



**HAL**  
open science

# Etude du comportement des bétons bas-PH sous sollicitations chimiques

Thomas Bes

► **To cite this version:**

Thomas Bes. Etude du comportement des bétons bas-PH sous sollicitations chimiques. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30337 . tel-03468755

**HAL Id: tel-03468755**

**<https://theses.hal.science/tel-03468755>**

Submitted on 7 Dec 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.



# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par

**Thomas BES**

Le 22 novembre 2019

**Etude du comportement des bétons bas-PH sous sollicitations  
chimiques**

---

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

Spécialité : **Génie civil**

Unité de recherche :

**LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse**

Thèse dirigée par  
**Laurie LACARRIERE**

Jury

**Mme Myriam Carcasses**, Présidente du jury  
**M. Jean-Michel Torrenti**, Rapporteur  
**Mme Siham Kamali-Bernard**, Rapporteuse  
**Mme Alexandra Bertron**, Examinatrice  
**M. Anthony Soive**, Examineur  
**Mme Laurie Lacarriere**, Directrice de thèse  
**M. Xavier Bourbon**, Invité



# Remerciements

Ici je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à tous ceux qui m'ont accompagné le long de ce chemin sinueux qu'est le travail de thèse et qui ont permis son accomplissement de près ou de loin.

En premier lieu, je souhaite remercier ma directrice de thèse Laurie LACARRIERE pour tout son soutien durant ce travail. Tout d'abord, merci de m'avoir proposé ce sujet de thèse et de m'avoir convaincu de m'intéresser à la chimie. Merci de m'avoir fait bénéficier de toute ton expérience et de tes qualités de chercheuse. Enfin, merci pour ta patience, ta gentillesse, pour tout le soutien et pour tous les encouragements que tu as su me donner tout au long de cette aventure et notamment lorsque les choses étaient plus compliquées. Sans ta présence et ton soutien sans faille ce travail ne serait pas l'ombre de ce qu'il est aujourd'hui. Je souhaite à tous les doctorants d'avoir la chance de travailler avec des gens comme toi.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse, je remercie donc Alain SELIER de m'avoir accueilli au sein de cette formidable structure.

Je tiens également à remercier l'ANDRA pour avoir financé ces recherches ainsi qu'à adresser toute ma reconnaissance à Xavier BOURBON pour toute l'attention portée à ce travail que ce soit à travers les différentes réunions, le regard critique et les différentes corrections qui ont permis d'enrichir considérablement ce travail.

De sincères remerciements à Mme Myriam CARCASSES de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je remercie également Mme Siham KAMALI-BERNARD et Mr Jean-Michel TORRENTI, d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Enfin, je remercie sincèrement Mme Alexandra BERTRON et Mr Anthony SOIVE d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci à l'ensemble des membres du jury pour leurs remarques et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier plusieurs membres du LMDC qui ont contribué de près ou de loin à mes travaux. Tout d'abord, merci à Thierry VIDAL et Alain SELIER pour m'avoir initié au monde de la recherche lors de mon stage de fin d'études. Merci à Jérôme VERDIER pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter lors de nos discussions.

## Remerciements

---

Je remercie également Pierre et Fred de la division transfert qui ont toujours eu un moment pour répondre à mes questions.

Un grand merci à tout le personnel du laboratoire que j'ai mis à contribution pour mes essais qu'ils ont considérablement améliorés grâce à leurs compétences. J'espère qu'ils garderont un bon souvenir de moi malgré mes nombreuses demandes. Merci à Vanessa et Maude pour toute leur aide plus que précieuse sur la partie chimie de mes travaux. Merci à Carole pour son aide primordiale à la réalisation de mes essais mécaniques. Merci à Marc pour son aide sur la porosimétrie mercure. Merci aussi à Yann, Fred, Sylvain et René pour leur aide multifonction.

Je tiens à remercier tous les doctorants que j'ai pu croiser pendant ces 3 ans et ils sont nombreux. Merci à Florent, Mohamed et Kouka avec qui j'ai partagé les bons et les mauvais moments de cette thèse depuis le début. Les discussions que l'on a pu avoir ont souvent été de belles respirations synonymes de rire et de bonne humeur. Merci à tous ceux qui ont croisé mon chemin durant ces trois ans pour tous les échanges que l'on a pu avoir.

Un grand merci à tous mes amis qui m'ont accompagné durant ces 3 ans et qui m'ont permis de décompresser que ce soit à travers le hand ou les repas/apéros/soirées. Je leur suis extrêmement reconnaissant.

Enfin, MERCI à ma famille, tout simplement.

# Résumé

L'agence nationale de gestion des déchets radioactifs (Andra) développe un centre de stockage souterrain comme solution pour les déchets à haute et moyenne activité à vie longue. Le système de scellement des ouvrages de stockage sera composé par un bouchon d'argile gonflante confiné par deux massifs de bétons. Cependant, comme un fort pH de la solution interstitielle des bétons peut conduire à une perte des propriétés de confinement de l'argile, l'utilisation de liant bas-pH est requise. A long terme, ces bétons bas-pH peuvent être exposés à une dégradation chimique induite par l'eau souterraine pauvre en calcium, dégradation qui peut perturber la stabilité du stockage. L'objectif de cette étude a donc été de caractériser l'évolution chimique des liants bas-pH (dont la minéralogie est très différente des liants ordinaires) due à la dégradation chimique ainsi que son impact sur le comportement physique et mécanique.

D'un point de vue chimique, il a été montré que la dégradation du matériau conduit à une dégradation progressive des C-S-H de la pâte de ciment hydratée avec des profils de dégradation, caractérisables par le rapport C/S de la zone, qui s'avèrent linéaire dans la zone en cours de dégradation. On constate aussi une dégradation moins rapide des pâtes de liants bas-pH par rapport aux autres liants classiquement utilisés (CEM I, CEM III, CEM V). Il a aussi été montré que la structure minéralogique de zones dégradées par un processus accéléré au nitrate d'ammonium était similaire à celui d'une dégradation à l'eau pure (à un temps équivalent) ce qui permet de valider l'utilisation de cette technique d'accélération pour la caractérisation physique et mécanique de liants bas-pH.

La caractérisation mécanique de matériaux en cours de dégradation est toujours complexe du fait de la présence de fronts de dégradation qui ne permettent pas une caractérisation homogène d'un état de dégradation à l'échelle macroscopique. Cette étude a permis, par analyse inverse d'essais physiques et mécaniques réalisés à une échelle macroscopique, de proposer des lois d'évolution des propriétés à l'échelle locale en fonction de l'état chimique du matériau sur la zone concernée. On constate que les liants bas-pH, à l'avancement de dégradation équivalent, présentent une moindre perte de propriétés mécaniques que les liants ordinaires, et ce sur pâte et béton.



# Abstract

The French national radioactive waste management agency is studying a deep underground repository as a solution for high and intermediate level long lived radioactive waste. The sealing system of the disposal is composed of a high-expansion bentonite confined between two massive concrete blocks. But, high pH solution, in contact with bentonite, is going to provoke a loss of its confinement properties. So, the use of low-pH cement is needed. At long term these low-pH concrete structures will be expose to leaching induced by a calcium poor water that can jeopardize the storage stability. The purpose of this work concerns the characterization of chemical behavior under chemical degradation and its influence on the physical and mechanical behavior of low-pH cement.

From the chemical aspect, leaching leads to a progressive decalcification of C-S-H with degradation profiles, characterizable by the C/S ratio, which are linear in the degradation area. Kinetics degradation of low-pH paste are slower than kinetic degradation of ordinary binders (CEM I, CEM III, CEM V). Also, mineralogical structure of degraded area from an accelerated leaching test with ammonium nitrate solution are similar to those from a pure water leaching. This phenomenon allows to validate the use of this acceleration technique for physical and mechanical characterization of low-pH binders.

Mechanical characterization of materials under chemical degradation are always complicated due to degradation fronts which do not allow homogeneous characterization of a degradation state at a macroscopic scale. Our study, with reverse analysis of physical and mechanical experiments at a macroscopic scale, propose evolution law of properties at a local scale according to the chemical state of the area investigated. Low pH binders show, for a same state of degradation, a smaller loss of mechanical properties than the one found on ordinary binders (for paste and concrete).





