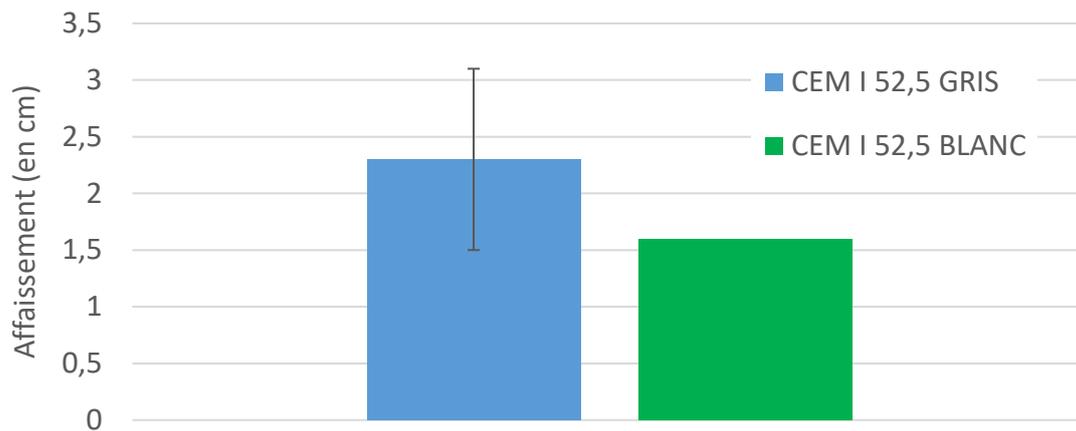


Figure A3.11 : Affaissement (en cm) mesuré au mini-cône d'Abrams pour les mortiers normalisés à  $E/C=0.5$  sans super-plastifiant en fonction de la nature du ciment (CEM I gris ou CEM I blanc).

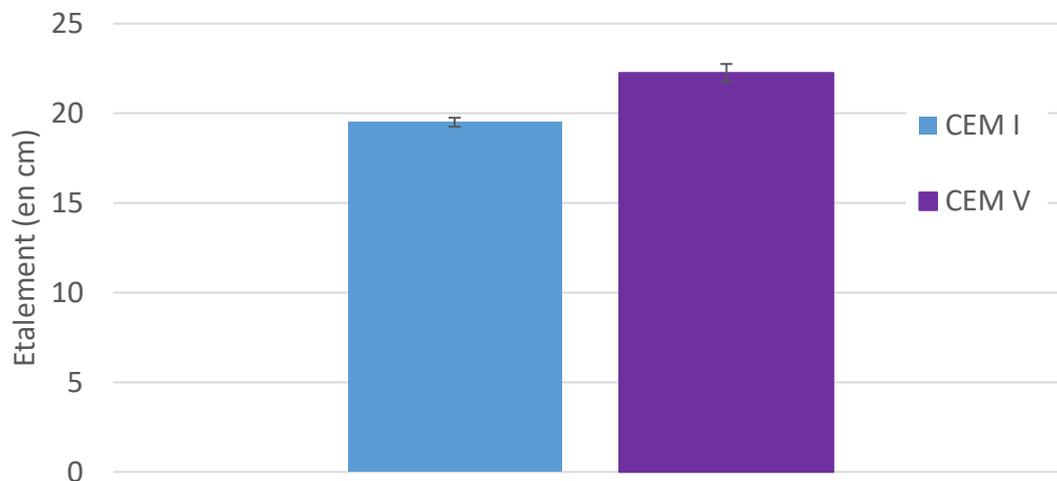


Figure A3.12 : Étalement ASTM (en cm) pour les mortiers à  $E/C=0.5$  avec 2% de super-plastifiant en fonction de la nature du ciment (CEM I gris ou CEM V).

### A3.2.3. Effet du rapport massique eau sur ciment (E/C)

Afin de diminuer la quantité d'eau présente dans les pores, qui se révèle gênante pour le but recherché (maximisation du volume des pores accessibles au gaz), nous avons diminué le rapport E/C.

Travailler avec un rapport E/C de 0.38 minimal est réputé suffisant pour hydrater toute la pâte de ciment [Neville 2000], plutôt que le rapport préconisé par la norme sur la confection d'un mortier pour vérifier la résistance mécanique avec un ciment particulier.

Dans ce qui suit, nous avons donc comparé des mortiers à rapports E/C différents :  $E/C=0,50$  pour le mortier normalisé ;  $E/C=0,38$  pour le mortier avec le minimum d'eau nécessaire à l'hydratation et une valeur intermédiaire  $E/C=0,40$ . Toutes les mesures sont faites au mini-cône d'Abrams, avec lequel on recherche un étalement minimum de 25 cm.

Dans le cas d'un mortier normalisé au CEM I 52.5 avec 2% de super-plastifiant (SP), on diminue le E/C. Dès  $E/C=0.4$  (au lieu de 0.5), on ne mesure plus un étalement mais un affaissement

(voir Figure A3.13). Dans ce cas, diminuer le rapport E/C en-dessous de 0,5 ne permet pas de conserver une ouvrabilité correcte.



Figure A3.13 : Mortier normalisé au CEM I blanc avec un E/C=0.4 durant la mesure d'affaissement

Essayons maintenant avec une augmentation du dosage en super-plastifiant, à la limite supérieure préconisée par le fabricant (3 % en masse). Dans le cas d'un mortier normalisé au CEM I 52,5 avec 3 % de super-plastifiant, on diminue le E/C. On a alors un étalement quel que soit le E/C, mais il n'est au-delà de la limite de 25 cm que pour E/C = 0.5 (Figure A3.14). Le mortier à E/C=0,42 est juste à la limite requise, mais le sur-dosage en super-plastifiant le rend inhomogène (couche jaunâtre en surface).

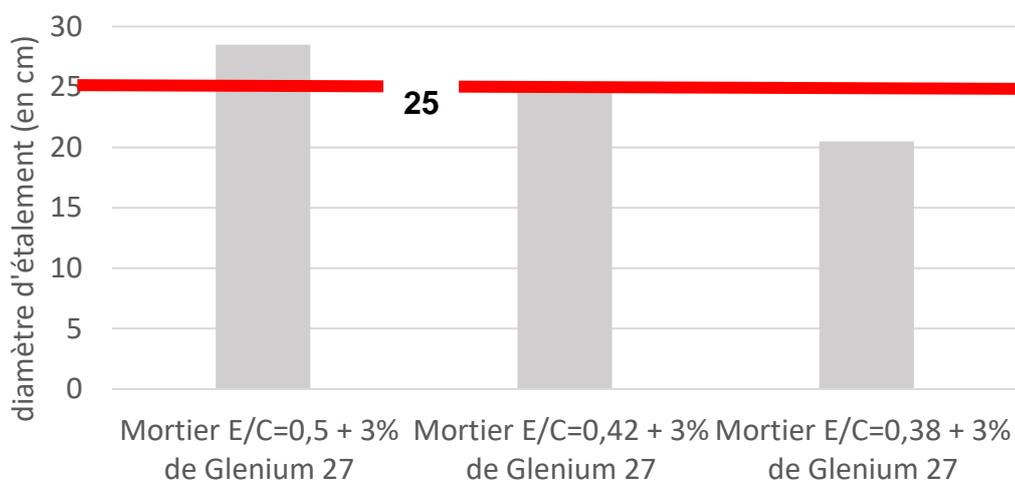


Figure A3.14 : Graphique représentant l'étalement (en cm) au mini-cône d'Abrams pour des mortiers avec 3% de superplastifiant en fonction du rapport E/C

Comme attendu, les résultats montrent que plus le rapport E/C est important (et plus la gâchée contient d'eau), plus le mortier s'étale. Par contre, pour correspondre au cahier des charges qui exige une grande fluidité du mortier (25 cm minimum au mini-cône d'Abrams), quel que soit le ciment, CEM I ou CEM V, avec le squelette complet du sable normalisé de Leucate, on ne peut pas diminuer le E/C en dessous de 0,5.

### A3.2.4 Effet du pourcentage de super-plastifiant

L'étude précédente nous a également permis de soulever un défaut à corriger : l'excès de super-plastifiant. En effet, les échantillons préparés avec 3% de super-plastifiant présentent tous une couche jaunâtre en surface, correspondant à un excès de Master Glénium 27 introduit lors de la préparation. A ce stade, il nous a semblé intéressant d'étudier l'impact de la quantité de super-plastifiant introduite dans le mortier, et de déterminer la quantité optimale nécessaire pour nos mortiers

Nous avons donc réalisé un mortier à  $E/C=0,42$  (valeur intermédiaire) puis  $E/C=0,50$ , toujours en utilisant les mêmes proportions et paramètres (nature du ciment, masse de sable, de ciment et d'eau) mais en faisant varier la quantité de super-plastifiant de 0.5% à 3%, 3% étant le maximum préconisé par le fournisseur BASF. Seule la quantité de super-plastifiant varie.

En mesurant l'étalement au mini-cône d'Abrams, on cherche à obtenir un étalement minimum de 25 centimètres pour un pourcentage de super-plastifiant optimal.

Le graphique (Figure A3.15) représente l'étalement de chaque mortier à  $E/C=0,5$  en fonction du pourcentage de super-plastifiant. Chaque mesure est doublée, voire quadruplée dans le cas de 0,8 %SP. Les mortiers sont photographiés et présentés à la Figure A3.16.

Avec 1% de super-plastifiant, nous atteignons difficilement les 25 centimètres requis, mais pour 1 à 2 % l'ouvrabilité est bien meilleure et suffit à remplir les conditions requises. Avec 3 % de super-plastifiant, on observe un surnageant jaunâtre à la surface du mortier, qui n'est pas visible avec 2 % de SP. La répétabilité des mesures est présentée à la Figure A3.17 pour un pourcentage de 0,8 % de SP.

Avec un  $E/C=0,42$ , le pourcentage minimum pour obtenir un étalement d'au moins 25 cm est de 2% (Figure A3.18).

En conclusion, on constate qu'un pourcentage de 2 % de SP suffit pour avoir l'étalement recherché, pour des  $E/C$  d'au moins 0,42. Nous avons donc fixé la quantité de super-plastifiant à 2% pour nos mortiers à venir.

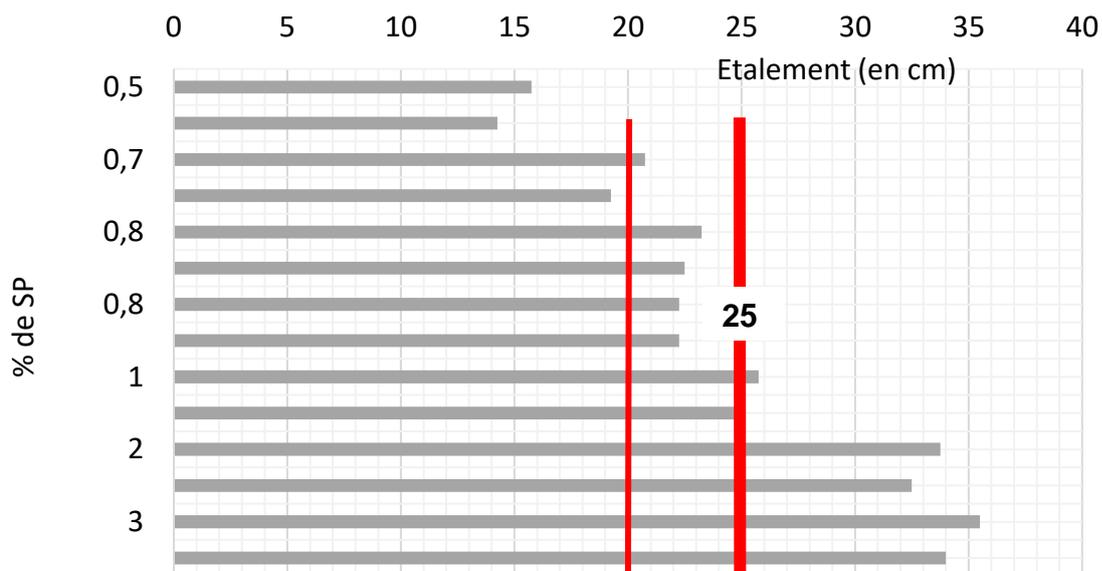


Figure A3.15 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers E/C=0.5 en fonction du % de super-plastifiant

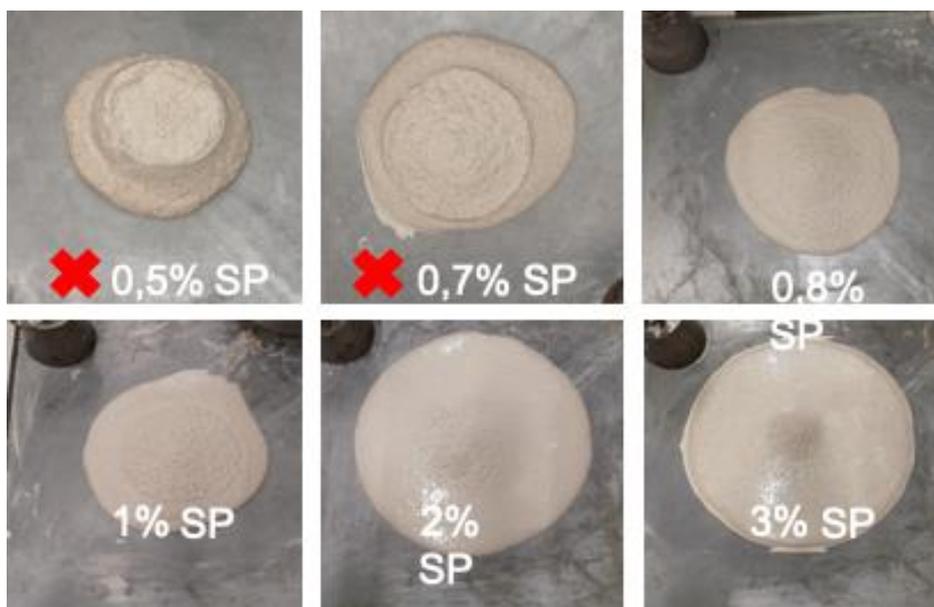


Figure A3.16 : Mortiers E/C=0.5 en fonction du % de super-plastifiant

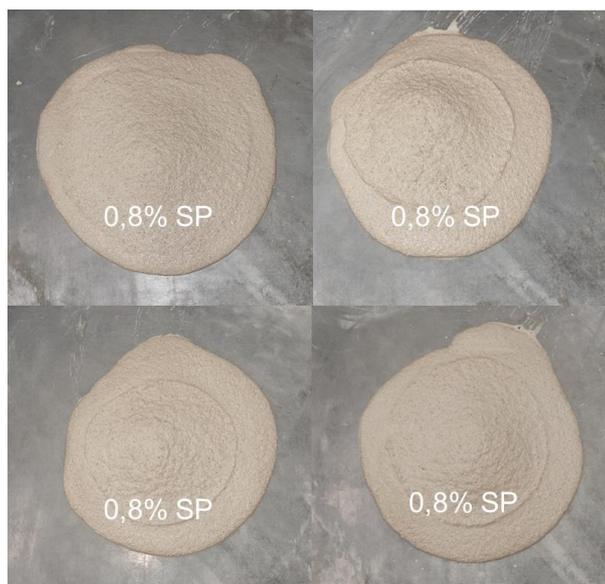


Figure A3.17 : Répétabilité de la mesure d'étalement sur le mortier  $E/C=0.5$  avec 0,8 % de super-plastifiant

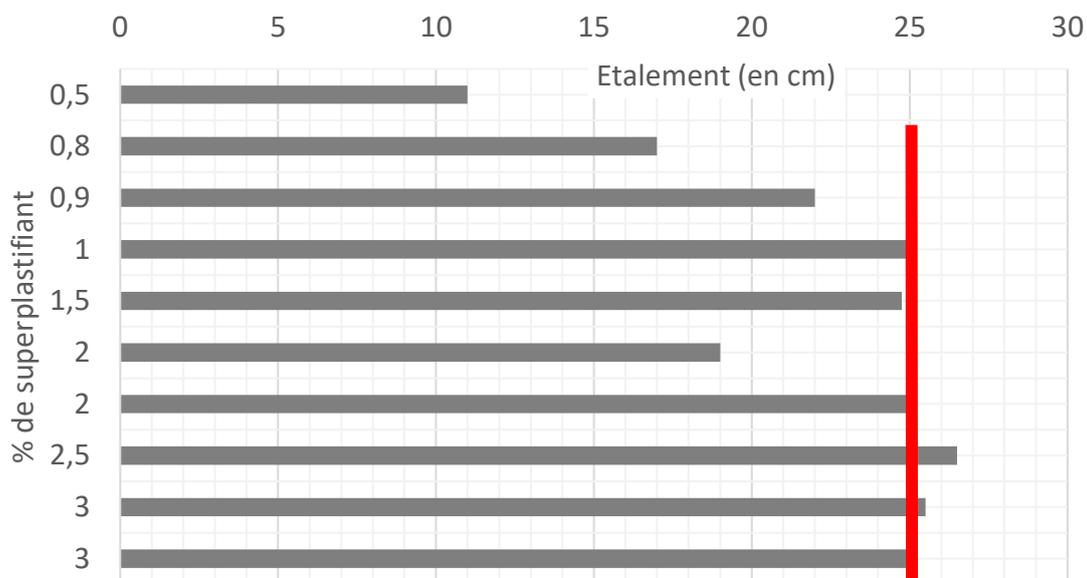


Figure A3.18 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers  $E/C=0,42$  en fonction du % de super-plastifiant

### A3.2.5. Effet de la granulométrie du sable

Dans cette partie, on compare l'affaissement pour des mortiers formulés avec l'un des squelettes granulaires suivants :

- Mortier au sable siliceux de Leucate, avec un squelette granulaire composé de 1350 g de sable de Leucate,
- Mortier au sable siliceux Sibelco Mios, fait avec 1350 g de sable Mios prélevé en vrac
- Mortier au sable siliceux Sibelco Mios, fait avec 1350 g de sable Mios prélevé de manière à reconstituer le squelette granulaire supposé représentatif, tel que celui de la figure III-5a.