# Table des matières

<b>Remerciements.....</b>	<b>1</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>3</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>5</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>7</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>11</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>17</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre I : Revue bibliographique .....</b>	<b>25</b>
Introduction .....	29
I.1. Conception des liants bas-pH .....	30
<i>I.1.1. Des ciments Portland aux liants bas-pH.....</i>	<i>30</i>
<i>I.1.1.1. Les ciments Portland.....</i>	<i>30</i>
<i>I.1.1.2. Effet des additions minérales .....</i>	<i>32</i>
I.1.1.2.1. Additions pouzzolaniques.....	33
I.1.1.2.2. Additions hydrauliques.....	34
<i>I.1.1.3. Développement des liants bas-pH.....</i>	<i>34</i>
<i>I.1.2. Mise au point des liants bas-pH.....</i>	<i>37</i>
<i>I.1.2.1. Spécifications .....</i>	<i>37</i>
<i>I.1.2.2. Formulation .....</i>	<i>38</i>
I.2. Evolution chimique des liants bas-pH.....	40
<i>I.2.1. Spécificités de l'évolution chimique et minéralogique des liants bas-pH en condition endogène .....</i>	<i>40</i>
<i>I.2.2. Evolution du solide sous dégradations chimiques .....</i>	<i>47</i>
<i>I.2.2.1. Lixiviation .....</i>	<i>47</i>
I.2.2.1.1. Phénoménologie pour les liants à base de CEM I.....	47
I.2.2.1.2. Essai de dégradation accélérée .....	49
I.2.2.1.3. Caractérisation expérimentale .....	51
I.2.2.1.4. Evolution de l'épaisseur dégradée.....	53

1.2.3.	<i>Modélisation de l'évolution chimique des liants bas-pH</i> .....	54
1.2.3.1.	<i>Modélisation des équilibres thermodynamiques</i> .....	55
1.2.3.2.	<i>Modèles macroscopiques de dégradations chimiques</i> .....	55
1.2.3.2.1.	<i>Modélisation de la lixiviation à l'eau pure</i> .....	55
1.2.3.2.2.	<i>Modélisation de la lixiviation au nitrate d'ammonium</i> .....	57
1.2.3.3.	<i>Approches macroscopiques couplant équilibre et cinétique</i> .....	59
I.3.	<i>Evolution des propriétés mécaniques des bétons sous dégradation chimique</i> .....	60
1.3.1.	<i>Evolution de la microstructure</i> .....	60
1.3.2.	<i>Comportement mécanique des bétons soumis à une dégradation chimique</i> .....	62
1.3.2.1.	<i>Impact sur les propriétés instantanées des bétons</i> .....	62
1.3.2.2.	<i>Impact sur le comportement différé des bétons</i> .....	66
1.3.3.	<i>Simulation du comportement mécanique des bétons</i> .....	71
1.3.3.1.	<i>Modèles macroscopiques de prise en compte de l'effet de la dégradation chimique sur le comportement mécanique des bétons</i> .....	71
1.3.3.2.	<i>Prise en compte du cumul des évolutions chimiques sur le comportement mécanique</i> 76	
	Conclusion .....	78
<b>Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique</b> .....		<b>81</b>
	Introduction .....	85
II.1.	<i>Matériels &amp; conditions extérieures</i> .....	86
II.1.1.	<i>Formulation et confection des éprouvettes</i> .....	86
II.1.2.	<i>Conditionnement des éprouvettes</i> .....	87
II.1.2.1.	<i>Conservation des échantillons</i> .....	87
II.1.2.2.	<i>Dégradation des échantillons</i> .....	87
II.2.	<i>Analyse de la solution lixiviante</i> .....	89
II.2.1.	<i>Méthodologie</i> .....	89
II.2.2.	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	89
II.3.	<i>Analyse de l'évolution du solide</i> .....	92
II.3.1.	<i>Méthodologie</i> .....	92
II.3.1.1.	<i>Analyse par indicateur coloré</i> .....	92
II.3.1.2.	<i>Analyse MEB/EDS</i> .....	93
II.3.2.	<i>Analyse des matériaux sains</i> .....	95
II.3.3.	<i>Evolution de l'épaisseur dégradée</i> .....	98

II.3.4.	<i>Etude des cinétiques de dégradation</i> .....	101
II.3.5.	<i>Evolution des fronts de dégradation</i> .....	104
II.3.5.1.	<i>Evolution des fronts de dégradation pour une lixiviation accélérée</i> .....	104
II.3.5.2.	<i>Comparaison entre dégradation à l'eau et dégradation accélérée</i> .....	107
II.3.6.	<i>Evolution de la distribution des rapports C/S</i> .....	111
II.3.6.1.	<i>Cas du liant <math>T_L</math></i> .....	112
II.3.6.2.	<i>Cas du liant <math>T_{CV}</math></i> .....	117
II.4.	<i>Modélisation de l'évolution physico-chimique des liants bas-pH</i> .....	121
II.4.1.	<i>Approche microscopique-macroscopique pour la modélisation des échanges de calcium entre la solution interstitielle et les phases solides</i> .....	122
II.4.2.	<i>Identification des courbes d'équilibre thermodynamiques</i> .....	124
II.4.2.1.	<i>Calcium anhydre</i> .....	124
II.4.2.2.	<i>Cas des C-S-H</i> .....	124
II.4.3.	<i>Cinétique de microdiffusion</i> .....	125
II.4.4.	<i>Application du modèle au liant <math>T_L</math></i> .....	127
II.4.4.1.	<i>Données d'entrées du modèle</i> .....	127
II.4.4.2.	<i>Simulation de l'évolution de la microstructure</i> .....	131
Conclusion.....		139
<b>Chapitre III : Comportement mécanique des liants bas-pH sous</b>		
<b>dégradation chimique</b> .....		
		<b>141</b>
Introduction .....		145
III.1.	Matériaux & conditions d'exposition .....	146
III.1.1.	<i>Formulation et confection des éprouvettes</i> .....	146
III.1.1.1.	<i>Pâte de ciment</i> .....	146
III.1.1.2.	<i>Béton</i> .....	146
III.1.2.	<i>Conditionnement des éprouvettes</i> .....	149
III.1.2.1.	<i>Conservation des échantillons</i> .....	149
III.1.2.2.	<i>Dégradation des échantillons</i> .....	149
III.2.	Evolution des propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment bas-pH en cours de dégradation.....	151
III.2.1.	<i>Evolution de la porosité</i> .....	151
III.2.1.1.	<i>Méthodologie</i> .....	151
III.2.1.1.1.	<i>Porosité à l'eau</i> .....	151
III.2.1.1.2.	<i>Porosité accessible au mercure</i> .....	152

III.2.1.2.	<i>Evolution de la porosité accessible à l'eau</i>	153
III.2.1.2.1.	Observations expérimentales	153
III.2.1.2.2.	Loi d'évolution de la porosité en fonction de la dégradation	154
III.2.1.3.	<i>Evolution de la porosité accessible au mercure</i>	158
III.2.2.	<i>Comportement mécanique en compression</i>	161
III.2.2.1.	<i>Méthodologie</i>	161
III.2.2.2.	<i>Résultats sur matériau sain</i>	162
III.2.2.3.	<i>Résultats sur matériau en cours de dégradation</i>	164
III.2.2.4.	<i>Analyse des essais et lien avec l'avancement de la réaction</i>	166
III.2.2.4.1.	Evolution du rapport moyen dans la zone dégradée	167
III.2.2.4.2.	Loi d'évolution du module dans la zone dégradée	168
III.2.2.5.	<i>Simulation du comportement en compression des essais en cours de dégradation</i>	170
III.2.2.5.1.	Identification du comportement en compression des zones dégradées et en cours de dégradation	170
III.2.2.5.2.	Analyse du comportement des éprouvettes dégradées lors de l'essai de compression	174
III.3.	<i>Evolution du comportement mécanique des bétons bas-pH</i>	179
III.3.1.	<i>Méthodologie des essais mécaniques</i>	179
III.3.1.1.	<i>Essai de compression</i>	179
III.3.1.2.	<i>Résistance en traction directe</i>	181
III.3.1.3.	<i>Essai de déformations différées</i>	181
III.3.2.	<i>Evolution des propriétés mécaniques instantanées</i>	184
III.3.2.1.	<i>Evolution de Rc</i>	184
III.3.2.2.	<i>Evolution de la résistance en traction directe et en flexion 3 points</i>	188
III.3.3.	<i>Evolution du comportement différé des bétons bas-pH</i>	189
	Conclusion	192
	<b>Conclusion générale &amp; Perspectives</b>	<b>195</b>
	Conclusion générale	197
	Perspectives	201
	<b>Références Bibliographiques</b>	<b>203</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>213</b>

## Liste des figures

Figure 0-1 Schéma d'implantation du centre de stockage Cigéo.....	21
Figure 0-2 Schéma d'une alvéole MA-VL après fermeture .....	22
Figure I-1 Histogramme de fréquence des rapports C/S d'une pâte de ciment Portland âgée entre 1 jour et 3 ans et demi [Richardson, 1999] .....	31
Figure I-2 Histogramme de fréquence du module d'élasticité des C-S-H [Constantinides et Ulm, 2004].....	32
Figure I-3 Evolution du pH de la solution interstitielle d'un béton CEM I soumis à une lixiviation pure (densité de flux= $10^{-10}$ m/s) [Atkinson, 1985] .....	35
Figure I-4 Evolution du pH en fonction de la teneur en silice dans le liant [Cau-dit-Coumes <i>et al</i> , 2006] .....	37
Figure I-5 Evolution de la teneur en portlandite dans le liant T <sub>L</sub> [El Bitouri <i>et al</i> , 2016]. Points expérimentaux issus de [Leung Pah Hang, 2015] .....	40
Figure I-6 Distribution des rapports Ca/Si des hydrates dans les pâtes T <sub>L</sub> (20 % CEM I, 32,5 % FS, 47,5 % laitiers) et T <sub>CV</sub> (37,5 % CEM I, 32,5 % FS, 30 % CV) à 28 jours [Leung Pah Hang, 2015].....	41
Figure I-7 Distribution des rapports Ca/Si dans les pâtes TL et TCV après 6 mois de cure à 20 °C [Bach, 2010].....	41
Figure I-8 Localisation des résultats de micro-analyse EDS des hydrates dans le plan défini par les rapports molaires A/C et S/C (T1=T <sub>CV</sub> , T3=T <sub>L</sub> ) [Bach, 2010].....	42
Figure I-9 Evolution de la distribution du rapport C/S de la pâte du liant T <sub>L</sub> hydratée pendant 3, 6 et 9 mois à 20°C [El Bitouri, 2015].....	42
Figure I-10 Mécanismes d'évolution chimique à long terme [El Bitouri, 2015].....	44
Figure I-11 Comparaison des distributions des rapports C/S après 6 mois à 20°C ou 50°C et après 9 mois à 20°C ou 50°C [El Bitouri, 2015].....	45
Figure I-12 Evolution des rapports C/S et A/S d'une pâte TCV âgée de 6 mois en fonction de la température [Bach <i>et al</i> , 2012] .....	46
Figure I-13 Effet de la température sur la minéralogie d'une pâte TCV (37,5 % CEM I, 32,5 % FS, 30 % CV) après 12 mois de cure [Bach <i>et al</i> , 2012] .....	47
Figure I-14 Courbe d'équilibre du rapport C/S solide en fonction de la concentration en calcium liquide de la solution interstitielle [El Bitouri, 2015].....	48
Figure I-15 Décalcification progressive d'une pâte de ciment [Adenot, 1992].....	49
Figure I-16 Quantité en calcium lixiviée en fonction de la racine carrée du temps [Tognazzi, 1998].....	49
Figure I-17 Profil de calcium au MEB d'une pâte CEM I E/C = 0,5 pour une attaque simple et accélérée [Carde <i>et al</i> , 1996].....	51
Figure I-18 Utilisation de phénolphthaléine pour caractériser l'épaisseur dégradée [Nguyen <i>et al</i> , 2007].....	52
Figure I-19 Photo d'échantillons lixiviés durant 114 jours en eau pure [Kamali <i>et al</i> , 2008].	52
Figure I-20 Evolution des rapports C/S depuis la surface lixiviée après 9 mois d'essai [Codina, 2007].....	54

Liste des figures

Figure I-21 Représentation des différents fronts de dissolution du modèle 1D avec $\eta = x^2t$ où x est la distance du bord de l'échantillon et t la durée de la lixiviation [Adenot, 1992].....	56
Figure I-22 Comparaison entre les résultats expérimentaux [Hasni, 2004] et du modèle pour le CEM I (le ratio surface exposé/volume de solution est de $4m^{-1}$ ) [Sellier <i>et al</i> , 2011].....	59
Figure I-23 Prise en compte des cinétiques d'échanges dans le cas des liants bas-pH [El Bitouri <i>et al</i> , 2016].....	60
Figure I-24 Profil de calcium solide de la pâte CEM I (gauche) et du mélange CEM I + 30% fumée de silice (droite) [Carde <i>et al</i> , 1996] .....	63
Figure I-25 Evolution du module de Young en fonction de la concentration en ion calcium [Gérard, 1996] .....	63
Figure I-26 Evolution de la micro-dureté en fonction de la profondeur dégradée [Torrenti <i>et al</i> , 1998].....	64
Figure I-27 Courbe contrainte-déformation suite à un essai de compression sur éprouvettes creuses selon plusieurs échéances de dégradation [Nguyen, 2005] .....	64
Figure I-28 Montage de l'essai de compression du béton avec le dispositif des capteurs et de l'extensomètre [Nguyen, 2005].....	65
Figure I-29 Dispositif expérimental pour l'essai de compression [Carde <i>et al</i> , 1997] .....	66
Figure I-30 Schéma du dispositif d'essai couplé chimie-mécanique [Schneider et Chen, 1998] .....	67
Figure I-31 Influence du couplage lixiviation-relaxation sur le comportement résiduel d'une poutre dégradée en fibre inférieure [Le Bellégo, 2001] .....	67
Figure I-32 Schéma du dispositif de fluage en compression a) et de fluage en flexion b) [Hasni, 2004].....	68
Figure I-33 Déformation totales (fluage compression) des bétons CEM I (courbe bleue) et CEM V (courbe rose) en immersion dans la chaux [Hasni, 2004] .....	68
Figure I-34 Déformation totales (fluage compression) des bétons CEM I (courbe bleue) et CEM V (courbe rose) des bétons en immersion dans le nitrate d'ammonium [Hasni, 2004] .....	69
Figure I-35 Schéma du dispositif de fluage sous nitrate d'ammonium [Torrenti <i>et al</i> , 2008].	70
Figure I-36 Evolution des déformations totales sous eau et sous nitrate d'ammonium [Torrenti <i>et al</i> , 2008].....	70
Figure I-37 Evolution de $1 - V$ en fonction de la concentration en calcium en solution [Gérard, 1996].....	72
Figure I-38 Evolution de la résistance de compression uniaxiale en fonction de la concentration en calcium [Torrenti <i>et al</i> , 1998].....	73
Figure I-39 Courbes contrainte-déformation en fonction de l'état de dégradation [Nguyen, 2005].....	74
Figure I-40 Simulation du comportement en traction [Sellier <i>et al</i> , 2011] .....	76
Figure I-41 Simulation du comportement en compression [Sellier <i>et al</i> , 2011] .....	76
Figure II-1 Cycle de vie des échantillons bas-pH .....	87
Figure II-2 Schéma des échantillons avant mise en lixiviation.....	88
Figure II-3 Flux de calcium lixivié lors des dégradations chimiques .....	89
Figure II-4 Flux des ions lixiviés lors des dégradations chimiques .....	91
Figure II-5 Gamme de couleur de l'indicateur coloré Rainbow Indicator selon la valeur du pH .....	93

Liste des figures

Figure II-6 Protocole d'analyse MEB/EDS .....	94
Figure II-7 Protocole d'analyse MEB/EDS pour les zones de transition .....	94
Figure II-8 Protocole d'analyse MEB/EDS pour la dégradation à l'eau .....	95
Figure II-9 Comparaison des modes de cure sur la distribution des rapports C/S .....	96
Figure II-10 Distribution des rapports C/S du matériau sain .....	97
Figure II-11 Evolution de l'épaisseur dégradée de $T_L$ par indicateurs colorés (a- phénolphtaléine, b- Rainbow-pH) .....	98
Figure II-12 Evolution de l'épaisseur dégradée de $T_{CV}$ par indicateurs colorés (a- phénolphtaléine, b- Rainbow-pH) .....	99
Figure II-13 Evolution du rapport C/S le long du rayon après 15 jours de dégradation .....	100
Figure II-14 Evolution de l'épaisseur dégradée selon les différentes techniques d'analyses .	101
Figure II-15 Evolution du rapport C/S le long du rayon en fonction du temps d'exposition à la dégradation .....	104
Figure II-16 Représentation des différentes zones pour $T_L$ après 90 jours de dégradation ...	105
Figure II-17 Comparaison de la distribution des rapports C/S pour un même C/S moyen à différentes échéances ( $T_L$ ) .....	106
Figure II-18 Comparaison de la distribution des rapports C/S pour un même C/S moyen à différentes échéances ( $T_{CV}$ ) .....	107
Figure II-19 Comparaison entre dégradation à l'eau et dégradation au nitrate d'ammonium	108
Figure II-20 Evolution des rapports C/S selon le rayon pour la dégradation à l'eau pure .....	109
Figure II-21 Comparaison de la distribution des rapports C/S pour les deux types de dégradation .....	111
Figure II-22 Evolution de la distribution des rapports C/S le long du rayon ( $T_L$ ) .....	112
Figure II-23 Evolution de la distribution des rapports C/S le long du rayon après 45 jours d'immersion dans le nitrate d'ammonium ( $T_L$ ) .....	114
Figure II-24 Distribution des rapports C/S pour un C/S moyen de 0,24 .....	115
Figure II-25 Evolution de la distribution des rapports C/S le long du rayon ( $T_{CV}$ ) .....	117
Figure II-26 Evolution de la distribution des rapports C/S le long du rayon après 45 jours d'immersion dans le nitrate d'ammonium ( $T_{CV}$ ) .....	119
Figure II-27 Schéma de principe des réactions de dissolution/précipitation .....	123
Figure II-28 Courbe d'équilibre de l'évolution du rapport C/S en fonction de la concentration de calcium en solution .....	125
Figure II-29 Evolution des rapports C/S pour la dégradation à l'eau ( $T_L$ ) .....	125
Figure II-30 Courbes d'équilibres des C-S-H .....	128
Figure II-31 Evolution du ratio C/S moyen sur C/S moyen initial .....	130
Figure II-32 Evolution des phases solides des hydrates (a), des anhydres et aluminates (b).	132
Figure II-33 Distribution des rapport C/S des C/S moyen expérimentaux à la surface .....	134
Figure II-34 Simulation d'une dégradation suite à une exposition à l'eau pure dès 28 jours	137
Figure II-35 Simulation d'une dégradation suite à une exposition à l'eau pure après 24 mois en cure endogène .....	138
Figure III-1 Préparation des éprouvettes cylindriques avant dégradation (a) pâte de ciment (b) béton (c) béton fluage .....	150
Figure III-2 Préparation des éprouvettes prismatiques avant dégradation .....	150
Figure III-3 Schéma de principe des échantillons pour les essais de porosité à l'eau .....	151