- Mortier au sable siliceux de Leucate, fait avec 1350 g de sable de Leucate prélevé de manière à reconstituer le squelette granulaire supposé représentatif du sable de Mios, tel que celui de la Figure III-5a.

Ces mortiers sont tous faits avec un  $E/C = 0.5$ , et  $S/C=3$ , sans super-plastifiant.

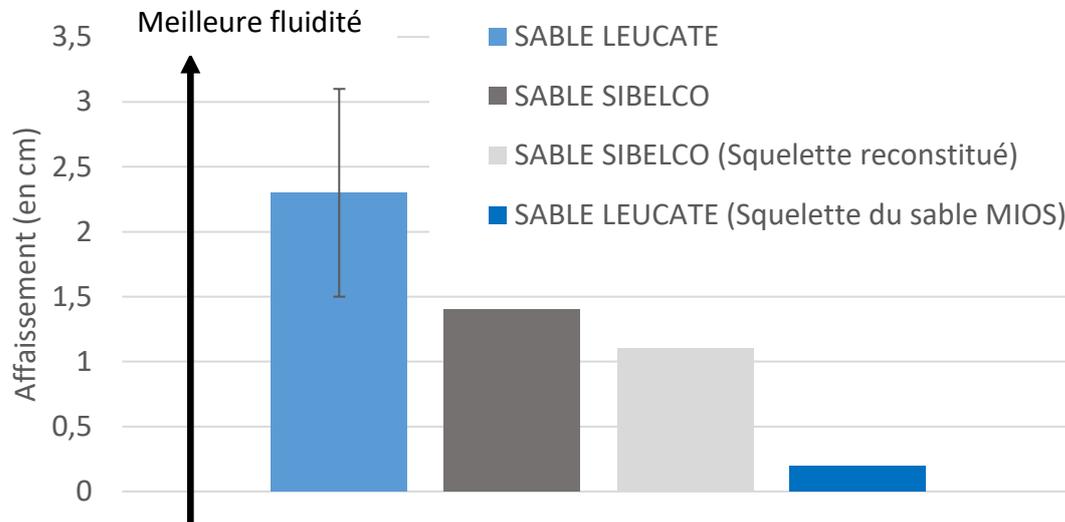


Figure A3.19 : Affaissement (en cm) au mini-cône d'Abrams pour les mortiers à  $E/C=0.5$  sans superplastifiant en fonction de la nature du squelette granulaire du sable ; Sibelco = Mios

Pour cette étude (Figure A3.19), nous avons obtenu un affaissement significativement plus important pour le mortier au sable de Leucate, i.e. une plus grande fluidité, proche de l'étalement. L'étalement peut être facilement obtenu avec du superplastifiant.

La distribution granulaire plus étalée du sable Leucate offre donc au mortier une meilleure ouvrabilité que le sable de Mios. Par ailleurs, à squelette équivalent et avec une granulométrie étroite (squelette du sable Mios), le sable de Mios offre une moins bonne ouvrabilité que le sable de Leucate. Cette observation est attribuée à une différence de forme entre les grains des sables Mios et Leucate. Cette analyse n'a pas été poussée plus avant, parce que nous avons choisi le sable de Leucate, qui apporte une plus grande ouvrabilité.

### A3.2.6. Intégration de granules à base d'un analogue (cendres volantes)

Afin d'incorporer des granules de  $MnO_2$  (ou de piégeur) dans un mortier, on a étudié le remplacement partiel d'une ou plusieurs classes granulaires du squelette complet du sable de Leucate (utilisé pour réaliser le mortier normalisé). Il s'agit d'en incorporer jusqu'à 10% (pourcentage de la masse totale du mortier).

Commençons par substituer une seule classe granulaire du sable par des granules à base de cendres volantes (prises comme analogues de granules de  $MnO_2$  ou de piégeur). Les granules sont composés de ciment CEM I, de cendres volantes et d'eau. En complément éventuel (non fait ci-dessous), pour atteindre les 10 % en masse de piégeur ou de ses analogues, on substituera une partie de la classe granulaire la plus fine par la poudre de  $MnO_2$ .

Lorsqu'on substitue la classe granulaire  $0,315 \text{ mm} < d < 0,630 \text{ mm}$ , la Figure A3.20 montre que l'on obtient un étalement correct (de 28 cm) jusqu'à 89 g de granules insérés, soit 4% de granules par rapport à la masse totale, ce qui reste loin des 10 % de  $\text{MnO}_2$  (ou de piègeur) requis (on doit aussi retirer des 4 % de granules la masse de ciment et d'eau mises en œuvre). Pour obtenir cette valeur, on doit utiliser 3 % de super-plastifiant : la quantité de super-plastifiant influe sur l'ouvrabilité des mortiers additionnés de granules.

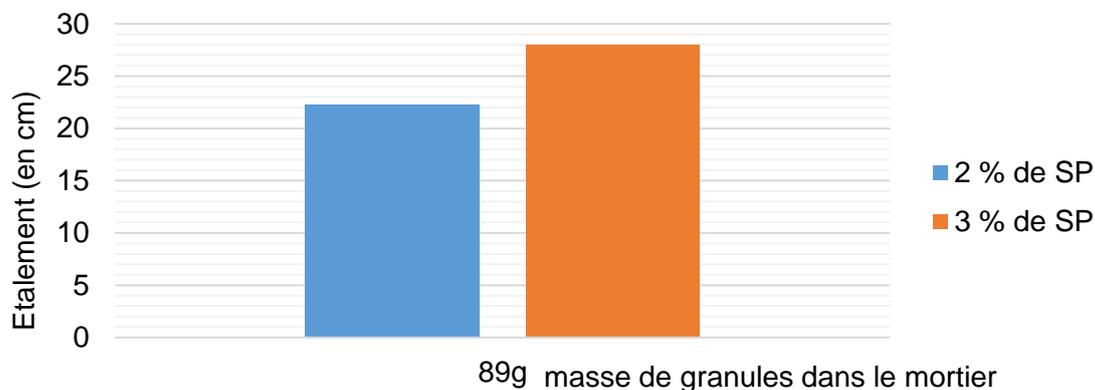


Figure A3.20 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers à  $E/C=0,5$  en fonction de la masse de granules insérées dans la classe granulaire  $0,315 \text{ mm} < d < 0,630 \text{ mm}$  du sable et du pourcentage de super-plastifiant ; le sable est utilisé avec sa distribution granulométrique complète, excepté pour les granules.

Lorsqu'on substitue la classe granulaire  $0,630 \text{ mm} < d < 1,25 \text{ mm}$ , la Figure A3.21 ci-dessous montre que, contrairement au cas précédent, la quantité de super-plastifiant influe peu sur l'ouvrabilité des mortiers. Comme avec la classe granulaire précédente, on obtient un étalement correct jusqu'à 89 g de granules insérés, soit 4 % de granules insérées par rapport à la masse totale.

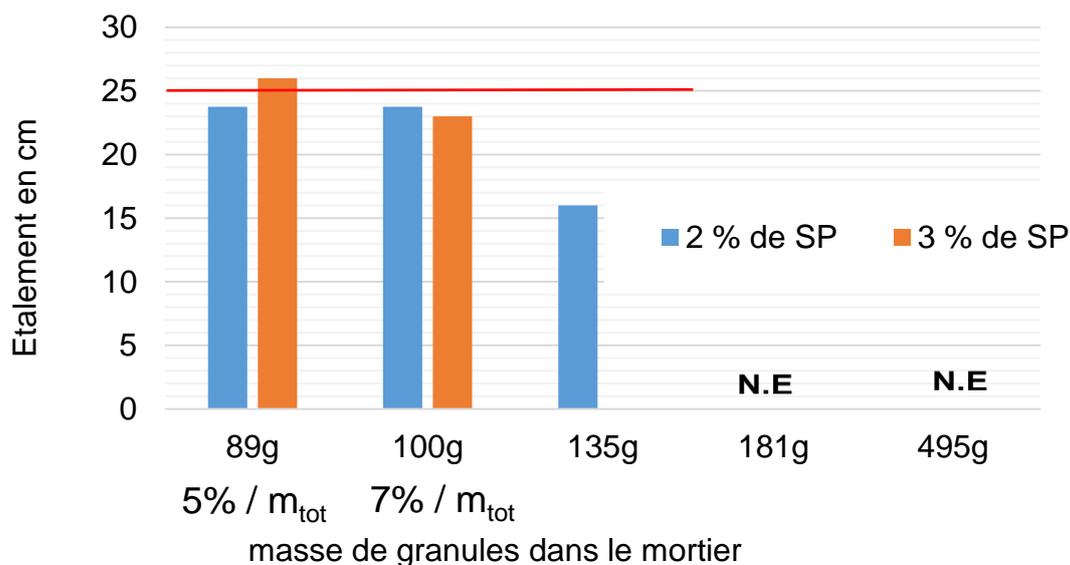
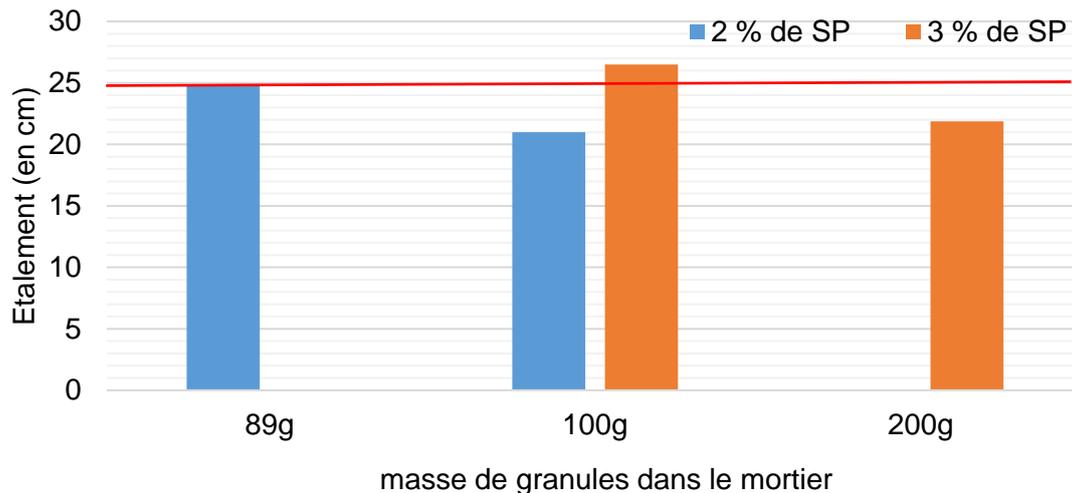


Figure A3.21 : Résultats d'étalements au mini-cône d'Abrams pour des mortiers à  $E/C=0,5$  en fonction de la masse de granules insérées dans la classe granulaire  $0,630 \text{ mm} < d < 1,25 \text{ mm}$  du

*mortier et du pourcentage de super-plastifiant (=SP). (N.E = non étalable) ; le sable est utilisé avec sa distribution granulométrique complète, excepté pour les granules*

Lorsqu'on substitue la classe granulaire  $1,25 \text{ mm} < d < 2,5 \text{ mm}$ , la Figure A3.22 ci-dessous montre que la quantité de super-plastifiant influe beaucoup sur l'ouvrabilité des mortiers contenant 100 g de granules. Avec un dosage à 3 % de SP (qui génère un surnageant jaunâtre en surface), on obtient un étalement correct jusqu'à 100 g de granules insérés, soit 4,5 % de granules par rapport à la masse totale. Sinon, avec 2 % SP, on arrive à incorporer jusqu'à 4 % de granules.



*Figure A3.22 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers à E/C=0,5 en fonction de la masse de granules insérées dans la classe granulaire  $1,25 \text{ mm} < d < 2,5 \text{ mm}$  du mortier et du pourcentage de super-plastifiant (=SP) ; le sable est utilisé avec sa distribution granulométrique complète, excepté pour les granules*

Nous avons enfin testé une substitution partielle de plusieurs classes granulaires du squelette granulaire complet par des granules de  $\text{MnO}_2$ . On substitue 20 grammes de chaque classe granulaire par des granules à base de  $\text{MnO}_2$ , ensuite 40 grammes de chaque classe puis pour finir une partie des deux classes prépondérantes. Les résultats présentés à la Figure A3.23 montrent que comme avec une seule classe granulaire, si on garde E/C=0.5, on arrive à conserver un étalement de 22 cm pour 100 g de granules, composées de 20 g de granules de chaque classe granulaire. Pour les autres mortiers réalisés, la valeur de la classe granulaire influe l'étalement, mais pas assez pour atteindre les 25 cm requis.

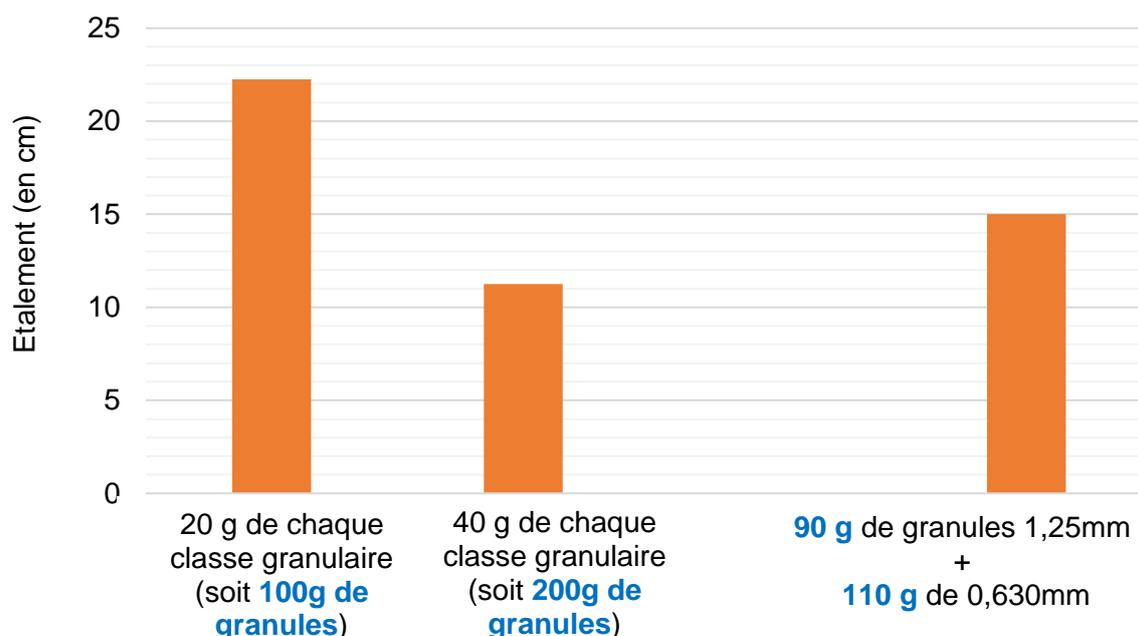


Figure A3.23 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers à  $E/C=0,5$  en fonction de la masse de granules insérées dans le squelette granulaire ; le sable est utilisé avec sa distribution granulométrique complète, excepté pour les granules

En conclusion à cette partie, pour respecter l'étalement requis de 25cm (mesuré au mini-cône d'Abrams) et incorporer 10 % de  $MnO_2$  (ou de getter), on ne pourra pas utiliser seulement des granules : on devra effectuer une incorporation sous forme de poudre, ou sous forme de poudre et de granules combinées.

### A3.2.7. Formulation des mortiers de référence au CEM I et CEM V

Le mortier de référence CEM I utilise un rapport massique eau sur ciment  $E/C = 0.5$ , un rapport massique sable sur ciment  $S/C=3$ , 2 % de super-plastifiant (Master Glénium 27, BASF), et un sable siliceux (Leucate, France) dont le squelette granulaire est composé de cinq classes granulaires. Les 5 classes granulaires (grains de sable compris entre deux tamis de tailles successives) sont :

- la classe 1,25/2,5 mm correspondant aux grains compris entre 1,25 et 2,5 mm,
- la classe 0,630/1,25 mm,
- la classe 0,315/0,630 mm,
- la classe 0,160/0,315 mm
- et la classe  $<0,160$  mm correspond aux grains sur le tamis 0,080 mm et dans le fond de tamis

Le mortier de référence CEM V utilise un  $E/C = 0,5$ ,  $S/C=3$ , 2 % de super-plastifiant (Master Glénium 27, BASF), et le même sable siliceux, avec le même squelette granulaire, que le mortier de référence CEM I. La Figure A3.24 ci-dessous résume les compositions de ces mortiers en % massique de la masse totale mise en œuvre.