## Liste des figures

---

Figure III-4 Schéma de principe des échantillons pour les essais de porosimétrie mercure..	153
Figure III-5 Evolution de la porosité accessible à l'eau en fonction de la section dégradée..	154
Figure III-6 Evolution de la porosité en fonction de l'évolution du rapport C/S moyen de la pâte .....	156
Figure III-7 Evolution idéalisé des rapports C/S selon le rayon .....	156
Figure III-8 Evolution de la porosité le long du rayon au cours de la dégradation chimique	157
Figure III-9 Comparaison porosité moyenne calculée avec la porosité moyenne expérimentale .....	158
Figure III-10 Evolution de l'écart entre porosité à l'eau et porosité au mercure.....	159
Figure III-11 Evolution de la distribution des pores au cours de la dégradation ( $T_L$ ) .....	160
Figure III-12 Evolution de la distribution des pores au cours de la dégradation ( $T_{CV}$ ) .....	161
Figure III-13 Planning d'essai de résistance en compression des pâtes de ciment .....	161
Figure III-14 Schéma de principe et photo de l'essai de résistance en compression sur pâte de ciment .....	162
Figure III-15 Conservation des échantillons sains .....	163
Figure III-16 Evolution du comportement mécanique sain des pâtes bas-pH $T_L$ en compression .....	163
Figure III-17 Evolution du comportement mécanique sain des pâtes bas-pH $T_{CV}$ en compression .....	163
Figure III-18 Evolution du comportement mécanique des pâtes $T_L$ au cours du temps .....	164
Figure III-19 Evolution du comportement mécanique des pâtes $T_{CV}$ au cours du temps .....	165
Figure III-20 Représentation schématique de l'évolution des propriétés mécaniques dans la zone dégradée.....	166
Figure III-21 Evolution de la perte de raideur dans la zone dégradée en fonction de l'épaisseur dégradée .....	168
Figure III-22 Evolution idéalisé du module d'Young le long du rayon .....	169
Figure III-23 Comparaison de l'évolution du module prédite par le modèle avec les observations expérimentales.....	170
Figure III-24 Influence des différents paramètres sur le comportement en compression.....	171
Figure III-25 Résultat de l'identification des paramètres .....	171
Figure III-26 Evolution de $R_c$ et $\epsilon_{pic}$ en fonction du rapport C/S .....	172
Figure III-27 Identification des paramètres sur l'essai après 90 jours de dégradation .....	173
Figure III-28 Loi de comportement en compression en fonction du rapport C/S .....	173
Figure III-29 Champs des rapport C/S pour chaque échéance.....	174
Figure III-30 Résultat de simulation des essais expérimentaux .....	174
Figure III-31 Instants d'analyse du comportement en compression.....	175
Figure III-32 Evolution des champs de contraintes au cours de la dégradation pour une même force appliquée dans la phase élastique.....	176
Figure III-33 Champs d'endommagement de compression global et localisé au pic de la loi de comportement.....	177
Figure III-34 Champs d'endommagement dans la phase post-pic au cours de la dégradation .....	178
Figure III-35 Dispositif d'essai en compression sur béton .....	180
Figure III-36 Planning d'essai sur béton.....	181

---

## Liste des figures

---

Figure III-37 Dispositif de l'essai de traction directe .....	181
Figure III-38 Schéma d'instrumentation des éprouvettes de fluage et de retrait [Cagnon, 2015] .....	182
Figure III-39 Dispositif de l'essai de fluage .....	184
Figure III-40 Comportement mécanique en compression des bétons $T_L$ .....	185
Figure III-41 Comportement mécanique en compression des bétons $T_{CV}$ .....	186
Figure III-42 Représentation de l'évolution des propriétés mécaniques pour un échantillon	186
Figure III-43 Evolution de la perte de module dans la zone dégradée en fonction de l'épaisseur dégradée .....	187
Figure III-44 Evolution du comportement à la traction directe au cours de la dégradation ..	188
Figure III-45 Déformations totales des bétons bas-pH $T_L$ (a) et $T_{CV}$ (b) .....	190
Figure III-46 Comparaison des déformations des bétons $T_L$ avec [Hasni, 2004] et [Leung PaH Hang, 2015].....	190
Figure III-47 Comparaison des déformations des bétons $T_{CV}$ avec [Hasni, 2004] et [Leung Pah Hang, 2015].....	191
Figure E-0-1 Evolution du comportement mécanique des pâtes $T_L$ en compression saines..	222
Figure E-0-2 Evolution du comportement mécanique des pâtes $T_L$ en compression en cours de dégradation .....	222
Figure E-0-3 Evolution du comportement mécanique des pâtes $T_{CV}$ en compression saines	223
Figure E-0-4 Evolution du comportement mécanique des pâtes $T_{CV}$ en compression en cours de dégradation .....	223



## Liste des tableaux

Tableau I-1 Rapport moyen C/S et A/S des pâtes de ciment composées au laitier âgées de 20 ans [Taylor <i>et al</i> , 2010] .....	34
Tableau I-2 Synthèse des formulations de liants bas-pH [Leung Pah Hang, 2015].....	36
Tableau I-3 Critères du cahier des charges pour les matériaux bas-pH de l'ANDRA [Leung Pah Hang, 2015], [Cau-dit-Coumes <i>et al</i> , 2006].....	38
Tableau I-4 Proportions liants bas-pH ANDRA [Leung Pah Hang, 2015].....	38
Tableau I-5 Formulation des bétons bas-pH ANDRA en kg pour 1 m <sup>3</sup> de béton [Leung Pah Hang, 2015].....	39
Tableau I-6 Caractéristiques des bétons bas-pH ANDRA [Leung Pah Hang, 2015] .....	39
Tableau I-7 Résultats antérieurs de lixiviation de matériaux cimentaires .....	53
Tableau II-1 Composition chimique des constituants anhydres des liants bas-pH.....	86
Tableau II-2 Comparaison des flux lixiviés de différents liants .....	90
Tableau II-3 Evolution de l'épaisseur dégradée par indicateurs colorés .....	99
Tableau II-4 Evolution de l'épaisseur dégradée par analyse MEB/EDS.....	100
Tableau II-5 Comparaison des cinétiques de dégradation par nitrate d'ammonium.....	103
Tableau II-6 Données d'entrées du modèle .....	127
Tableau II-7 Equilibre des anhydres .....	128
Tableau II-8 Equilibre des aluminates .....	128
Tableau II-9 Valeur des paramètres de calage .....	130
Tableau II-10 Proportion des groupes identifiés expérimentalement pour le C/S moyen de surface expérimental .....	135
Tableau II-11 Proportion de chaque espèce prédit par le modèle pour le C/S moyen expérimental.....	135
Tableau III-1 Composition des bétons bas-pH pour 1 m <sup>3</sup> de béton avec les masses des constituants en kg .....	147
Tableau III-2 Caractéristiques principales des granulats .....	147
Tableau III-3 Caractéristiques du superplastifiant .....	148
Tableau III-4 Evolution de la porosité accessible à l'eau des pâtes de ciment hydratés au cours de la dégradation .....	153
Tableau III-5 Evolution du volume molaire des C-S-H en fonction du rapport C/S [Roosz et al, 2018].....	155
Tableau III-6 Evolution de la porosité accessible au mercure (en %) .....	158
Tableau III-7 Taille des pores de C-S-H à différentes échelles [Jennings, 2008].....	159
Tableau III-8 Evolution des performances mécaniques au cours de la dégradation (T <sub>L</sub> ) .....	165
Tableau III-9 Evolution des performances mécaniques au cours de la dégradation (T <sub>CV</sub> ) ....	166
Tableau III-10 Paramètres identifiés sur la pâte saine T <sub>L</sub> .....	171
Tableau III-11 Paramètres identifiés sur l'essai mécanique après 90 jours de dégradation ...	172
Tableau III-12 Evolution des propriétés principales des bétons bas-pH au cours de la dégradation.....	184



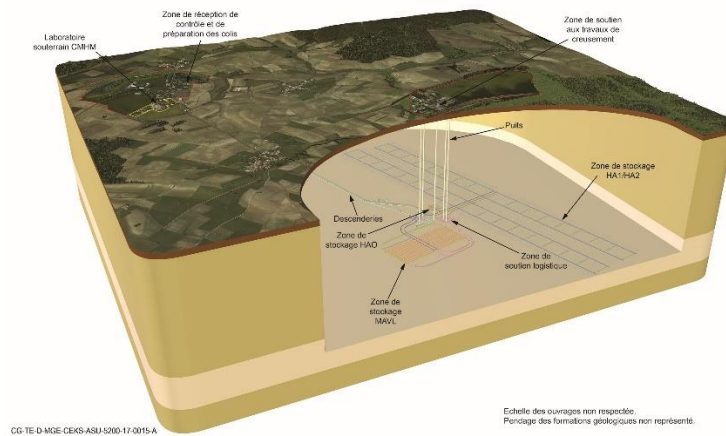
---

# **Introduction générale**

---



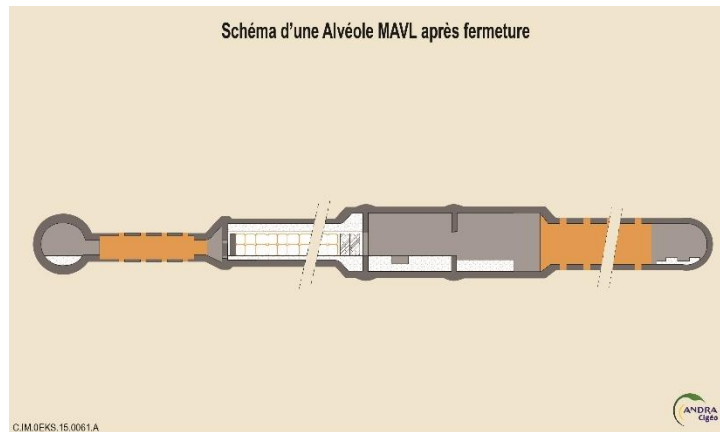
L'industrie du nucléaire entraîne la production d'un nombre conséquent de déchets radioactifs. La gestion de ces déchets, dangereux pour l'homme et l'environnement, est à la charge de l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs (Andra). Pour répondre à cette problématique l'Andra a mis au point le projet Cigéo (Figure 0-1) : un centre de stockage en profondeur dans une formation géologique stable afin d'assurer le conditionnement des déchets sur de longues périodes. Le site de Bure dans le secteur de la Meuse et de la Haute-Marne a été choisi pour accueillir le centre grâce à la présence, à une profondeur d'environ 400 à 600 mètres, d'une couche géologique datant du Callovo-Oxfordien, constituée d'argilites. C'est dans cette couche géologique, favorable au stockage des déchets grâce à ses propriétés intrinsèques, que seront construites les infrastructures du centre de stockage.



**Figure 0-1 Schéma d'implantation du centre de stockage Cigéo**

Les déchets moyenne activité à vie longue (MA-VL) seront placés dans des ouvrages de stockage constitués pour l'essentiel de bétons armés dont les fonctions premières sont d'assurer la stabilité mécanique des structures sur une période, à minima, séculaire. De plus, ces ouvrages permettront d'assurer, à long terme, le confinement de la radioactivité contenue dans les déchets. Les alvéoles de stockage seront fermées, aux deux extrémités, par des dispositifs qui font intervenir des éléments en argile et des massifs d'appuis en béton ou par des dispositifs analogues faisant intervenir un noyau en argile gonflante (Figure 0-2).





**Figure 0-2 Schéma d'une alvéole MA-VL après fermeture**

Cependant, afin d'assurer leurs fonctions, les constitutifs des scellements, aux deux extrémités, doivent respecter plusieurs conditions. Premièrement, s'agissant de pièces massives, la chaleur d'hydratation de ces matériaux doit être faible afin d'éviter le phénomène de fissuration au jeune âge. Deuxièmement, les matériaux cimentaires ne doivent pas générer de dégradations physiques et chimiques sur les composants en argile, afin de ne pas entraîner de modification significative des propriétés de l'argile. Ainsi, l'utilisation de bétons classiques n'est pas envisageable à cause du pH de la solution interstitielle aux alentours de 13. Ainsi, comme nous le verrons, l'Andra a mis au point un cahier des charges spécifique pour ces composants de bétons :

- Le pH de la solution interstitielle doit être inférieur à 11 pour minimiser la réactivité vis-à-vis des matériaux argileux.
- La chaleur d'hydratation doit être minimisée pour que, lors de la prise, le béton ne dépasse pas une température maximale de 20°C.
- Une résistance en compression d'au moins 70 MPa
- Un retrait total compris entre 500 et 600  $\mu\text{m}/\text{m}$  (équivalent au retrait des BHP).
- Une durée pratique d'utilisation d'environ 2h (10 cm d'affaissement au cône d'Abrams).

Des nombreuses études ont donc été menées afin de mettre au point des formulations respectant les différents critères du cahier des charges ainsi que d'étudier leurs caractéristiques [Cau dit Coumes *et al.*, 2006 ; Codina, 2007 ; Garcia et Verdier, 2009 ; Leung Pah Hang, 2015]. Ces travaux ont permis de mettre au point deux formulations différentes « faible chaleur d'hydratation/bas-pH » abrégées dans ce manuscrit par bas-pH. Les deux formulations sont

composées d'un liant ternaire présentant une forte substitution du clinker et une haute teneur en silice (condition indispensable à la diminution du pH de la solution interstitielle).

A long terme, ces bétons vont être soumis à une dégradation induite par l'eau présente dans la couche d'argile. Cette dégradation entraîne, par lixiviation, une neutralisation partielle du ciment hydraté avec une déstabilisation des phases. Ces liants présentent certaines spécificités comme une absence de Portlandite et un faible rapport C/S des C-S-H. Il est donc nécessaire de comprendre l'impact d'une telle dégradation sur le comportement des bétons bas-pH par rapport aux bétons ordinaires qui présentent des taux de substitution du clinker moindre.

L'objectif de ce travail sera donc double. Premièrement, caractériser l'impact de la dégradation chimique sur le comportement physico-chimique des liants bas-pH de manière à proposer un modèle permettant de décrire l'évolution de la microstructure en condition endogène et exogène. Deuxièmement, caractériser l'impact de la dégradation chimique sur l'évolution du comportement mécanique des liants bas-pH afin de proposer une loi d'évolution des propriétés mécaniques.

Ainsi, le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une revue bibliographique. Cette synthèse aura plusieurs objectifs : réaliser un rappel sur la mise au point des liants bas-pH et des formulations spécifiques validés par l'Andra. Présenter la spécificité des liants bas-pH par rapport à des liants courants, comme l'absence de portlandite, la présence de C-S-H avec un rapport C/S inférieur à 1 et avec une évolution chimique à long terme. Enfin ce chapitre illustrera l'état des connaissances sur les mécanismes et la prédiction de la dégradation de ces liants spécifiques ainsi que leurs impacts sur le comportement mécanique.

Le deuxième chapitre concernera la mise au point d'un modèle capable de décrire l'évolution de la microstructure en condition endogène et exogène. Pour cela, nous avons mis au point un programme permettant de caractériser les mécanismes de dégradation des liants bas-pH à l'aide d'un protocole de dégradation accélérée et de différentes analyses. Les observations expérimentales nous serviront ensuite pour valider le modèle proposé.

Le troisième chapitre concernera l'impact d'une dégradation chimique sur le comportement mécanique des liants bas-pH. Pour cela, une étude expérimentale sur des pâtes de ciment a été effectuée nous permettant de proposer des lois d'évolution des résistances mécaniques. Une étude expérimentale a aussi été menée sur bétons pour nous permettre de valider ces lois.



---

# **Chapitre I : Revue bibliographique**

---



<b>I. Chapitre I : Revue bibliographique .....</b>	<b>25</b>
Introduction .....	29
I.1. Conception des liants bas-pH .....	30
<i>I.1.1. Des ciments Portland aux liants bas-pH.....</i>	<i>30</i>
<i>I.1.1.1. Les ciments Portland.....</i>	<i>30</i>
<i>I.1.1.2. Effet des additions minérales .....</i>	<i>32</i>
I.1.1.2.1. Additions pouzzolaniques.....	33
I.1.1.2.2. Additions hydrauliques.....	34
<i>I.1.1.3. Développement des liants bas-pH.....</i>	<i>34</i>
<i>I.1.2. Mise au point des liants bas-pH.....</i>	<i>37</i>
<i>I.1.2.1. Spécifications .....</i>	<i>37</i>
<i>I.1.2.2. Formulation .....</i>	<i>38</i>
I.2. Evolution chimique des liants bas-pH .....	40
<i>I.2.1. Spécificités de l'évolution chimique et minéralogique des liants bas-pH en condition endogène .....</i>	<i>40</i>
<i>I.2.2. Evolution du solide sous dégradations chimiques .....</i>	<i>47</i>
<i>I.2.2.1. Lixiviation .....</i>	<i>47</i>
I.2.2.1.1. Phénoménologie pour les liants à base de CEM I .....	47
I.2.2.1.2. Essai de dégradation accélérée .....	49
I.2.2.1.3. Caractérisation expérimentale .....	51
I.2.2.1.4. Evolution de l'épaisseur dégradée .....	53
<i>I.2.3. Modélisation de l'évolution chimique des liants bas-pH.....</i>	<i>54</i>
<i>I.2.3.1. Modélisation des équilibres thermodynamiques.....</i>	<i>55</i>
<i>I.2.3.2. Modèles macroscopiques de dégradations chimiques.....</i>	<i>55</i>
I.2.3.2.1. Modélisation de la lixiviation à l'eau pure .....	55
I.2.3.2.2. Modélisation de la lixiviation au nitrate d'ammonium .....	57
<i>I.2.3.3. Approches macroscopiques couplant équilibre et cinétique .....</i>	<i>59</i>
I.3. Evolution des propriétés mécaniques des bétons sous dégradation chimique.....	60
<i>I.3.1. Evolution de la microstructure.....</i>	<i>60</i>
<i>I.3.2. Comportement mécanique des bétons soumis à une dégradation chimique.....</i>	<i>62</i>
<i>I.3.2.1. Impact sur les propriétés instantanées des bétons.....</i>	<i>62</i>
<i>I.3.2.2. Impact sur le comportement différé des bétons .....</i>	<i>66</i>
<i>I.3.3. Simulation du comportement mécanique des bétons.....</i>	<i>71</i>

<i>I.3.3.1. Modèles macroscopiques de prise en compte de l'effet de la dégradation chimique sur le comportement mécanique des bétons .....</i>	<i>71</i>
<i>I.3.3.2. Prise en compte du cumul des évolutions chimiques sur le comportement mécanique</i>	<i>76</i>
Conclusion .....	78

## **Introduction**

Dans le cadre du projet Cigéo développé par l'Andra, les déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue (déchets MA-VL) seront stockés dans des structures en bétons. Le système de scellement de ces structures consiste en un noyau argileux pris entre des massifs d'appuis en béton

Afin d'assurer la stabilité de ce système de scellement, un cahier des charges a été défini pour les matériaux cimentaires nécessaires. Ainsi, ces composants doivent respecter certaines propriétés lors de leur mise en place de même que présenter une interaction chimique limitée avec les milieux argileux.