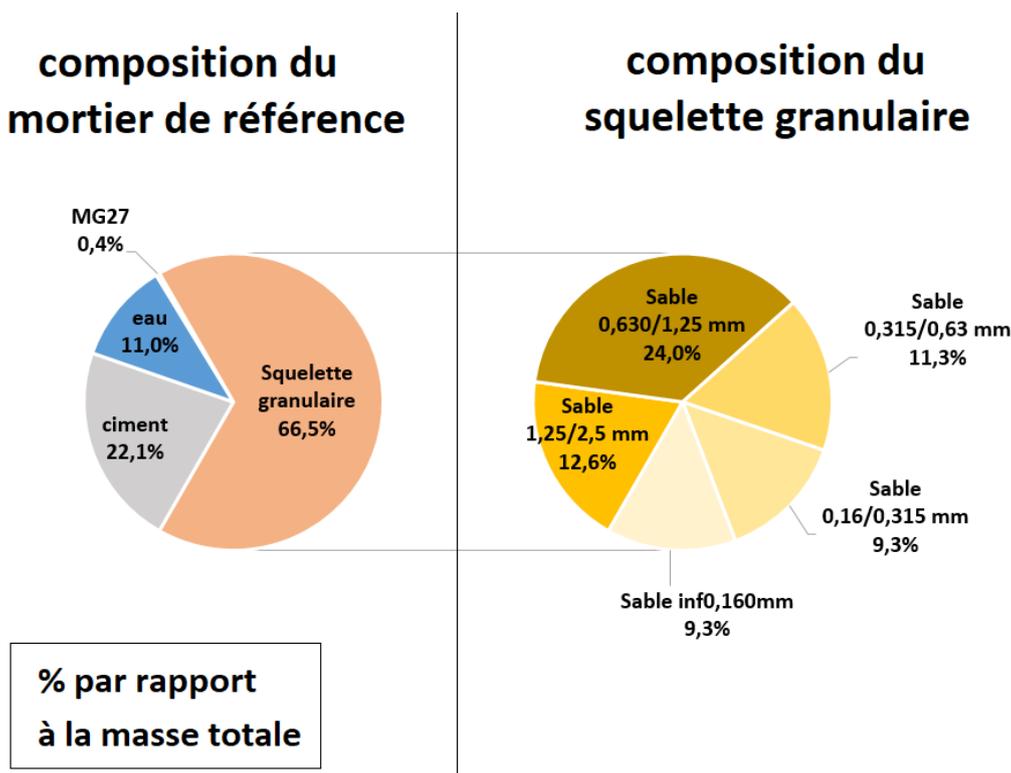


Figure A3.24 : Graphique représentant la composition des mortiers de références en % par rapport à la masse totale du mortier.

L'étalement du mortier référence CEM I est de 19,25+/- 0,25cm, ce qui est légèrement inférieur à la valeur de 20 cm fixée par le cahier des charges. La variation du squelette granulaire et du rapport eau sur ciment vont permettre d'atteindre une meilleure ouvrabilité avec ce ciment. Pour le mortier de référence au CEM V, l'étalement est de 22,25 +/- 0,5 cm. Comme dans l'étude préliminaire, l'utilisation du ciment CEM V apporte une meilleure ouvrabilité que le CEM I.

Pour tester l'homogénéité des mortiers, la méthode consiste à observer visuellement l'évolution de l'eau exsudée à la surface de l'éprouvette au cours du temps. Si au bout de 24 heures il n'y a plus d'eau exsudée, on conclut qu'il n'y a pas de ressuage significatif. La Figure A3.25 montre que les mortiers de référence ne présentent aucun ressuage.



Figure A3.25 : A gauche, éprouvette graduée contenant le mortier référence CEM I à 24 heures de maturation. A droite, éprouvette graduée contenant le mortier référence CEM V à 24 heures de maturation

L'ampleur de la ségrégation de ces matériaux est présentée et commentée dans le texte principal.

Les Figures A.3.26 à A3.29 montrent les variations dimensionnelles et pondérales de 3 éprouvettes de chaque mortier de référence. Les éprouvettes ont été conservées en sac étanche tout au long de la campagne expérimentale. Elles présentent un faible retrait typique pour les ciments Portland, de l'ordre de 350 micromètres/m à 300 jours pour la référence CEM I et 200  $\mu\text{m}/\text{m}$  à 300 jours pour la référence CEM V.

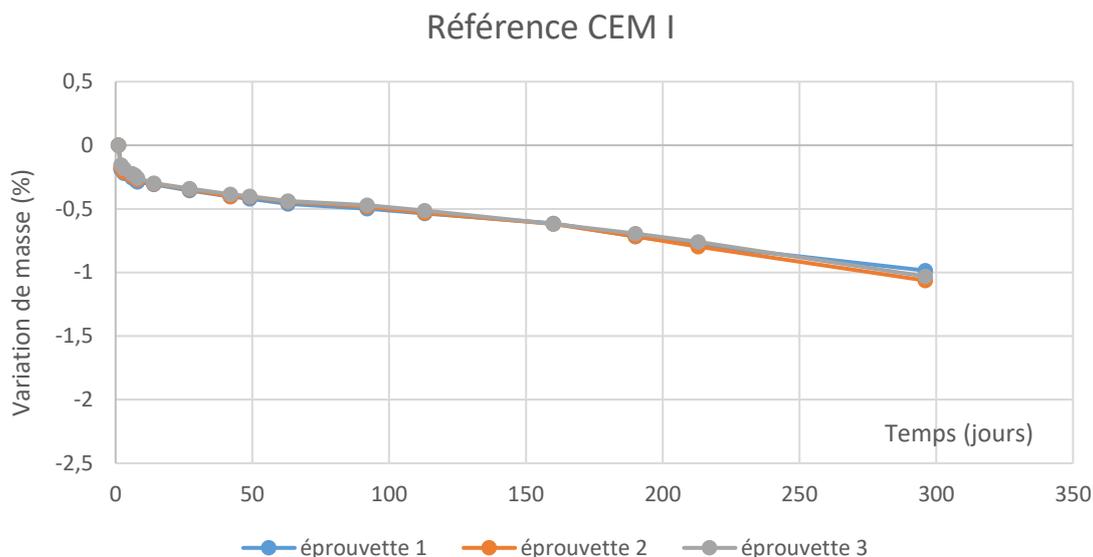


Figure A3.26 : Variations de masse d'éprouvettes de retrait en cure endogène pour la référence CEM I au cours du temps

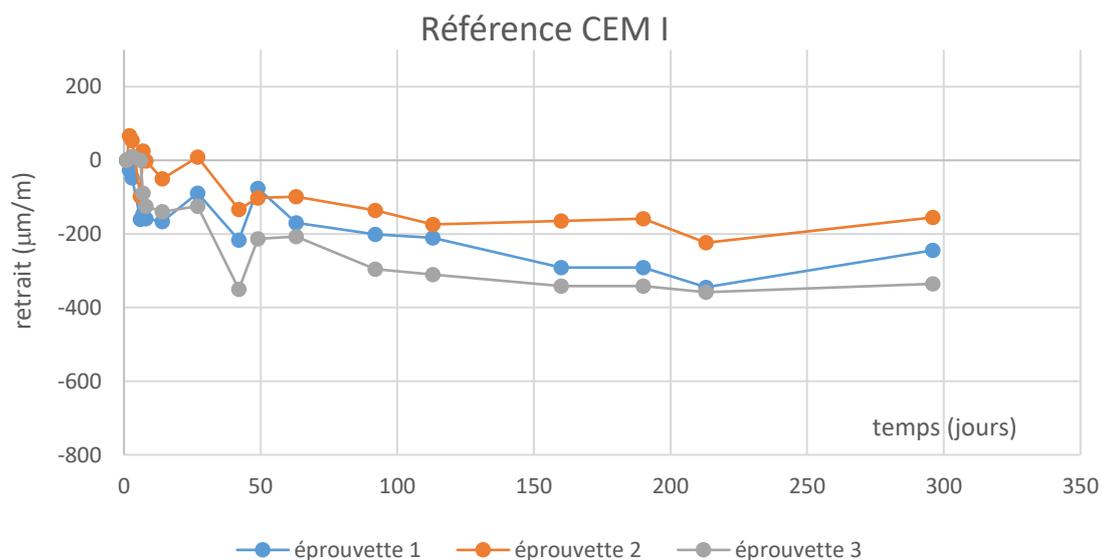


Figure A3.27 : Variations dimensionnelles d'éprouvettes de retrait en cure endogène pour la référence CEM I au cours du temps

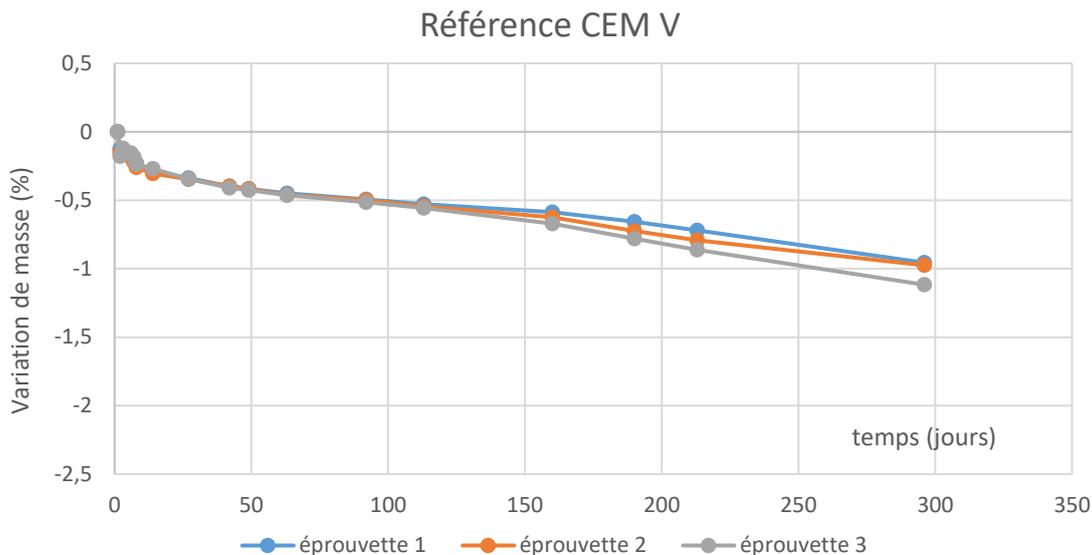


Figure A3.28 : Variations de masse d'éprouvettes de retrait en cure endogène pour la référence CEM V au cours du temps

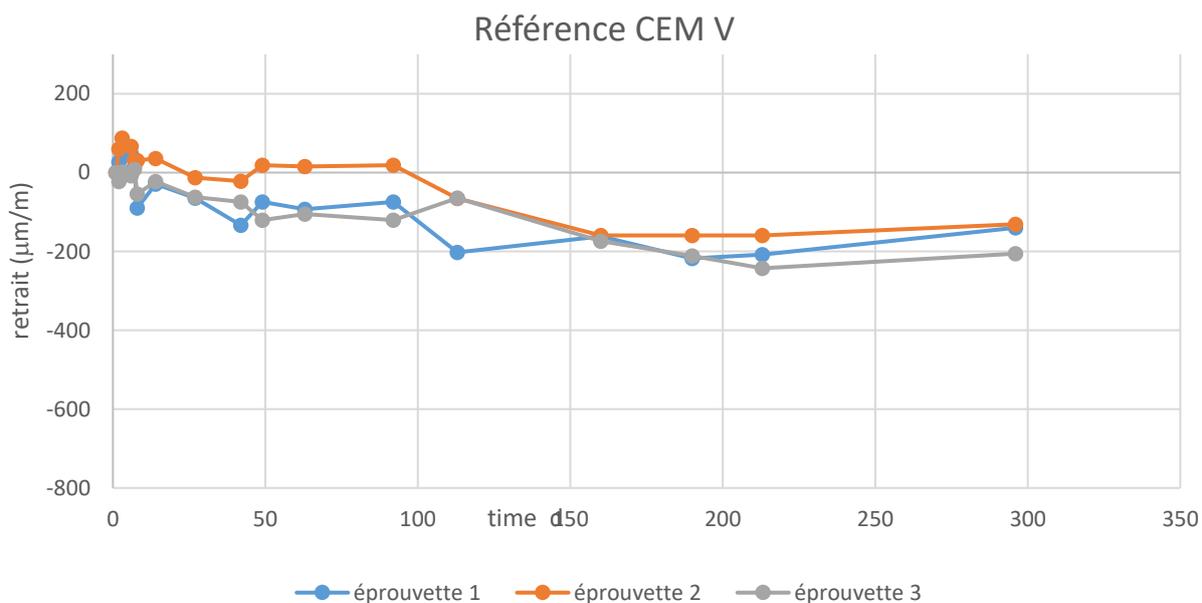


Figure A3.29 : Variations dimensionnelles d'éprouvettes de retrait en cure endogène pour la référence CEM V au cours du temps

### A3.2.8. Mortiers binaires CEM I et CEM V

La Figure A3.30 ci-dessous représente l'étalement au mini-cône ASTM des mortiers binaires CEM I et CEM V après l'étape de gâchage. L'étalement du mortier est supérieur à 20 cm dans les deux cas, avec une valeur de 22,0 cm pour le mortier au CEM I et 25,3 cm pour le mortier CEM V. Une seule gâchée a été faite dans les deux cas. L'exigence du cahier des charges concernant la rhéologie du mortier à l'état frais est donc respectée. On remarque à nouveau l'importance de la nature du ciment sur l'ouvrabilité du mortier.

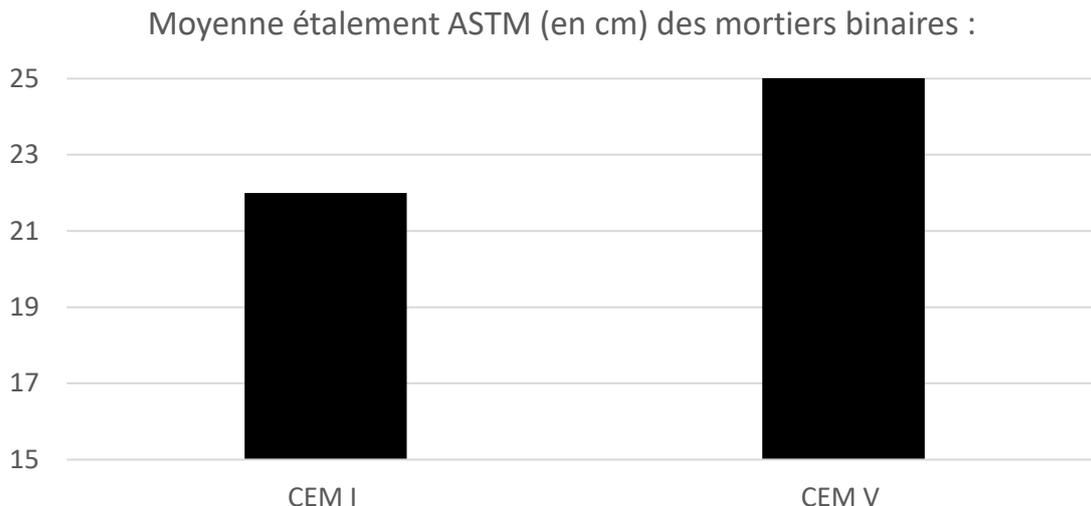


Figure A3.30 : Diamètre d'étalement ASTM (en cm) pour les mortiers binaires en fonction de la nature du ciment (CEM I ou CEM V).

Pour le ressuage, les mesures ont été faites seulement sur le mortier binaire au ciment CEM I. On suppose que des résultats identiques seraient obtenus avec le ciment CEM V, qui a un squelette granulaire identique. Aucun ressuage n'est présent à 24h (voir Figure A3.31).



Figure A3.31 : Eprouvette graduée contenant le mortier binaire CEM I à 24 heures de maturation.



Figure A3.32 : Eprouvette de mortier binaire CEM I découpée dans le sens de la longueur.

La Figure A3.32 montre que les grains de sable sont répartis de manière homogène dans le mortier binaire. L'absence de grains de sable à la surface de l'éprouvette est encore remarquée, mais elle a lieu sur 0,2 à 0,3 cm d'épaisseur seulement dans ce cas. La modification

du squelette granulaire semble limiter ce phénomène par rapport aux mortiers au squelette complet.

Pour le mortier binaire au CEM I, les variations de masse et dimensionnelles sont données respectivement aux Figures A3.33 et A3.34. Alors que la perte de masse est similaire

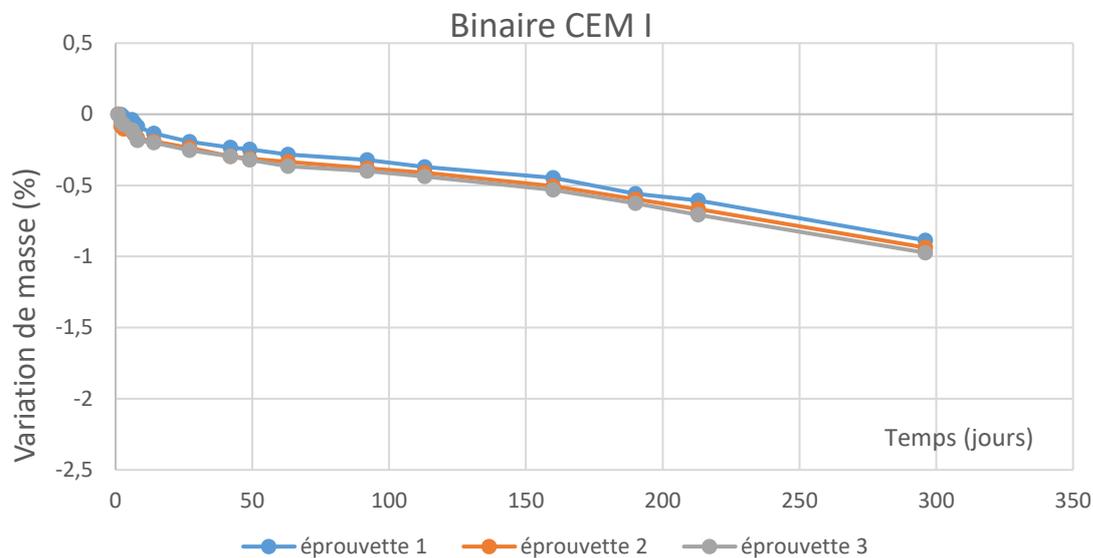


Figure A3.33 : Variations de masse pour le binaire CEM I au cours du temps

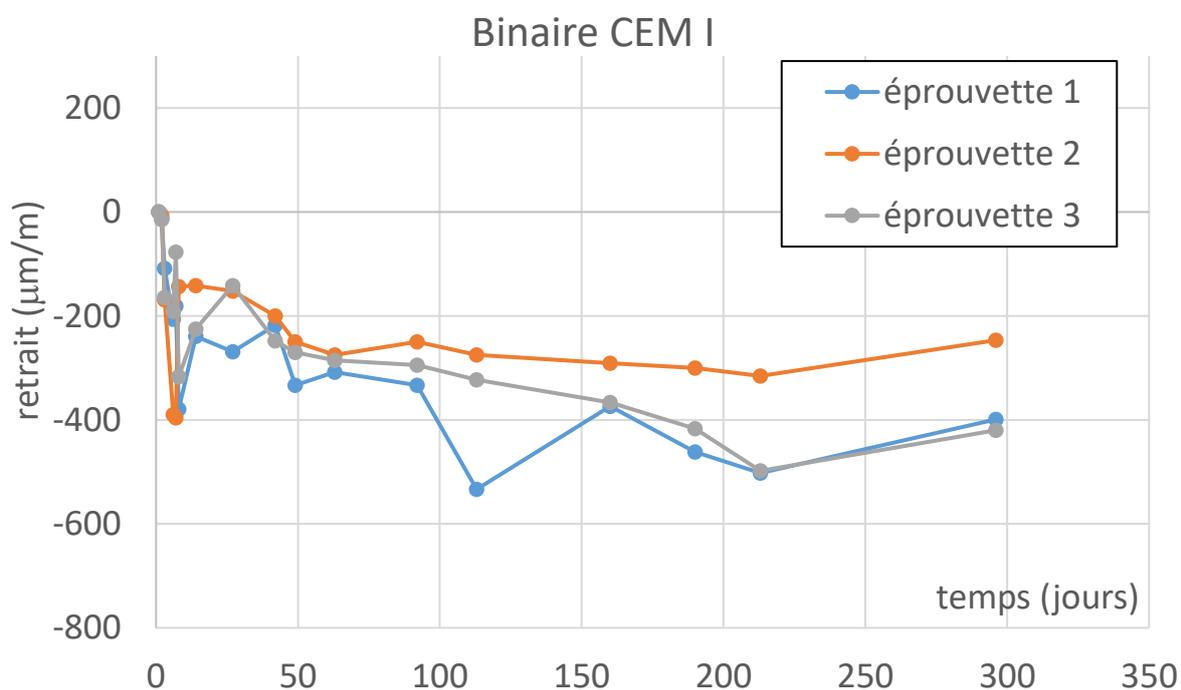


Figure A3.34 : Variations dimensionnelles d'éprouvettes de retrait en cure endogène pour le binaire CEM I au cours du temps

### A3.2.9. Mortiers ternaires CEM I et CEM V

La Figure A3.35 montre un exemple d'étalement pour le mortier ternaire à  $E/C=0.54$ , fait avec du ciment CEM I, et le même type de mortier fait avec du CEM V (à droite). Pour les deux types de ciment, plusieurs mortiers similaires ont été fabriqués, avec des  $E/C$  variables, afin de minimiser le  $E/C$  tout en respectant un étalement minimal de 20 cm (cône ASTM), voir le texte principal du manuscrit.

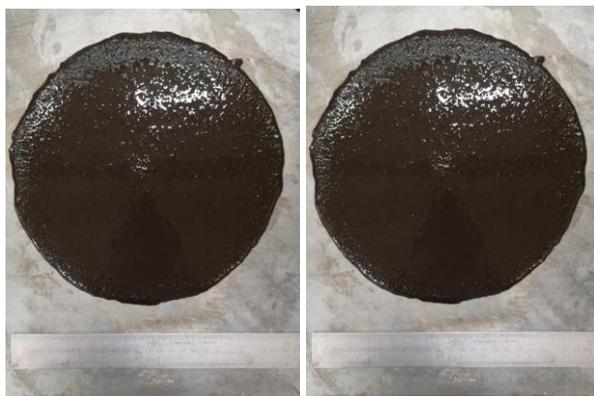


Figure A3.35 : Etalement au cône ASTM du mortier (à gauche) : CEM I ( $E/C=0.54$ ) contenant 10% de poudre de  $MnO_2$  par rapport à la masse totale (à droite) : ternaire CEM V ( $E/C=0.50$ ) contenant 10% de poudre de  $MnO_2$  par rapport à la masse totale.

Suite aux sélections opérées sur la base de l'ouvrabilité, des mesures de ressuage à 24h ont été faites sur le mortier ternaire au ciment CEM I à  $E/C=0,54$  et sur les mortiers ternaires au CEM V à  $E/C=0,48$  et  $0,50$ , voir Figures A3.36 et A3.37. Aucun ressuage n'est observé après 24 heures.



Figure A3.36 : éprouvette graduée contenant le mortier ternaire CEM I,  $E/C=0,54$  à 24 heures de maturation



Figure A3.37 : Eprouvettes graduées, à 24 heures de maturation, contenant, à gauche, le mortier ternaire CEM V,  $E/C=0,48$  et à droite, le mortier ternaire CEM V,  $E/C=0,50$

Pour la ségrégation (Figure A3.38), on constate que pour tous les mortiers ternaires, les grains de sable sont répartis de manière homogène dans le volume. L'absence de grains de sable à la surface de l'éprouvette est encore remarquée mais elle ne représente qu'une épaisseur de 0,2 à 0,3 cm d'épaisseur, comme pour le mortier binaire.

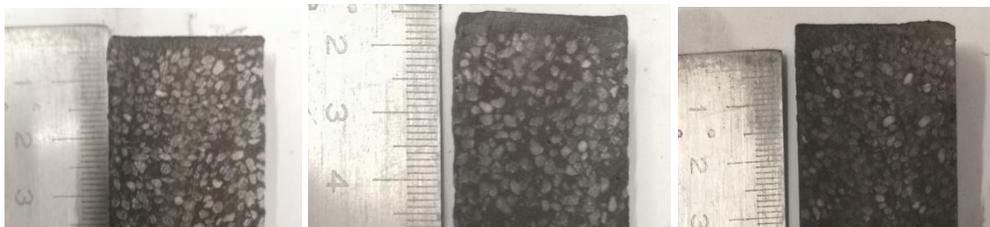


Figure A3.38 : Epreuves de mortier ternaire découpée dans le sens de la longueur, avec à gauche : ciment CEM I, avec un  $E/C=0,54$  ; au milieu : ciment CEM V,  $E/C=0,48$  ; à droite : ciment CEM V,  $E/C=0,50$

Les performances mécaniques sont également toutes supérieures à 20 MPa à 7 jours, quel que soit le  $E/C$  testé, et pour les deux ciments CEM I et CEM V (voir Figure A3.39).

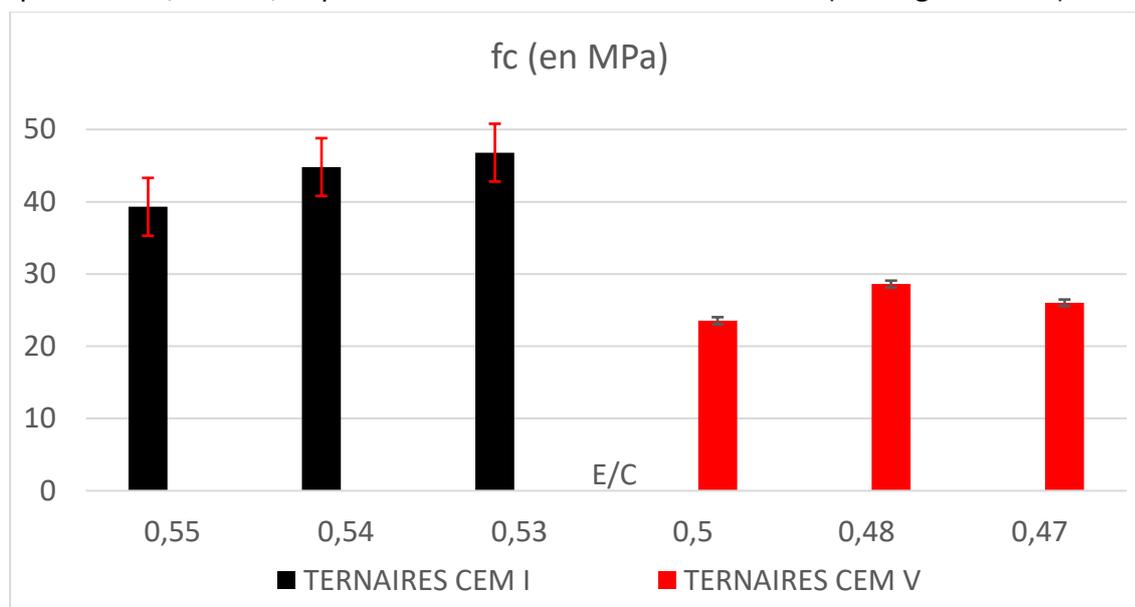


Figure A3.39 : Résultats de résistances en compression (en MPa) des mortiers ternaires au CEM I et des mortiers ternaires au CEM V à 7 jours de maturation en fonction du rapport  $E/C$

Les courbes expérimentales de perte de masse et de retrait en conditions endogènes sont décrites dans les Figures A3.40 à A3.45 pour les trois mortiers ternaires retenus. La perte de masse maximale et le retrait maximal (en valeur absolue) sont donnés dans les Tableaux 3 et 4 du Chapitre 3.

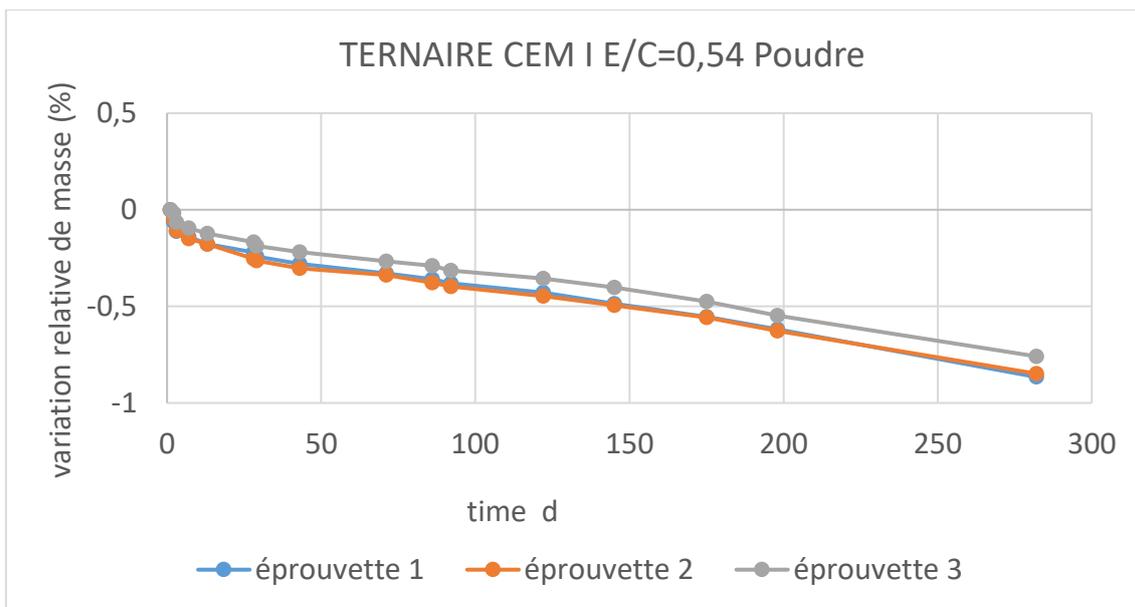


Figure A3.40 : Variations de masse pour le mortier ternaire au ciment CEM I, E/C=0,54

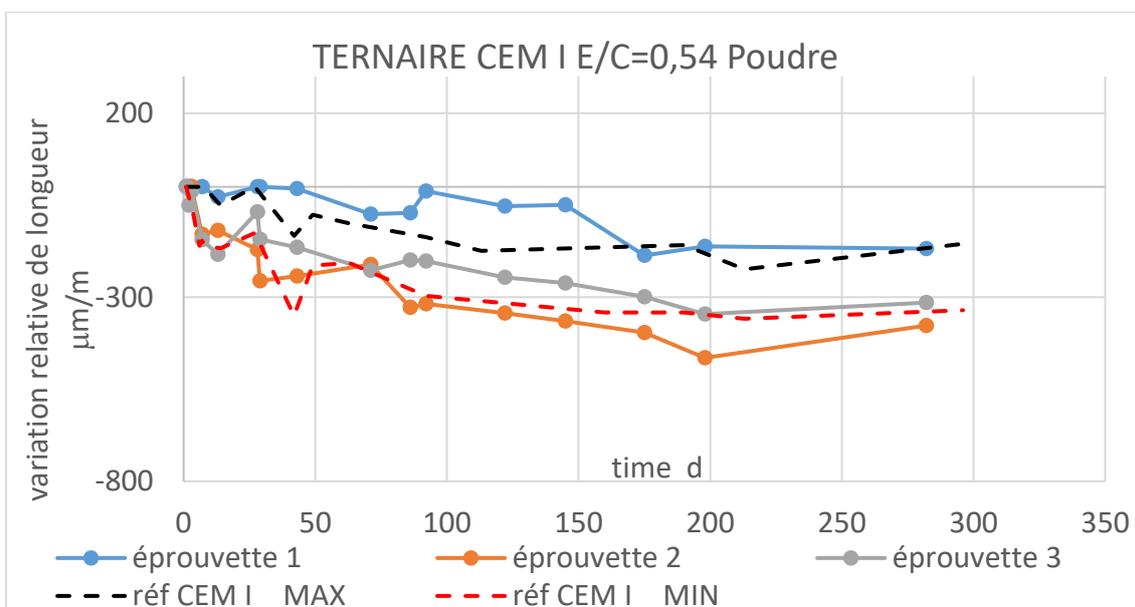


Figure A3.41 : Variations dimensionnelles pour le mortier ternaire au ciment CEM I, E/C=0,54

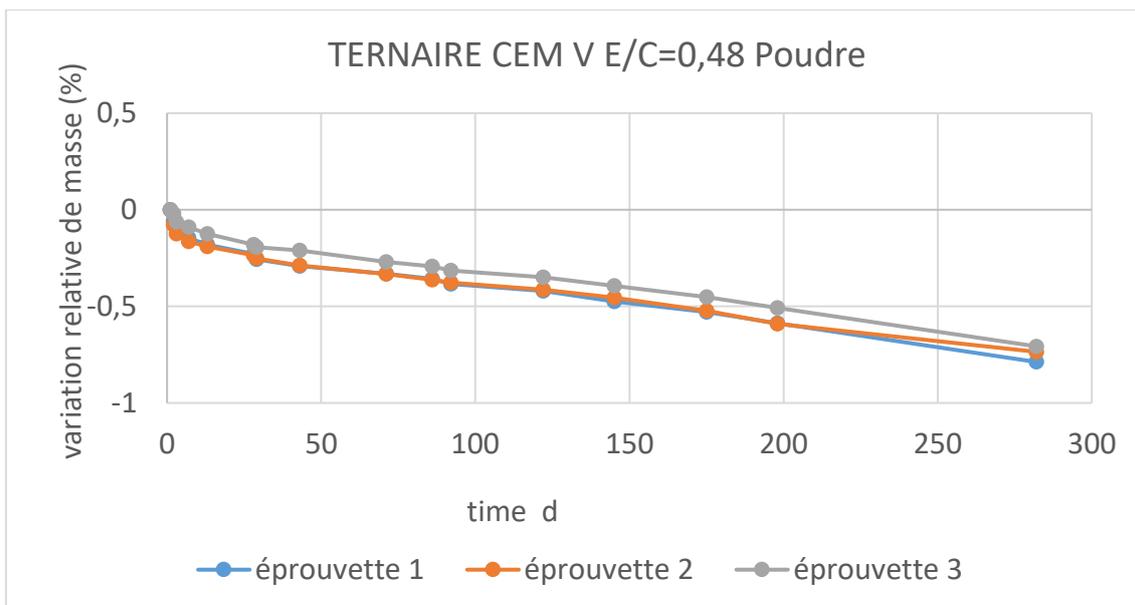


Figure A3.42 : Variations de masse pour le mortier ternaire au ciment CEM V, E/C=0,48