A cette fin, des liants spécifiques, de faible chaleur d'hydratation / bas-pH ont été formulés. Ces liants possèdent une évolution chimique à long terme importante qui rend nécessaire des spécifications qui sortent des contraintes de liants courants. Par ailleurs, du fait des durées sur lesquelles ces ouvrages doivent assurer un maintien mécanique, une description des couplages évolutions chimiques/évolutions physiques est obligatoire.

Ainsi, dans ce chapitre nous ferons une revue bibliographique ayant plusieurs objectifs. Le premier est de présenter le principe de formulation des liants bas-pH qui seront utilisés dans le projet Cigéo. Le second objectif est de présenter l'évolution chimique à long terme de ces matériaux spécifiques en condition endogène mais aussi de l'évolution des matériaux exposés à une dégradation chimique. Enfin, le dernier objectif aura pour but de présenter l'impact d'une dégradation chimique sur le comportement mécanique des matériaux cimentaires.



## I.1. Conception des liants bas-pH

### I.1.1. Des ciments Portland aux liants bas-pH

#### I.1.1.1. Les ciments Portland

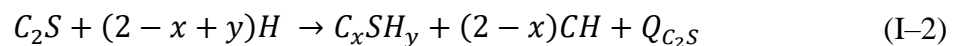
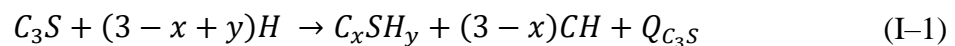
Le ciment Portland est un des ciments le plus souvent utilisé dans le domaine du Génie Civil. Il est constitué majoritairement de clinker (plus de 90%) et de différents constituants secondaires (régulateurs de prise, sulfates de calcium, etc., ...). Pour les différentes réactions chimiques, la notation cimentière est utilisée et rappelée dans l'ANNEXE A : Notation cimentière.

Le clinker est lui-même composé de différentes espèces chimiques, dont leurs proportions dans le mélange doivent respecter la norme [NF EN 197-1,2012]. Les clinkers silico-calcaires sont composés pour au moins 2/3 d'alite ( $C_3S$ ) et de bélite ( $C_2S$ ) et pour le tiers restant d'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et aluminoferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ).

L'hydratation du ciment est le produit de plusieurs réactions chimiques complexes, exothermiques et thermoactivées qui lors de la mise en contact des phases anhydres avec de l'eau conduisent à la formation d'un solide à microstructure complexe.

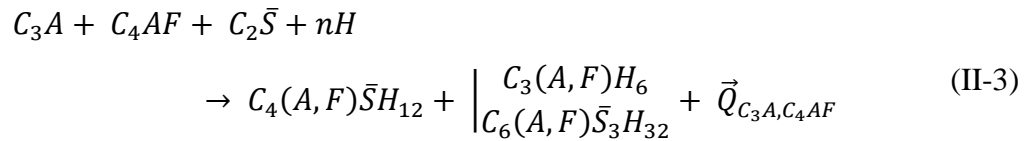
Cependant, on peut résumer les équations bilans et la stœchiométrie des réactions d'hydratation du ciment par celles des 4 constituants principaux :  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ .

Ainsi, l'hydratation du  $C_3S$  et du  $C_2S$  conduit à la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de portlandite (CH). La portlandite provient de l'excès de calcium dans la solution lors de la formation des C-S-H. La réaction du  $C_3S$  est plus rapide et engendre un plus grand dégagement de chaleur que la réaction du  $C_2S$ .



L'hydratation du  $C_3A$  est une réaction très rapide et très exothermique qui conduit à la formation d'hexahydrates en cas d'absence de sulfate de calcium. Lorsqu'il y a ajout de sulfate de calcium (sous forme de gypse), la cinétique d'hydratation est plus lente ce qui permet de réguler la prise de ciment. Cet ajout conduit en premier lieu à la formation d'ettringite. Une fois le gypse consommé, l'ettringite se dissout afin de former des monosulfoaluminates hydratés

(phases AFm). L'hydratation du  $C_4AF$  se conduit de manière similaire au  $C_3A$  mais avec une cinétique plus lente et les hydrates formés contiennent du fer ( $Fe_2O_3$ ).



Le principal produit formé lors de l'hydratation du clinker est le silicate de calcium hydraté (C-S-H), ce sont des composés « non stœchiométriques » dont la composition est caractérisée par le rapport  $CaO/SiO_2$  (C/S). La structure et les caractéristiques thermodynamiques de ces hydrates dépendent de leurs conditions de formations (quantité calcium et silicium, composition solution interstitielle) [Adenot, 1992].

Le premier facteur est le rapport C/S ( $CaO/SiO_2$ ) qui varie en fonction de la composition aqueuse et de la concentration en calcium d'après [Adenot, 1992]. Classiquement, pour le ciment Portland, on considère que les C-S-H présentent un rapport C/S compris entre 0,83 et 1,6. De plus, [Richardson, 1999] observe que le rapport molaire C/S moyen d'une pâte de ciment est de 1,75 et qu'il varie entre 1,2 et 2,3 (Figure I-1).

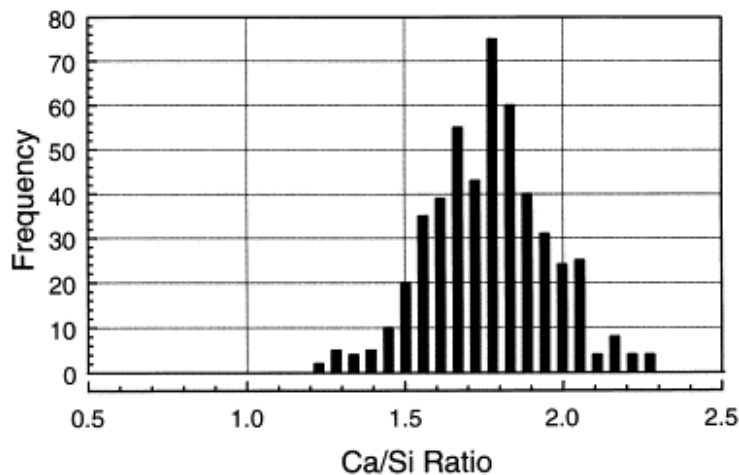


Figure I-1 Histogramme de fréquence des rapports C/S d'une pâte de ciment Portland âgée entre 1 jour et 3 ans et demi [Richardson, 1999]

Le second facteur représente la quantité d'eau entrant dans la structure des C-S-H et est caractérisé par le rapport H/S ( $H_2O/SiO_2$ ). Plusieurs auteurs relient le rapport H/S avec le rapport C/S et proposent ainsi une loi pour un matériau non saturé, [Fuji et Kondo, 1981], [Brouwers, 2004], [Adenot, 1992].

$$\frac{H}{S} = \frac{C}{S} + 0,8 \quad (I-4)$$

Cependant, [Wang *et al*, 2019] montre que l'eau structurale pour un C-S-H avec un rapport C/S de 1,65 présente un rapport H/S de 1,4.

Le comportement mécanique est séparé en deux catégories [Jennings, 1992] [Constantinides et Ulm, 2004]. D'un côté des C-S-H de faible densité ou C-S-H LD (Low Density) avec un module d'élasticité de l'ordre de 21-22 GPa et, de l'autre, des C-S-H de haute densité ou C-S-H HD (High Density) avec un module proche des 30 GPa (Figure I-2).