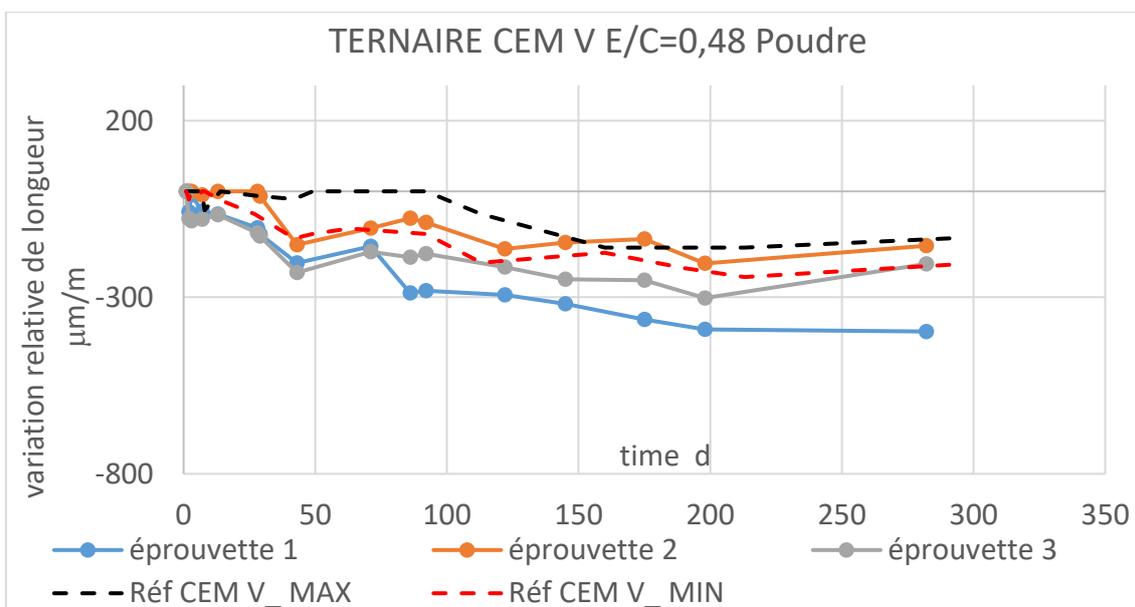


Figure A3.43 : Variations dimensionnelles pour le mortier ternaire au ciment CEM V, E/C=0,48

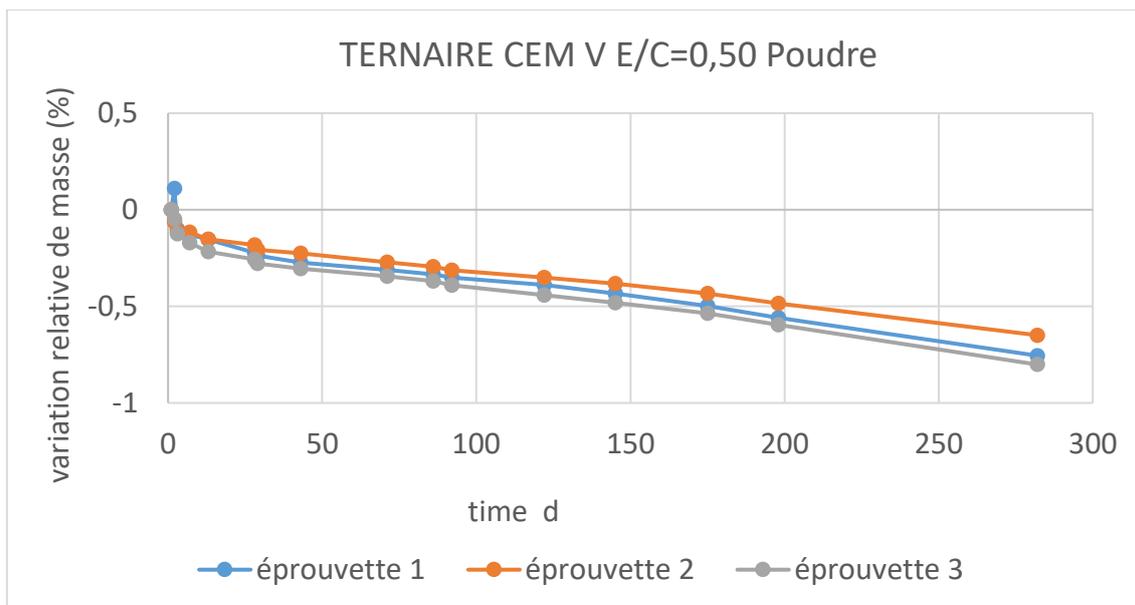


Figure A3.44 : Variations de masse pour le mortier ternaire au ciment CEM V, E/C=0,50

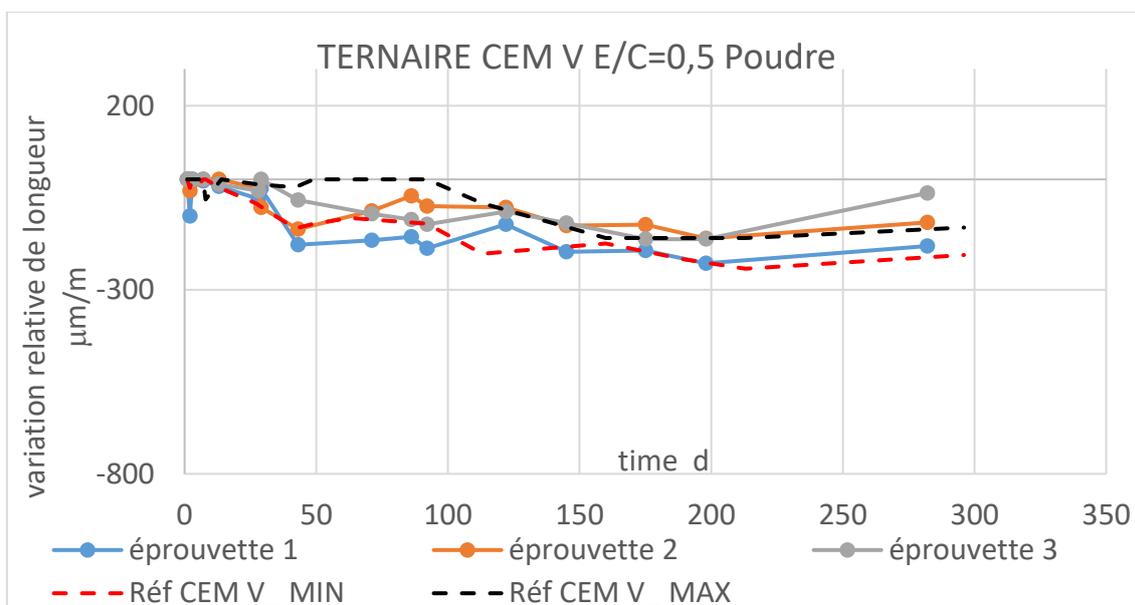


Figure A3.45 : Variations dimensionnelles pour le mortier ternaire au ciment CEM V, E/C=0,50

### A3.2.10. Mortier quaternaire au CEM V

La Figure A3.46 ci-dessus montre un exemple d'étalement pour le mortier quaternaire n. 2 (à 3,4 % de granules). Son homogénéité à l'état frais est clairement visible. En complément, les mesures de ressasse et de ségrégation ont été faites sur ce même mortier quaternaire au ciment CEM V à E/C=0,48 avec 3,4 % de granules par rapport à la masse totale, voir Figure A3.47. On constate qu'aucun ressasse significatif n'est observé après 24 heures, et que les grains de sable sont répartis de manière homogène dans ce mortier.

L'absence de grains de sable à la surface de l'éprouvette est de nouveau remarquée, mais elle a lieu sur une épaisseur de l'ordre de 0,5 cm seulement. Ce phénomène semble légèrement

plus important que pour les mortiers ternaires mais il reste moins important que pour les mortiers de référence.



Figure A3.46 : Etalement au cône ASTM d'un mortier quaternaire CEM V ( $E/C=0,48$ ) contenant 10% de  $MnO_2$  par rapport à la masse totale sous forme de poudre et granules.

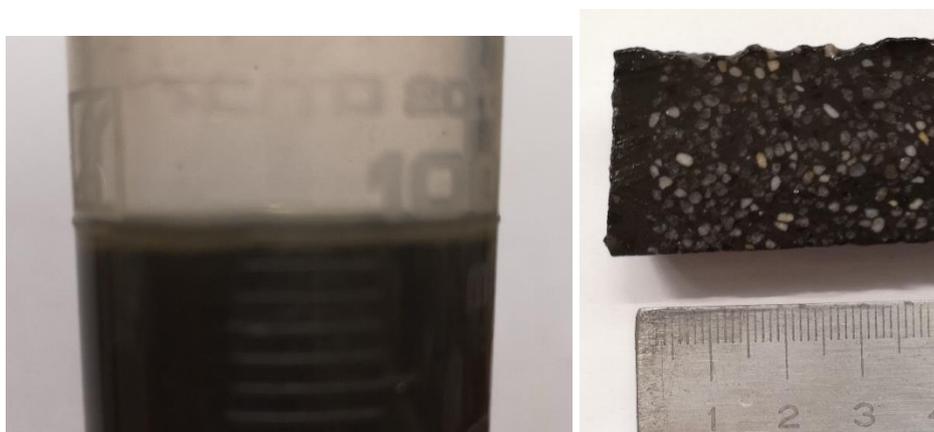


Figure A3.47 : Eprouvette graduée contenant le mortier quaternaire CEM V,  $E/C=0,48$  (à gauche) : surface avec une légère pellicule d'eau à 24 heures de maturation, et (à droite) après découpage pour observation de la ségrégation éventuelle

La Figure A3.48 donne les performances mécaniques à 7 jours des formulations 1 et 2 des mortiers quaternaires, et les deux sont supérieures à 20 MPa.

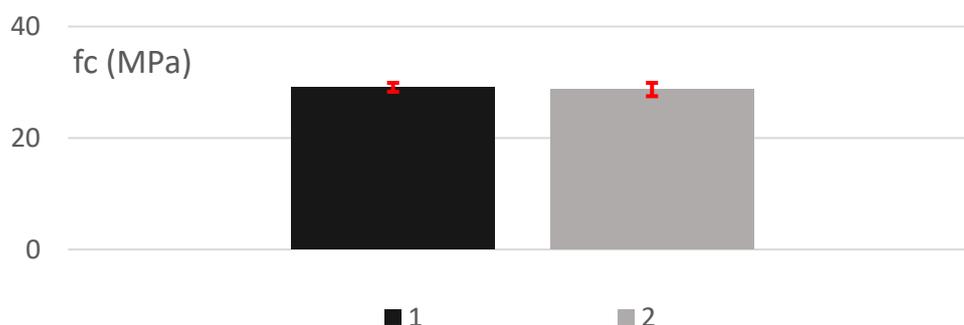


Figure A3.48 : Résultats de résistances en compression (en MPa) des mortiers quaternaires au CEM V à 7 jours de maturation. Le numéro en abscisse correspond au pourcentage de granules mises en œuvre : n.1 pour 1,7 % et n.2 pour 3,4 %

Les mesures de perte de masse et de retrait pendant 300 jours sont présentées sur les Figures A3.49 et A3.50. On note que le retrait est comparable au mortier de référence.

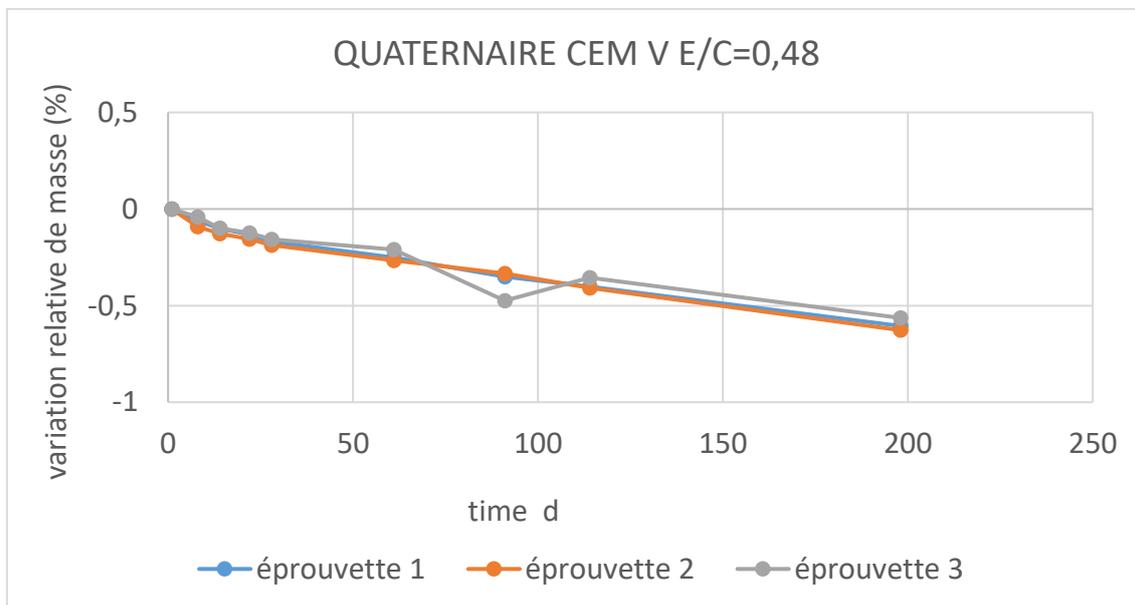


Figure A3.49 : Variations de masse pour le quaternaire au ciment CEM V, E/C=0,48, au cours du temps

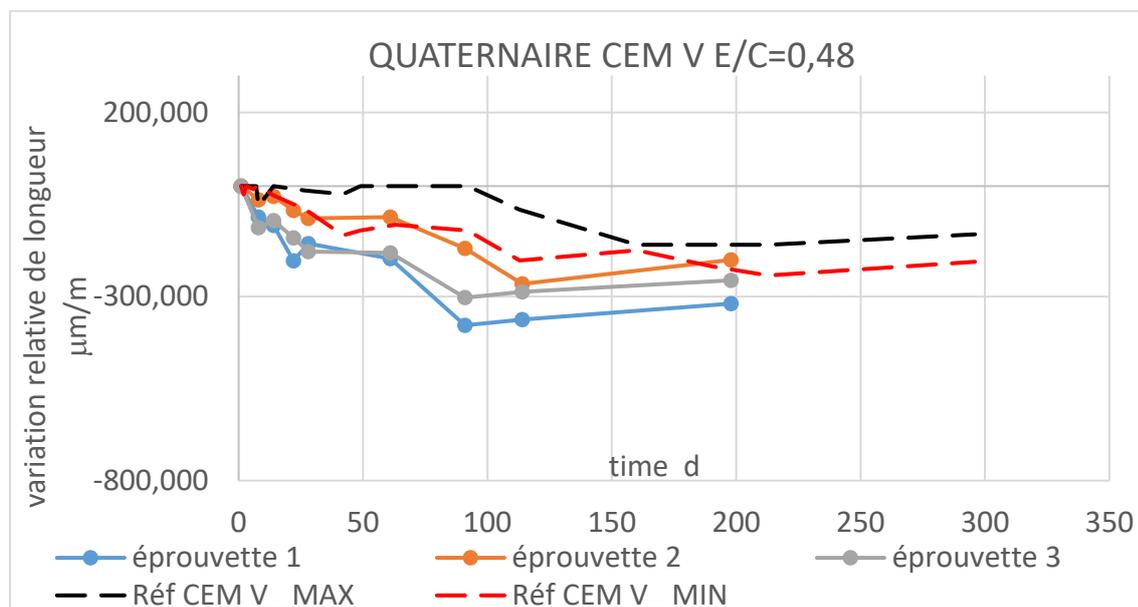


Figure A3.50 : Variations dimensionnelles pour le mortier quaternaire au ciment CEM V, E/C=0,48, au cours du temps

## Annexe 4

## A4.1 : Méthode d'analyse par Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse qui est fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, essentiellement quand celle-ci est cristalline. On utilise un diffractomètre de poudre avec montage en réflexion de Bragg-Brentano (Figure IV-A4-1). L'avantage de cette méthode est la haute résolution des résultats malgré un temps d'acquisition important. Une poudre idéale pour la diffraction doit être constituée d'un grand nombre de petits cristallites désorientés entre eux.

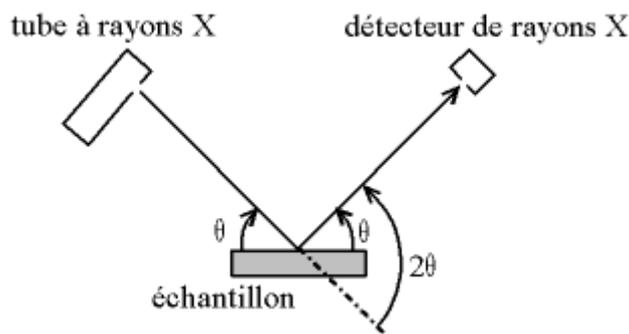


Figure A4-1 : Configuration Bragg-Brentano pour la diffraction de rayons X

En pratique, des précautions sont nécessaires pour la préparation des porte-échantillons. C'est un paramètre essentiel pour obtenir des résultats de bonne qualité et reproductibles d'une analyse à une autre. La mesure de la position des pics de diffraction est la première étape de toute étude sur poudre, que ce soit pour une identification de phase (qualitative) ou une détermination des paramètres de mailles. Différents facteurs influencent la position de ces raies (en configuration Bragg-Brentano), en particulier la bonne planéité de la surface de l'échantillon, et le bon remplissage (à ras bord) du porte-échantillon. Ainsi, si la surface n'est pas totalement plane, un décalage de la position des raies peut être constaté. De même, on peut constater un décalage de la position des raies en cas de déplacement de l'échantillon par rapport au cercle de focalisation. Pour un diffractomètre fonctionnant à longueur d'onde  $\lambda$  constante, c'est-à-dire à partir d'une source de rayons X de longueur d'ondes fixée (ce qui est notre cas), les positions des raies ou pics  $d_{hkl}$  sont obtenues à partir de la liste des angles caractéristiques de diffraction  $\theta$  relevés sur le diagramme par la loi de Bragg [Gravereau 2012]:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

où  $n$  est l'ordre d'interférence (nombre entier),  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire et  $\theta$  est l'angle de Bragg. Dans cette thèse, nous avons essentiellement effectué des analyses qualitatives des phases cristallines présentes, à partir d'une source au Cu (raie  $K \alpha$ ). L'interprétation est réalisée à l'aide du logiciel EVA (Bruker).

#### A4.2 : Protocoles d'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  ont été enregistrés à une fréquence de résonance de Larmor de 79,5 MHz sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz (9,4 T). La rotation à l'angle magique a été effectuée avec une vitesse de 5 kHz et un rotor en zircone de diamètre 7 mm. Le signal a été enregistré suite à une impulsion radiofréquence de 6  $\mu\text{s}$  (angle d'impulsion de  $\pi/2$ ) et un temps de recyclage optimisé de 20 s (D1). Le nombre d'acquisitions effectuées est compris entre 128 et 1400 selon l'échantillon. Les déplacements ont été référencés (étalonnés) avec le tétraméthylsilane (TMS).

Les spectres RMN du  $^{27}\text{Al}$  ont été enregistrés à une fréquence de Larmor de 208.5 MHz sur un spectromètre Bruker Avance II 800 MHz (18,8 T). La rotation à l'angle magique a été effectuée avec une vitesse de 22 kHz et avec un rotor en zircone de diamètre 3,2 mm. Le signal a été enregistré suite à une impulsion radiofréquence de 0,55  $\mu\text{s}$  ( angle d'impulsion  $\pi/10$ ) et un temps de recyclage optimisé de 1 s (D1). Le nombre d'acquisitions effectuées pour chaque spectre est de 2048, les déplacements chimiques ont été référencés (étalonnés) avec une solution  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

#### A4.3 : Caractérisation chimique des poudres

Tableau A4-1 : Analyses chimiques par Fluorescence X des ciments, du piègeur (A3i) et de  $\text{MnO}_2$

Oxyde \ % massique	CEMI	CEMV	$\text{MnO}_2$	Piégeur
CaO	63,88	48,24		
$\text{SiO}_2$	17,26	25,59		
$\text{SO}_3$	5,14	5,75		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,72	8,77		
$\text{Na}_2\text{O}$	3,00	0		
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,79	3,13		
MgO	1,90	5,20		
$\text{K}_2\text{O}$	1,61	2,29		
$\text{MnO}_2$	0	0	98,9	85,01
$\text{Ag}_2\text{O}$	0	0	0	14,97
Autres	0,7	1,03	1,1 (S, Ba, Sr)	0,02

**Quantification des oxydes par par Fluorescence X.** La composition chimique des oxydes présents dans les poudres est donnée dans le Tableau IV-A4-1. Comme attendu, les ciments sont des silicates de calcium anhydres, incorporant des aluminates, des oxydes de fer et de magnésium, de l'oxyde de sodium et/ou potassium (alcalins), et de l'oxyde de soufre (lié à la présence de gypse, voir Annexe 2). Le  $\text{MnO}_2$  est pur à 98,9% en masse, et le piègeur présente

des proportions de  $\text{MnO}_2$  et d' $\text{Ag}_2\text{O}$  proches des valeurs théoriques (87%/13% en masse), à 2% près.

**Diffraction de rayons X du  $\text{MnO}_2$  et du piègeur.** La variété de  $\text{MnO}_2$  utilisé pour fabriquer le piègeur est la nsutite, appelée également  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Elle correspond à une variété allotropique de  $\text{MnO}_2$  présentant les meilleures propriétés de piégeage. La faible cristallinité de la nsutite rend compliquée sa caractérisation par DRX dans les échantillons puisqu'il existe très peu de raies caractéristiques. Concernant le piègeur, l'analyse du diffractogramme (cf Figure IV-A4-2) montre la présence systématique de  $\text{MnO}_2$  et d' $\text{Ag}_2\text{O}$ . Cette dernière phase est représentée par un pic caractéristique à  $2\theta = 33^\circ$ .

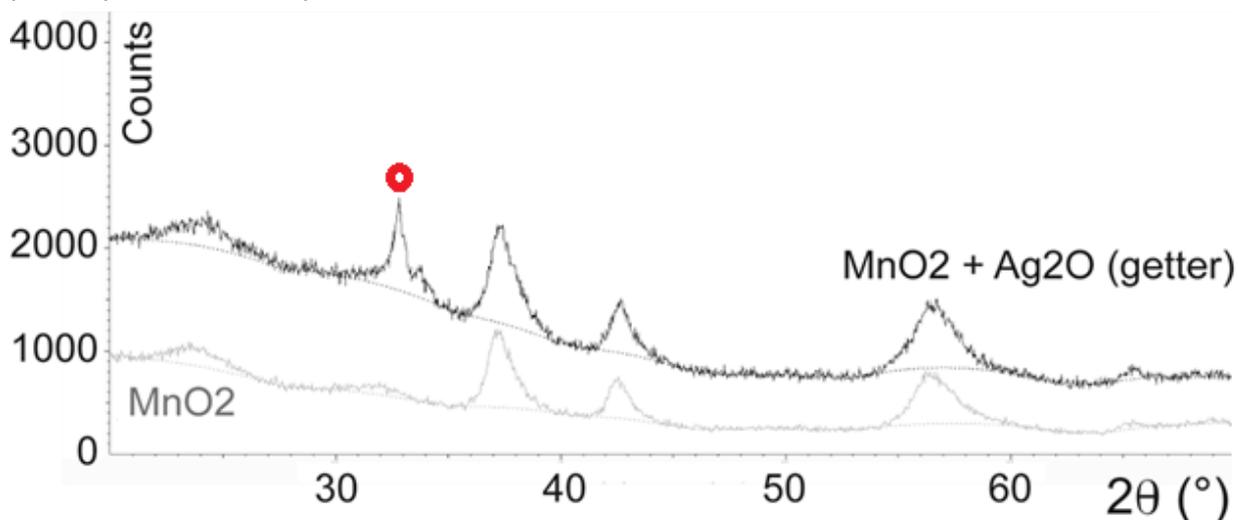


Figure A4-2 : Diffractogrammes de la poudre de  $\text{MnO}_2$  et du piègeur

#### Diffraction des rayons X (DRX) des phases présentes au sein des ciments anhydres et analyse Rietveld

L'identification et la quantification des phases constitutives des ciments anhydres par analyse Rietveld est donnée dans le Tableau IV-A4-2. On remarque que la proportion des phases amorphes est plus importante dans le ciment CEM V en raison de la présence des laitiers et des cendres volantes. La méthode consiste à introduire un étalon interne ( $\text{TiO}_2$ ) dans le mélange, avec une fraction massique connue. Les diffractogrammes qui ont servi pour la quantification sont reportées en Figure IV-A4-3.

Tableau A4-2 : Abondance des phases (% massique) dans les ciments Portland CEM I et CEM V déterminée par DRX, méthode d'affinement de Rietveld.

	CEM I +/-1%	CEM V +/-1%
C <sub>3</sub> S	62%	43%
C <sub>2</sub> S	9%	6%
C <sub>3</sub> A	5%	2%
gypse	2%	5%
C <sub>4</sub> AF	6%	3%
quartz	-	2%
mullite	-	6%
amorphe	15%	34%

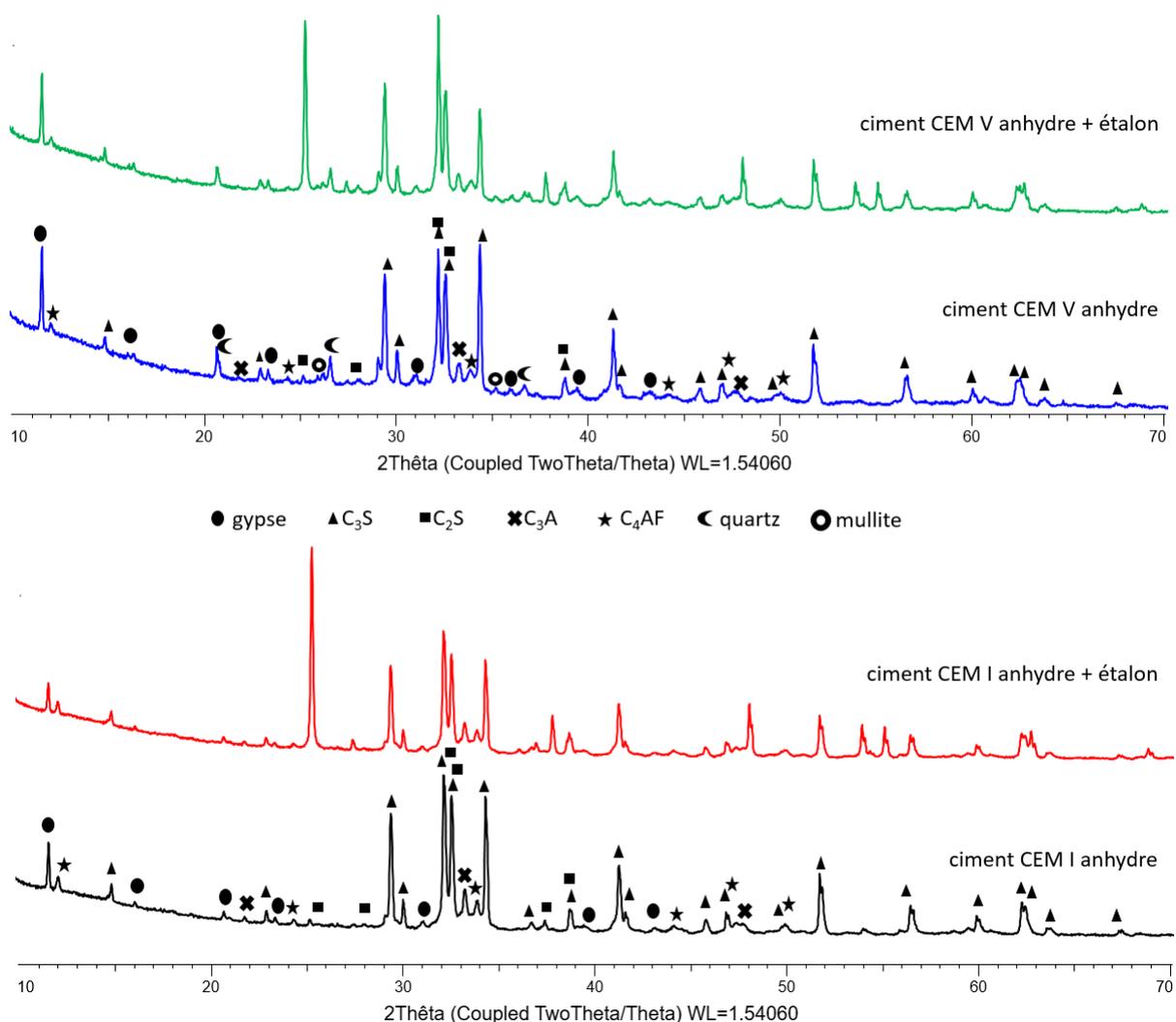


Figure A4-3 : Identification par diffraction des rayons X (DRX) des phases présentes au sein des ciments anhydres CEM I et CEM V, spectre du ciment anhydre et spectre du ciment en présence de l'étalon.

### Analyse morphologique et semi-quantitative par MEB + EDX

Le MEB utilisé (JEOL JSM-7800F LV) est doté d'un détecteur EDX Oxford Instruments, couplé au logiciel Aztec (Oxford Instruments). La micro-analyse EDX permet de déterminer la composition chimique de la matière dans un volume d'interaction situé sous la surface examinée. On obtient alors une cartographie de la surface avec les éléments chimiques présents et on peut aussi quantifier les différents éléments (sauf les plus légers). Pour ce type d'analyse, afin de permettre une approche semi-quantitative, les échantillons sont séchés à 23%HR jusqu'à stabilisation de leur masse, puis imprégnés de résine époxy et polis. La distance de travail est fixée à 10 mm et la tension d'accélération à 15 KV.

L'analyse semi-quantitative par EDX de la poudre de  $MnO_2$  est présentée à la Figure A4-4. Les atomes de S, Cl et Ca sont présents à des proportions atomiques de moins de 0,5%, et seuls les atomes de Mn et O sont présents de façon significative. Sur une moyenne de 20 spectres (dont 10 sont localisés sur la Figure A4-4), on obtient une moyenne de 59%at +/-2 pour l'O et 40%at +/-2 pour le Mn. L'oxygène étant un élément léger pour un détecteur EDX, il est sous-estimé dans cette analyse, puisqu'on attend des proportions de 67%at pour l'O et 33%at pour le Mn. Il est toutefois utile d'en quantifier les proportions, pour comparer à celles obtenues après incorporation dans un ciment Portland, et pour constater l'absence d'éléments étrangers en proportion significative.

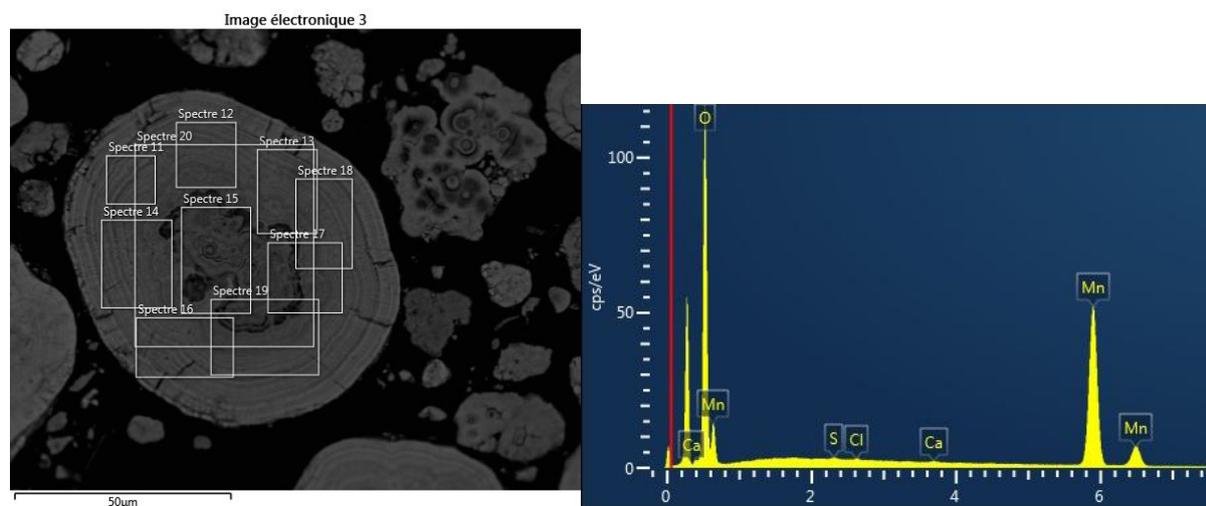


Figure A4-4 : Analyse semi-quantitative EDX de poudre de  $MnO_2$  avec à gauche, la localisation des spectres et à droite, un exemple de spectre

Dans le piègeur en poudre (Figure A4-5), l'Ag est détecté par analyse EDX de façon homogène dans tout le volume des grains, voir un exemple typique à la Figure IV-5.