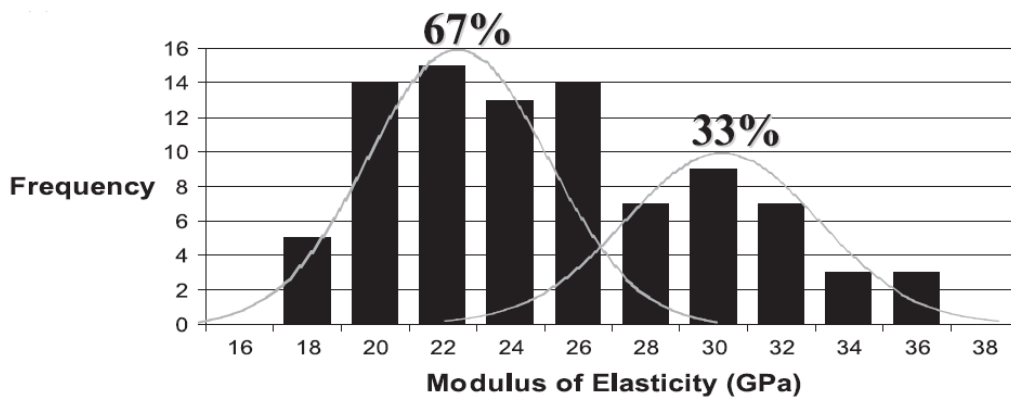


Figure I-2 Histogramme de fréquence du module d'élasticité des C-S-H [Constantinides et Ulm, 2004]

Le deuxième hydrate produit lors de l'hydratation du clinker, la portlandite (CH en notation cimentaire), est une phase cristalline. L'assemblage de fines plaquettes hexagonales forme une structure en feuillets. Ce produit tamponne le pH des bétons à 12,6 à cause de la solubilité du calcium dans l'eau de 22 mmol (Ca)/L à 25°C et de la pression atmosphérique [Lothenbach *et al*, 2008]. C'est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée.

Lors de l'hydratation, on observe aussi la formation de phases d'aluminoferrites monocalcique (AFm) et d'aluminoferrites tricalcique (AFt), qui se trouve majoritairement sous la forme d'ettringite. L'assemblage de ces phases se fait sous formes de fines plaquettes hexagonales avec un clivage marqué selon le plan de base.

#### I.1.1.2. Effet des additions minérales

Pour répondre aux enjeux écologiques, le ciment peut être substitué, en partie, par une addition minérale afin de réaliser des économies d'énergie, une réduction de coûts de production et de l'empreinte environnementale du béton.

On distingue les additions pouzzolaniques (comme la fumée de silice et les cendres volantes) qui nécessitent la présence de ciment pour réagir, des additions hydrauliques (comme le laitier) qui possèdent, au même titre que le clinker, une propriété hydraulique latente.

#### I.1.1.2.1. Additions pouzzolaniques

Les additions pouzzolaniques comme la fumée de silice ou les cendres volantes sont des sous-produits industriels. La première est issue de la production du métal de silicium et des alliages de ferrosilicium. La seconde est issue des dépeussierages des centrales thermiques, leurs compositions chimiques dépendent de l'origine de ces cendres volantes. En effet, leur composition est liée au combustible qui a été utilisé. L'utilisation de ces deux matériaux est encadrée par des normes [NF EN 13263-1, 2009] pour la fumée de silice et [NF EN 450-1, 2005] pour les cendres volantes.

L'intérêt de ces matériaux est leur forte teneur en silice. Celle-ci va réagir avec la portlandite, formée lors de l'hydratation du clinker, pour former des nouveaux C-S-H, secondaires, en plus des C-S-H, primaires, issus de l'hydratation du clinker. Ces C-S-H secondaires ont pour particularité de posséder un rapport C/S plus faible que celui des C-S-H primaires. Selon les études ces rapports peuvent être de l'ordre de 0,9 [Berry et Malhotra, 1987] à 1,5 [Papadakis, 2000] en passant par 1,1 et 1,2 [Justnes, 1992], [Adenot, 1992], [Waller, 1999]. De même, la valeur des rapports H/S varie de 0,5 [Justnes, 1992], [Lu *et al*, 1993] à 2,75 [Bentz et Remond, 1997].

L'utilisation de ces additions pouzzolaniques permet d'améliorer les performances mécaniques à long terme. Plus particulièrement, la fumée de silice permet d'améliorer la durabilité du matériau, cependant, elle entraîne un dégagement de chaleur plus important que pour un ciment Portland et, en grande quantité, elle entraîne une importante demande en eau. L'utilisation de cendres volantes permet de diminuer la chaleur d'hydratation ainsi que le pH de solution interstitielle malgré un retard au niveau des performances mécaniques au jeune âge. De plus, une faible réactivité des cendres volantes a été observée par [Wang *et al*, 2012] où plus de 70% des cendres n'avait pas réagi dans des bétons âgés de 4 ans. Un même problème de réactivité a été observé par [Codina, 2007] pour la fumée de silice. Ceci est due à une mauvaise dispersion du composant dans le matériau, ce qui entraîne la formation de flocculats, réduisant très fortement la cinétique de réaction.

I.1.1.2.2. Additions hydrauliques

Les laitiers de haut-fourneau sont des sous-produits issus de la fonte de métaux dont la particularité est d'être un matériau hydraulique latent. Contrairement au clinker qui s'hydrate au simple contact de l'eau, le laitier vitrifié ne peut s'hydrater que lorsqu'il est mis en contact avec un activant tel que l'eau alcalinisée. Cette activation des laitiers est obtenue grâce au relargage d'alcalins dans la solution interstitielle par la formation des C-S-H et de la portlandite issue de l'hydratation du clinker.

L'utilisation d'additions hydrauliques comme les laitiers de haut-fourneau permet de former des C-S-H avec un rapport C/S plus faible que les C-S-H issus de l'hydratation du clinker. Cependant, les C-S-H issus de l'hydratation du laitier formés en présence de clinker ont un rapport C/S plus grand que s'ils étaient issus de l'hydratation du laitier pur (rapport C/S de l'ordre de 1,1). Cette différence s'explique par la consommation de la portlandite par les laitiers. Celle-ci est d'autant plus grande que la quantité de laitiers dans le liant est importante. En effet, [Richardson, 2000] et [Taylor *et al*, 2010] ont montré que lorsque la quantité de laitier augmente le rapport C/S diminue alors que le rapport A/S augmente (Tableau I-1).

**Tableau I-1 Rapport moyen C/S et A/S des pâtes de ciment composées au laitier âgées de 20 ans [Taylor *et al*, 2010]**

% laitier	C/S	A/S
0	1,81	0,09
10	1,60	0,12
25	1,55	0,13
50	1,32	0,20
75	1,31	0,23
90	1,18	0,20
100	1,08	0,23

L'utilisation du laitier permet la formation de nouveaux C-S-H, la diminution du pH et de la chaleur d'hydratation. Cependant, sa cinétique d'hydratation est faible et peut conduire à des retards de prise lorsqu'il est présent en grande quantité [Taylor, 1997].

I.1.1.3. Développement des liants bas-pH

Le principal objectif du développement des liants bas-pH est, comme leur nom l'indique, d'obtenir des liants où la solution interstitielle présente un pH significativement abaissé par rapport aux ciments courants. La valeur du pH est voisine de 11 contre plus de 13 pour les matériaux à base de liants classiques. Cette diminution du pH a pour but d'améliorer leurs comportements vis-à-vis des agressions extérieures comme la lixiviation.

En effet, le pH d'une solution interstitielle d'un béton courant soumis à la lixiviation évolue au cours du temps et peut être décomposée en 4 phases [Atkinson, 1985] (Figure I-3) :

- 1- Initialement le pH est à 13 et descend jusqu'à 12,5 lorsque les ions alcalins ont été lixiviés.
- 2- Le pH est ensuite tamponné à 12,5 par la Portlandite jusqu'à sa dissolution totale.
- 3- La dissolution non congruente des C-S-H dont le rapport C/S diminue de 1,7 à 0,85 entraîne une diminution du pH de 12,5 à 10,8.
- 4- Enfin la dissolution congruente des C-S-H de rapport C/S à 0,85 jusqu'à disparition du solide est la dernière étape avec un pH du milieu voisin de 10,5

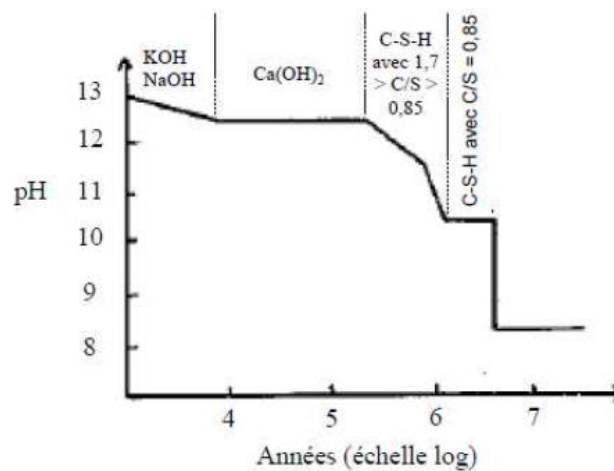


Figure I-3 Evolution du pH de la solution interstitielle d'un béton CEM I soumis à une lixiviation pure (densité de flux=  $10^{-10}$  m/s) [Atkinson, 1985]

Ainsi, afin de pouvoir obtenir une solution interstitielle avec un pH inférieur à 11, il faut limiter la teneur en alcalins dans la solution interstitielle, consommer totalement la portlandite pour éviter que le pH soit tamponné à 12,5 et diminuer le rapport C/S des C-S-H en dessous de 1.

Finalement, le Tableau I-2 répertorie les différentes formulations de liants bas-pH qui ont été élaborées en France et à l'international. Les objectifs de ces formulations, étant principalement une faible chaleur d'hydratation et non une valeur de pH faible, entraînent une grande variété de liants. Cependant, on peut remarquer, que pour obtenir des pH aux alentours de 11 les liants présentent une forte substitution du ciment par des additions du type fumée de silice (FS), cendres volantes (CV) et laitiers de haut-fourneau (L). Ainsi les liants bas-pH, sont des liants binaires avec une très forte teneur en fumée de silice ou des liants ternaires composés de CEM I de fumée de silice et de cendres volantes ou de laitiers de haut-fourneau.