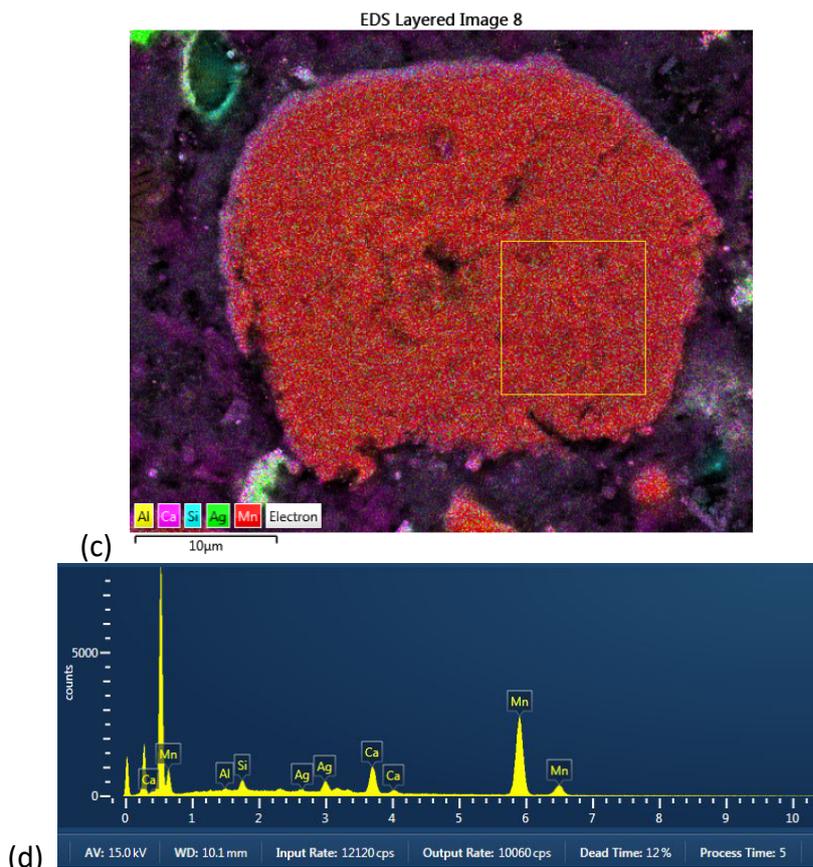


Figure A4-5 : Analyses chimiques par EDX d'un grain de piègeur incorporé dans un mortier TER-I-54 (grossissement  $\times 2,7k$ ) (a) : cartographie de tous les éléments chimiques superposés, (b) : un exemple de spectre typique sur une zone sélectionnée dans le grain (aire entourée en jaune).

#### A4.4 : Décomposition des spectres RMN du silicium-29

Les spectres sont décomposés à l'aide du logiciel DMFIT [Massiot et al. 2002]. Pour cela, nous avons utilisé des formes Gaussiennes pour les C-S-H en raison de leur caractère amorphe, et des formes Lorentziennes pour les phases cristallines Aft et AFm. Nous avons aussi fixé certains paramètres, en l'occurrence les déplacements chimiques de chaque entité silicate ainsi que leur largeur-à-mi-hauteur (FWMH), pour ensuite ajuster les aires de ces composantes afin de simuler le spectre expérimental.

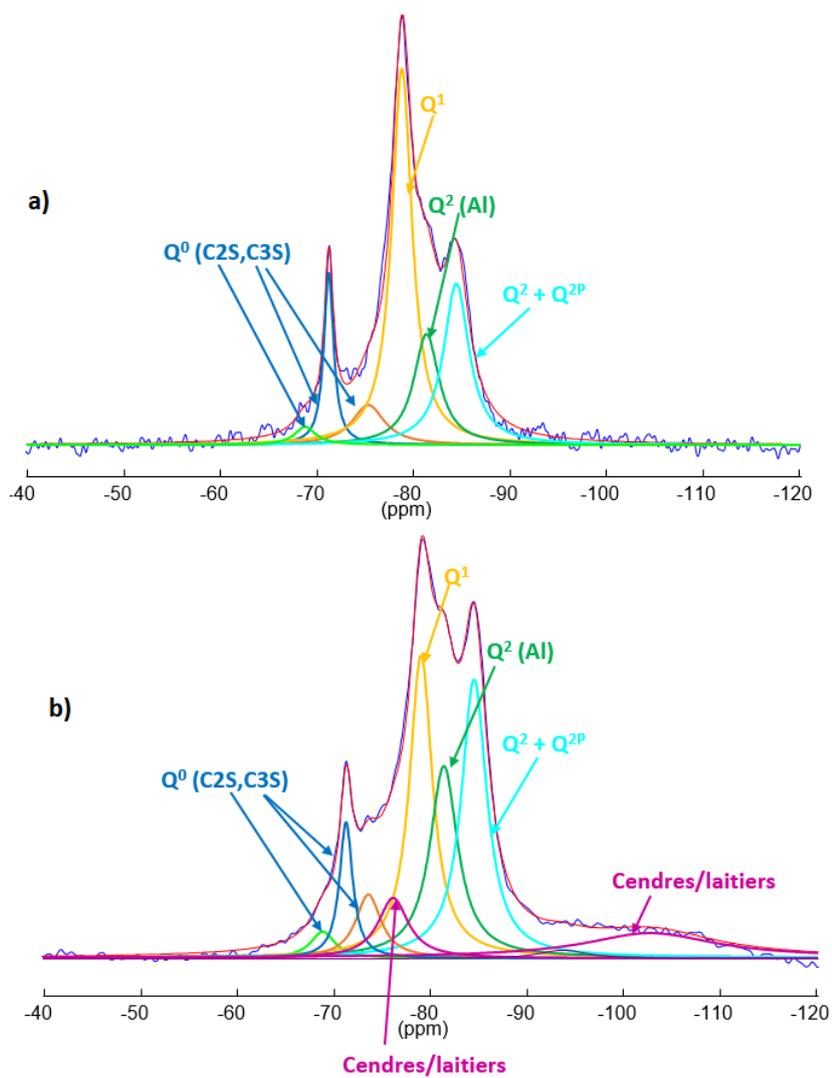


Figure A4-7 : a ) Exemple de décomposition d'un spectre RMN du silicium-29 d'une pâte de ciment CEM I à 127 jours (échantillon 50-I-127J) et b) Exemple de décomposition d'un spectre RMN du silicium-29 d'une pâte de ciment CEM V à 127 jours (échantillon 48-V-127J)

Tableau A4-3 : Résultats de RMN du silicium-29 fournissant les valeurs des déplacements chimiques, les pourcentages, la longueur moyenne des chaînes silicates MCL des C-A-S-H et le rapport Al/Si pour les pâtes de ciment CEM I avec un E/C=0,54, à 7 ou 127 jours de maturation (cure endogène).

	phases anhydres (C <sub>2</sub> S+C <sub>3</sub> S) = pic 1 + pic2 +pic 3			C-A-S-H (pics4+5+6)		
				Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup> (Al)	Q <sup>2</sup> +Q <sup>2P</sup>
<b>54-I-7J</b>	pic 1	pic2	pic3	pic4	pic5	pic6
δ (ppm)	-69,8	-71,2	-74	-78,7	-81,3	-84,4
%	4,5	16,7	8,8	45,6	10,3	14,1
<b>54-I-Mn-7J</b>						
δ (ppm)	-69,7	-71,5	-73,3	-79,1	-81,7	-84,5
%	0,7	6,9	2,1	55,4	5,1	29,9
<b>54-I-G-7J</b>						
δ (ppm)	-69,5	-71,2	-73,2	-78,8	-81,2	-84,3
%	1,3	20	8,5	44	10,2	16
<b>54-I-127J</b>						
δ (ppm)	-69,6	-71,3	-73,3	-78,9	-81,5	-84,5
%	0,6	6,4	1,5	55,7	7,4	28,5
<b>54-I-Mn-127J</b>						
δ (ppm)	-70,1	-71,2	-74	-78,7	-81,3	-84,3
%	4,8	19	9,1	44,1	8,5	14,5
<b>54-I-G-127J</b>						
δ (ppm)	-69,7	-71,4	-73,3	-79	-81,7	-84,6
%	0,7	8,6	2,4	51	7,3	30,7

Tableau A4-4 : Résultats de RMN du silicium-29 fournissant les valeurs des déplacements chimiques, les pourcentages pour les pâtes de ciment CEM V avec un E/C=0,50, après 7 ou 127 jours de cure endogène.

	phases anhydres + laitiers + cendres				cendres/ laitiers	C-A-S-H (pics4+5+6)			cendres/ laitiers	
						Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup> (Al)	Q <sup>2</sup> +Q <sup>2P</sup>		
<b>50-V-7J</b>	pic 0	pic 1	pic2	pic3	pic4	pic5	pic6	pic7	pic8	pic9
$\delta$ (ppm)	N.D	-69,3	-71,3	-73,6	-76,5	-78,9	-81,9	-84,6	-91,7	-103,6
%		7,9	14,3	8,6	12,8	25,5	8,6	10,6	1,2	10,5
<b>50-V-Mn-7J</b>										
$\delta$ (ppm)	-66,5	-69,3	-71,3	-73,2	-76,1	-78,8	-81,6	-84,3	N.D	-103,4
%	3,1	10,6	14,3	8,8	14,4	23,3	6,6	8,9		9,9
<b>50-V-G-7J</b>										
$\delta$ (ppm)	-64,3	-69,5	-71,2	-73,5	-76,2	-78,8	-81,4	-84,5	-91,2	-103,2
%	2	11,1	12,5	9,6	12,1	23	8,4	9,7	1,6	10,1
<b>50-V-127J</b>										
$\delta$ (ppm)	N.D	-68,8	-71,3	-73,3	-76,1	-79,2	-81,9	-85	-92,3	-102
%		1,7	6,7	4,7	6,9	21,4	15,8	23,2	3,4	15,6
<b>50-V-Mn-127J</b>										
$\delta$ (ppm)	N.D	-68,8	-71,3	-73,3	-76,1	-79,2	-81,9	-85	-92,3	-102
%		1,7	7,3	4,7	6,9	21,4	15,8	23,2	3,4	15,6
<b>50-V-G-127J</b>										
$\delta$ (ppm)	N.D	-69	-71,3	-73,5	-76,1	-79,4	-81,8	-85	-92,3	-102,8
%		0,9	7,3	4,1	7	22,5	17,1	24,4	3,4	13,3

Tableau A4-5 : Résultats de RMN du silicium-29 fournissant les valeurs des déplacements chimiques, les pourcentages pour les pâtes de ciment CEM V avec un E/C=0,48, après 7 ou 127 jours de cure endogène.

	phases anhydres + laitiers + cendres				cendres/ laitiers	C-A-S-H (pics4+5+6)			cendres/ laitiers	
	pic 0	pic 1	pic2	pic3		pic4	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup> (Al)	Q <sup>2</sup> +Q <sup>2P</sup>	pic8
<b>48-V-7J</b>	pic 0	pic 1	pic2	pic3	pic4	pic5	pic6	pic7	pic8	pic9
$\delta$ (ppm)	N.D	-69,7	-71,3	-73,8	-76,1	-79	-81,3	-84,6	-91,5	-103
%		5,4	10,4	6,8	9,5	27,4	8,8	15,9	3	12,8
<b>48-V-Mn-7J</b>										
$\delta$ (ppm)	-67,1	-69,7	-71,3	-73,7	-76,2	-78,8	-81,5	-84,5	-92,3	-102,7
%	1,8	7	11,6	7,2	12	22,8	10,2	12,6	2	12,7
<b>48-V-G-7J</b>										
$\delta$ (ppm)	-66,3	-69,5	-71,1	-73,3	-76,3	-78,8	-81,3	-84,5	-92,3	-103,6
%	1,7	7,9	12,4	8,8	13	23,1	8,9	10,6	1,6	11,8
<b>48-V-127J</b>										
$\delta$ (ppm)	N.D	-68,8	-71,3	-73,6	-76,2	-79	-81,4	-84,5	-93,7	-102,8
%		2,2	6,4	5,6	6,4	24,5	18,8	24,9	1,5	9,7
<b>48-V-Mn-127J</b>										
$\delta$ (ppm)	N.D	-68,7	-71,3	-73,7	-76,5	-79	-81,3	-84,8	-92	-102,8
%		1,9	7,4	5,8	8	18,6	19,4	24,9	3	11
<b>48-V-G-127J</b>										
$\delta$ (ppm)	N.D	-68,8	-71,2	-73,4	-76,4	-79,1	-81,3	-84,6	-92	-102,7
%		1,7	8,2	4,9	9	21,6	18,8	24,1	2,8	8,9

## A4.5 : Décomposition des spectres RMN de l'aluminium-27

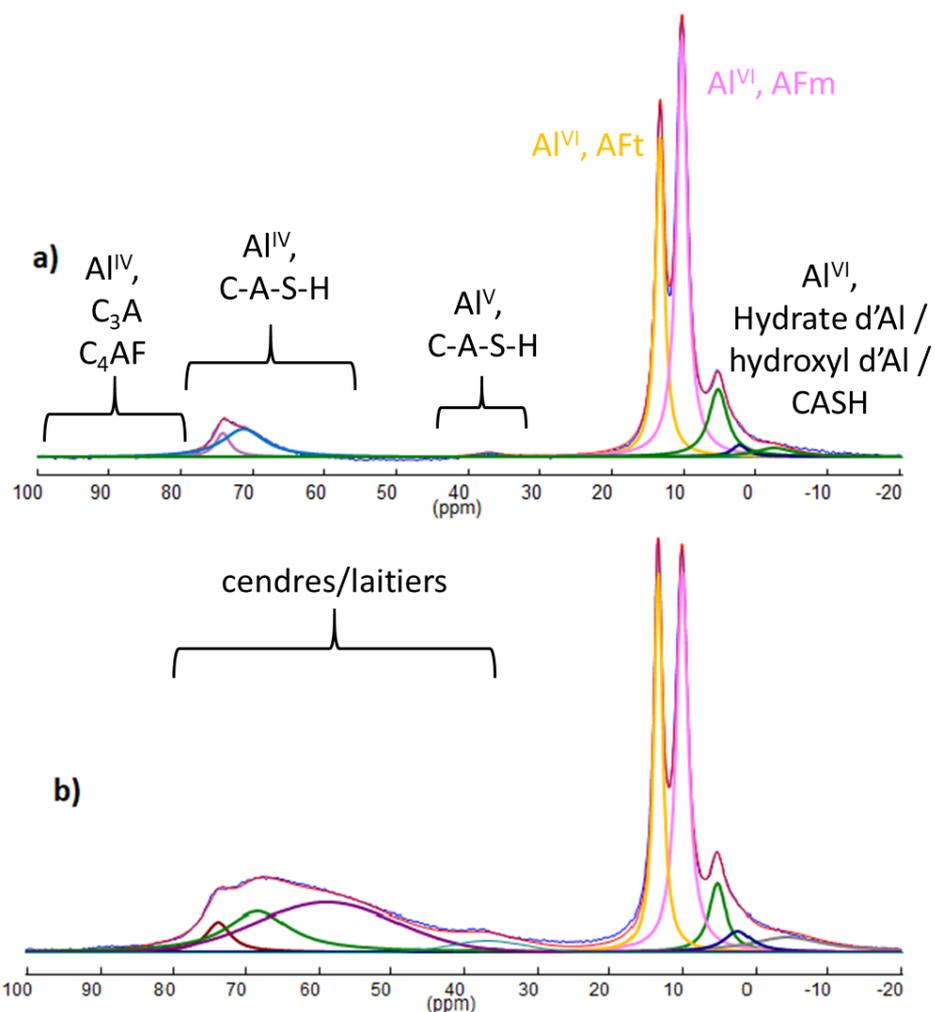


Figure A4-8 : a) Exemple de décomposition d'un spectre RMN de l'aluminium d'une pâte de ciment CEM I à 127 jours (échantillon 50-I-127J) et b) Exemple de décomposition d'un spectre RMN de l'aluminium d'une pâte de ciment CEM V à 127 jours (échantillon 50-V-127J)

Tableau A4-6 : Résultats de RMN de l'Al-27 fournissant les valeurs des déplacements chimiques, les pourcentages pour les pâtes de ciment CEM I avec un E/C=0,54 après 7 ou 127 jours de cure endogène

	anhydres	C-A-S-H	C-A-S-H	C-A-S-H	Aft	AFm			
<b>54-I-7J</b>									
$\delta$ (ppm)	88,3	74	70,7	37,6	13,2	10,3	5,3	2,5	-3,1
%	1,8	4,3	10,7	1	31,7	37,7	8,4	2	2,5
	% de C-A-S-H :	15							
<b>54-I-Mn-7J</b>									
$\delta$ (ppm)	88,6	74	70,8	N.D	13,3	10,3	5,2	2,8	-2,4
%	1,3	3,3	8,1		28,8	43,3	9,7	1,5	4,1
	% de C-A-S-H :	11,4							
<b>54-I-G-7J</b>									
$\delta$ (ppm)	88,1	74,3	70,8	36,7	13,4	10,4	5,4	3,1	-2,4
%	1,7	4,1	9,5	3	32,3	38,5	7,3	1,4	2,4
	% de C-A-S-H :	13,6							
<b>54-I-127J</b>									
$\delta$ (ppm)	N.D	74,1	71,1	36,5	13,3	10,3	5,3	2,2	-3,3
%		2,8	10	1,7	21,1	43,9	9	3,4	8,1
	% de C-A-S-H :	12,8							
<b>54-I-Mn-127J</b>									
$\delta$ (ppm)	N.D	74,2	71,2	36,5	13,4	10,4	5,4	2,3	-4
%		2,4	11,5	2	18,8	43,1	9,5	3,7	9
	% de C-A-S-H :	13,9							
<b>54-I-G-127J</b>									
$\delta$ (ppm)	N.D	74,2	71	36,6	13,4	10,3	5,4	2,6	-4,4
%		3	9,7	1,9	25,3	40,4	9	3,5	7,3
	% de C-A-S-H :	12,7							

Tableau A4-7 : Résultats de RMN de l'Al-27 fournissant les valeurs des déplacements chimiques, les pourcentages pour les pâtes de ciment CEM V avec un E/C=0,50 après 7 ou 127 jours de cure endogène

	C-A-S-H	C-A-S-H	laitiers/cendres	C-A-S-H	Aft	AFm			
<b>50-V-7J</b>									
δ (ppm)	73,5	67,5	58,6	37,6	13,3	10,2	5,1	2,3	-2,3
%	2,7	13,6	42,7	0,7	16,8	15	3,8	1,6	3
% de C-A-S-H :	16,3								
<b>50-V-Mn-7J</b>									
δ (ppm)	73,8	67,5	58,2	37,6	13,4	10,2	5,3	2,3	-2,3
%	2,1	13,7	43,1	0,8	17	14,4	3,5	1,7	3,6
% de C-A-S-H :	15,8								
<b>50-V-G-7J</b>									
δ (ppm)	73,6	67,2	58,2	N.D	13,4	10,2	5,1	2,3	-2,3
%	2,3	14,7	41,9		17,6	15,8	3,5	1,4	2,6
% de C-A-S-H :	17								
<b>50-V-127J</b>									
δ (ppm)	73,8	68,3	58,9	36,5	13,3	10	5,1	2,3	-4,4
%	3,8	12,8	24,4	3,9	17,3	23,6	6	2,9	5,3
% de C-A-S-H :	16,6								
<b>50-V-Mn-127J</b>									
δ (ppm)	74,1	67,6	57,8	37,7	13,5	10,2	5,1	2,5	-1,8
%	3,7	16,8	28,4	0,8	19,5	21,6	4,8	1,4	2,9
% de C-A-S-H :	20,5								
<b>50-V-G-127J</b>									
δ (ppm)	74,1	67,8	57,2	36,5	13,5	10,1	5,2	3,2	-1,6
%	2,8	17	25,1	1,3	21,2	24,4	3,2	2,6	2,3
% de C-A-S-H :	19,8								

Tableau A4-8 : Résultats de RMN de l'Al-27 fournissant les valeurs des déplacements chimiques, les pourcentages pour les pâtes de ciment CEM V avec un E/C=0,48 après 7 ou 127 jours de cure endogène

		C-A-S-H	C-A-S-H	laitiers/cendres	C-A-S-H	Aft	AFm			
<b>48-V-7J</b>										
δ (ppm)		73,6	67,8	58,2	N.D	13,4	10,3	5,2	2,3	-2,3
%		2,5	14,4	40,3		17,2	18,2	3,6	1,4	2,5
		16,9								
<b>48-V-Mn-7J</b>										
δ (ppm)		73,8	68,1	59	N.D	13,4	10,3	5,2	2,5	-1,4
%		2	12,9	43,9		17,4	16	3,8	1,2	2,8
		14,9								
<b>48-V-G-7J</b>										
δ (ppm)		73,8	68,1	59,3	N.D	13,4	10,3	5,2	2,5	-1,1
%		1,9	13,6	44,2		19,5	14	3,5	1	2,3
		15,5								
<b>48-V-127J</b>										
δ (ppm)		74,2	69,1	59,2	38,8	13,3	10,1	5	2,2	-3,1
%		3,1	14,9	22,9	5,7	18,3	23,6	5,3	2,6	3,6
		18								
<b>48-V-Mn-127J</b>										
δ (ppm)		74,3	69,3	59	38,8	13,4	10,1	5,1	2,1	-3,2
%		2,4	13,5	25,5	3,6	17,8	24,2	5,8	2,4	4,8
		15,9								
<b>48-V-G-127J</b>										
δ (ppm)		74,1	68,5	57,9	36,5	13,4	10,1	5	2	-3,2
%		3,4	15	21,9	2,8	16,1	27,5	6,4	2,6	4,4
		18,4								

#### A4.6. : Protocole expérimental pour les analyses au MEB

Le MEB utilisé (JEOL JSM-7800F LV) est doté d'un détecteur EDX Oxford Instruments, couplé au logiciel Aztec (Oxford Instruments). La micro-analyse EDX permet de déterminer la composition chimique de la matière dans un volume d'interaction situé sous la surface examinée. On obtient alors une cartographie de la surface avec les éléments chimiques présents et on peut aussi quantifier les différents éléments (sauf les plus légers). Les

échantillons analysés sont les mortiers testés précédemment en perméabilité au gaz. Pour ce type d'analyse, afin de permettre une approche semi-quantitative, les échantillons sont séchés à 23%HR jusqu'à stabilisation de leur masse, puis imprégnés de résine époxy et polis. La distance de travail est fixée à 10 mm et la tension d'accélération à 15 KV.

### Annexe 5 : Distribution de taille de pores des mortiers TER-V-48 et QUAT-V-48 avant et après irradiation gamma

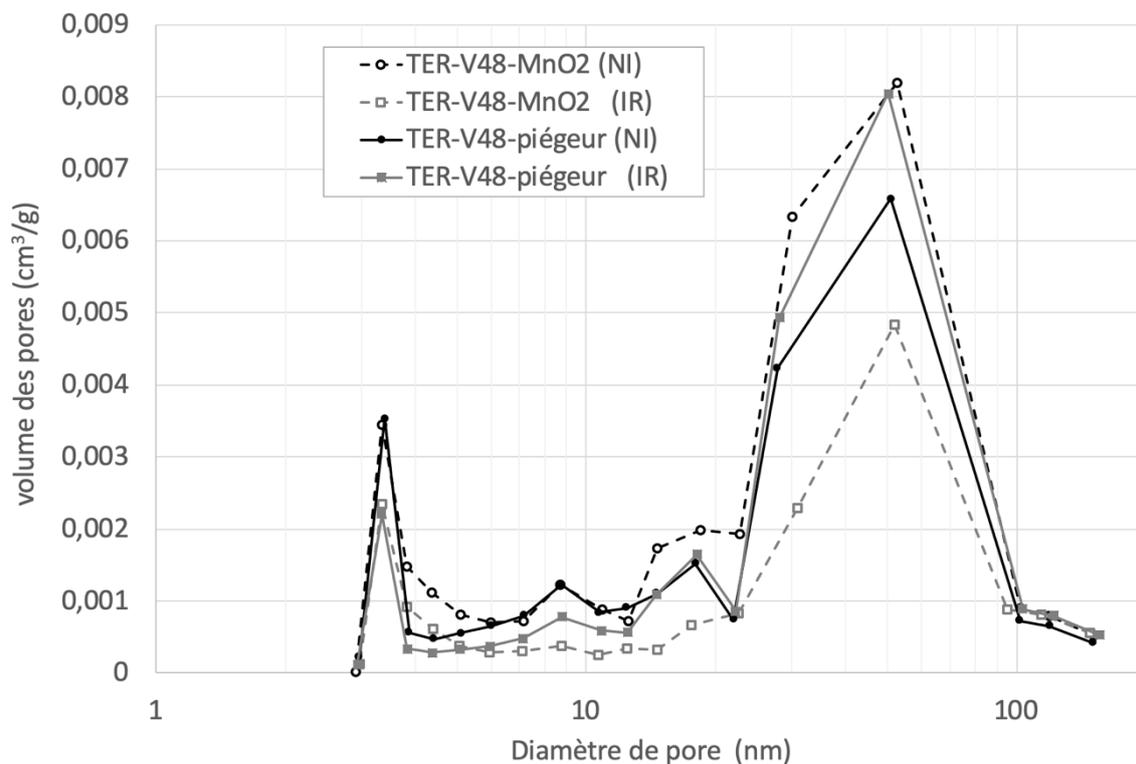


Figure A5-1 : Distribution de la taille des pores obtenue à partir de la désorption d'azote, pour le mortier TER-V-48 fabriqué avec de la poudre de  $\text{MnO}_2$  ou du piégeur, avant (NI) et après (IR) irradiation gamma à 995 kGy.

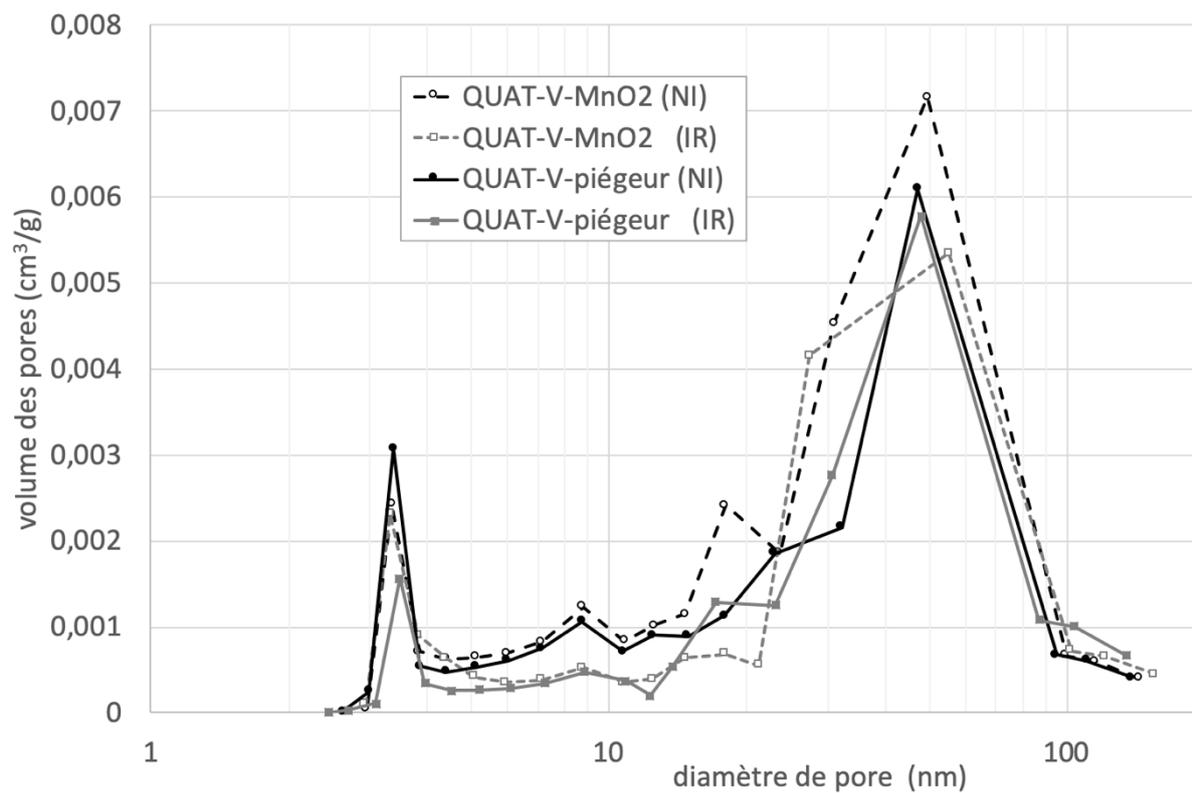


Figure A5-2 : Distribution de la taille des pores obtenue à partir de la désorption d'azote, pour le mortier QUAT-V-48 fabriqué avec de la poudre de  $MnO_2$  ou du piègeur, avant (NI) et après (IR) irradiation gamma à 995 kGy.

**Titre :** Mise au point d'un mortier de piégeage à réseau poreux contrôlé

**Résumé :** Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet MACH<sup>3</sup> financé par le Plan d'investissement d'Avenir (PIA) 2e phase. Le projet concerne la gestion des déchets radioactifs tritiés produits par l'installation de fusion ITER. L'acceptation de colis de déchets tritiés (isotope radioactif de l'hydrogène) sur un site de stockage nécessite un faible taux de dégazage du tritium. Actuellement, les possibilités sont de diminuer significativement le taux d'incorporation des déchets ou de réaliser leur dé-tritiation préalable. Des formulations de liants hydrauliques ont été développées et brevetées par le CEA et permettent de piéger in situ le dihydrogène au moyen d'un piègeur inorganique dispersé dans la matrice, mais celles-ci nécessitent un traitement thermique pour vidanger le réseau poreux, ce qui rend l'industrialisation délicate. Le projet MACH<sup>3</sup> vise à formuler et caractériser des matrices cimentaires composites, intégrant un piègeur de type MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O, dans le but de limiter le dégazage du tritium gazeux des colis de déchets tritiés cimentés. Les matrices de cette thèse sont élaborées sous forme de mortiers à partir de ciment Portland pur (CEM I) ou ciment Portland composé, au laitier et aux cendres volantes (CEM V) et générant des solutions interstitielles de pH basique (≈ 13). Le piègeur est utilisé sous forme de poudre ou sous forme de granulats poreux (en remplacement partiel du sable) pour augmenter la porosité accessible au gaz au préalable de son piégeage. Les formulations ont en commun de minimiser la fraction d'eau résiduelle dans la porosité capillaire, de façon à permettre une bonne accessibilité du tritium gazeux au piègeur. Les matériaux élaborés font l'objet d'un ensemble de caractérisations tant à l'état frais (ouvrabilité, temps de prise, etc.) qu'à l'état durci (propriétés mécaniques, retrait, quantification de la porosité accessible au gaz, perméabilité au gaz, etc.). L'effet de remplissage (ou effet filler) dû à l'ajout de poudre de piègeur modifie légèrement la compacité, mais aucune fissure ou ségrégation n'est observée. Les mortiers développés ont une maniabilité adéquate, de bonnes performances mécaniques et une répartition homogène des poudres ou des granules de piègeur. Par rapport aux matériaux standards ou brevetés, aucun séchage ou traitement thermique n'est nécessaire pour piéger l'hydrogène (analogue non radioactif du tritium). Avec un niveau de saturation en eau Sw élevé (compris entre 90-100%), ils affichent tous une faible perméabilité intrinsèque aux gaz Kint, similaire à celle de bétons à hautes performances ou de mortiers standards, ce qui est favorable à leur durabilité. Kint n'est pas significativement affectée par l'âge du mortier (jusqu'à 180 jours). Pour les matrices cimentaires les plus prometteuses, un essai d'irradiation gamma, qui génère du H<sub>2</sub> in situ, est utilisé pour évaluer leurs performances de piégeage. Pour des doses cumulées de 491 ou 997 kGy (soit 23 à 46 jours à 900 Gy.h<sup>-1</sup>), les mortiers fabriqués avec le piègeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O ont une efficacité de piégeage comprise entre 75 et 95%. En parallèle, une étude de l'interaction entre le getter (MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O) et le ciment Portland, basée sur la DRX, la RMN du solide (<sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al) et l'ATG/ATD, montre que la structure du ciment hydraté (hydrates de silicates de calcium et d'aluminium) n'est pas déstabilisée par la présence des oxydes de manganèse et d'argent.

**Mots clés :** piégeage – porosité contrôlée – tritium – ciment – déchets radioactifs

**Title :** Development of a trapping mortar with controlled pore network

**Abstract :** This work is part of the MACH<sup>3</sup> project funded by the French Investment Plan (PIA) - 2nd phase. The project contributes to the management of tritiated radioactive waste produced by the ITER fusion facility. Tritium is a radioactive isotope of Hydrogen. The acceptance of packages of tritiated waste at a storage site requires a low rate of Tritium degassing. At present, the possibilities are either to significantly reduce the rate of incorporation of the waste, or to carry out its preliminary de-tritiation. Hydraulic binder formulations have been developed and patented by CEA, which allow in situ trapping of dihydrogen by means of an inorganic trap dispersed in the matrix, but these matrices require heat treatment to drain the porous network, which makes industrialization delicate. The MACH<sup>3</sup> project aims to formulate and characterize composite cementitious matrices, integrating a MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O getter, in order to limit the degassing of gaseous tritium from cemented tritiated waste packages. The matrices of this thesis are mortars made of pure Portland cement (CEM I) or composite Portland cement, slag and fly ash (CEM V) and they generate interstitial solutions of highly alkaline pH (around 13). The trap is used in powdered form or as porous aggregates (partially replacing sand) in order to increase the porosity accessible to the gas prior to its trapping. The common feature of the formulations is to minimize the residual water fraction in the capillary porosity, so as to allow good accessibility of the tritium gas to the getter. The designed materials are subject to a set of characterizations both in the fresh state (workability, setting time, etc.) and in the hardened state (mechanical properties, shrinkage, quantification of the porosity accessible to gas, gas permeability, etc.). The filling effect due to the addition of getter powder slightly modifies the mortar compactness, but no cracks or segregation is observed. The developed mortars have adequate workability, good mechanical performance and a homogeneous distribution of getter powder or granules. Compared to former cement matrices for tritium trapping, no drying or heat treatment is required. With a high water saturation level Sw (between 90-100%), they all have a low intrinsic gas permeability Kint, which is similar to that of high performance concrete or standard mortars; it is favorable to their durability. Kint is not significantly affected by mortar maturation (up to 180 days). For the most promising cementitious matrices, a gamma irradiation test, which generates H<sub>2</sub> in situ (as a tritium analogue), is used to evaluate their trapping performance. For cumulative doses of 491 or 997 kGy (i.e. 23 to 46 days at 900 Gy.h<sup>-1</sup>), all mortars manufactured with the MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O getter have a trapping efficiency between 75 and 95%. In parallel, a study of the interaction between the getter (MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O) and Portland cement hydrates, based on XRD, solid state NMR (<sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al spectra) and TGA/DTA, shows that the structure of the calcium and aluminum silicate hydrates is not modified by the presence of manganese and silver oxides

**Keywords :** radioactive waste - cement - tritium - getter - trapping