Tableau I-2 Synthèse des formulations de liants bas-pH [Leung Pah Hang, 2015]

Type de liant	Composition	pH de la solution (20°C)	Echéance, conditions de mesure et rapport liquide/solide	Pays et références
Binaire CEM I / FS	CEM I 70 % / FS 30%	12,2	180 jours d'hydratation L/S = 0,55	France - CEA, Andra, EDF - [Bach, 2010]
	CEM I 60 % / FS 40%	11,7	360 jours d'hydratation L/S = 0,55	
		12,2	90 jours d'hydratation L/S = 0,50	Espagne - ENRESA - [García et al., 2007]
		11	58 jours d'hydratation 20 à 25 semaines de lixiviation avec un débit de 0,26 L/an	Finlande - PosivaOy - [Vuorinen et Lehtikoinen, 2005]
	11,3	360 jours d'hydratation	Suisse - EMPA, NAGRA - [Fries et al., 2007]	
	CEM I 50 % / FS 50%	10,6	90 jours d'hydratation. L/S = 1,00	Canada - AECL - [Martino, 2007]
Ternaire CEM I / FS / CV	CEM I 37,5% / FS 32,5% / CV 30%	11,1	360 jours d'hydratation L/S = 0,55	France - CEA, Andra, EDF - [Bach, 2010]
		11,4	360 jours d'hydratation L/S = 0,40	France - CEA, Andra, EDF - [Dauzère, 2010]
	CEM I 35% / FS 35% / CV 30%	10,9	90 jours d'hydratation. L/S = 0,50	Espagne - ENRESA - [García et al., 2007]
	CEM I 40% / FS 20% / CV 40%	11	28 jours d'hydratation accélérée L/S = 0,40	Japon - JAEA, CRIEPI, NUMO - [Nishuchi et al., 2007 ; Kobayashi et al., 2007]
Ternaire CEM I / FS / L	CEM I 20,0% / FS 32,5% / L 42,5%	11,6	360 jours d'hydratation L/S = 0,55	France - CEA, Andra, EDF - [Bach, 2010]
	CEM I 37,5% / FS 31,0% / L 31,5%	11,6	180 jours d'hydratation L/S = 0,55	
	CEM III 90% / Nano silice 10%	12,3	360 jours d'hydratation L/S = 1,1	Suisse - EMPA, NAGRA - [Lotenbach et al., 2008]
Quatemaire CEM I / FS / CV / L	CEM I 33% / FS 40% / CV 13,5% / L 13,5%	12,1	360 jours d'hydratation L/S = 0,50	France - CEA, Andra, EDF - [Codina, 2007]
	CEM I 40% / FS 5% / CV 25% / L 30%	12,7	-	USA - ORNL - [Dole et Matus, 2007]

Cette forte substitution du ciment s'explique par l'existence d'une relation entre le pH de la solution interstitielle et le taux de SiO<sub>2</sub> dans le matériau [Cau-dit-Coumes *et al*, 2006]. Le pH diminue linéairement quand la proportion de silice augmente. Ainsi, pour atteindre un pH de la solution interstitielle inférieure à 11, il est nécessaire d'incorporer au moins 55 % de SiO<sub>2</sub> dans le liant (Figure I-4).

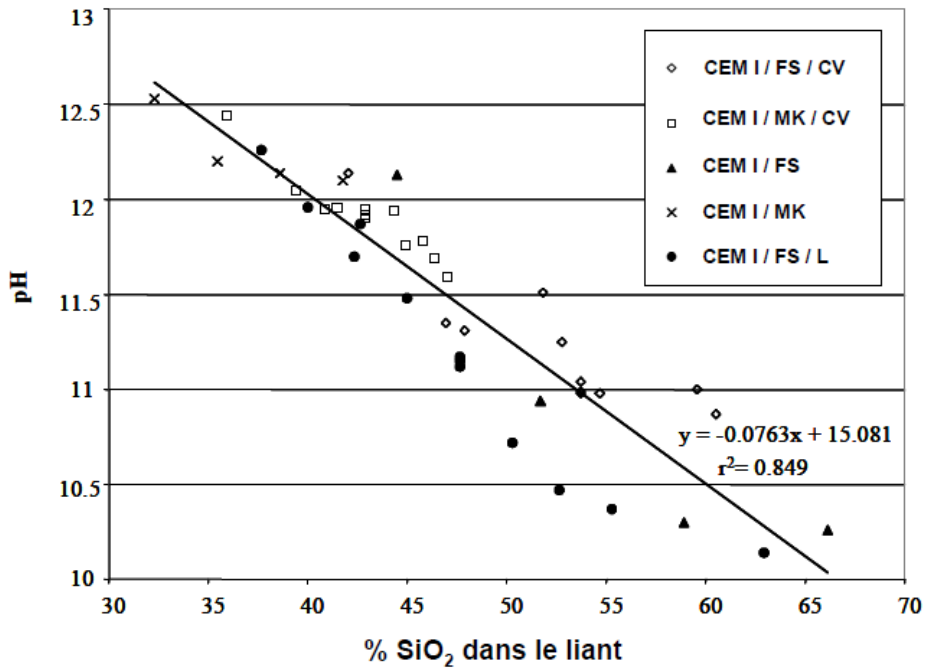


Figure I-4 Evolution du pH en fonction de la teneur en silice dans le liant [Cau-dit-Coumes *et al*, 2006]

Cette forte teneur en silice entraîne une modification des C-S-H en les enrichissant fortement en silice [Bach, 2010]. Ainsi, le rapport C/S des hydrates des liants bas-pH est plus faible que celui des C-S-H obtenus par hydratation classique du clinker dont le rapport C/S est de l'ordre de 1,75 [Richardson, 2000].

### I.1.2. Mise au point des liants bas-pH

#### I.1.2.1. Spécifications

Dans le cadre du projet Cigéo, les formules des bétons bas-pH doivent respecter différents critères définis par l'Andra. Ces critères portent à la fois sur le comportement à l'état frais et à l'état durci des bétons. En se basant sur les résultats et les travaux de [Leung Pah Hang, 2015] et [Cau-dit-Coumes *et al*, 2006] on peut faire une synthèse des critères principaux à respecter ainsi que les paramètres clés associés (Tableau I-3).



## Chapitre I : Revue bibliographique

**Tableau I-3 Critères du cahier des charges pour les matériaux bas-pH de l'ANDRA [Leung Pah Hang, 2015], [Caudit-Coumes *et al*, 2006]**

Liant	Béton	Paramètres clés
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compatibilité chimique avec l'argile                             <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Solution porale à faible alcalinité</li> <li>➢ pH idéalement inférieur à 11</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Haute résistance                             <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Résistance en compression à 90j (cure à 20° et 100% HR) <math>\geq 70</math> MPa</li> </ul> </li> </ul>	Nature du liant Quantité de liant Formulation (E/C)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible chaleur d'hydratation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible dégagement de chaleur                             <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Augmentation de température en condition semi-adiabatique inférieure à 20°C</li> </ul> </li> </ul>	Quantité de ciment
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Approvisionnement simple</li> </ul>		Nature du liant Quantité du liant
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée d'ouvrabilité (2h)</li> </ul>	Quantité d'eau Quantité de superplastifiant
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilité dimensionnelle</li> </ul>	Nature du liant Quantité du liant Compacité du squelette granulaire
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résistant aux agressions du milieu géologique extérieur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tamponnage du pH et sorption des radionucléides</li> </ul>	pH de la solution interstitielle
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible diffusivité et perméabilité pour limiter les transferts de fluides</li> </ul>	Formulation

### I.1.2.2. Formulation

Le respect des critères du cahier des charges a conduit à l'élaboration de deux formulations lors de précédentes études [Codina, 2007], [Garcia et Verdier, 2009] et [Leung Pah Hang, 2015]. Ces deux formulations sont à base de liants ternaires à forte substitution du clinker. La première, T<sub>L</sub>, est composée de CEM I, de fumée de silice et de laitier de haut-fourneau. La seconde, T<sub>CV</sub>, est composée de CEM I, de fumée de silice et de cendres volantes. Les proportions sont données dans le Tableau I-4.

**Tableau I-4 Proportions liants bas-pH ANDRA [Leung Pah Hang, 2015]**

	T <sub>L</sub>	T <sub>CV</sub>
Ciment	20,0%	37,5%
Fumée de silice	32,5%	32,5%
Laitier de haut-fourneau	47,5%	-
Cendres volantes	-	30,0%

Une formulation de béton pour chaque liant a ainsi été élaborée avant d'être finalisée par [Leung Pah Hang, 2005]. Cependant, pour la confection de ces bétons un processus de cobroyage des matières premières du liant doit être effectué afin d'assurer une bonne dispersion de la fumée de silice et donc d'améliorer la réactivité du liant [Bach, 2010] et [Leung Pah Hang, 2015]. La composition des bétons est donnée dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 Formulation des bétons bas-pH ANDRA en kg pour 1 m<sup>3</sup> de béton [Leung Pah Hang, 2015]

	T <sub>L</sub>	T <sub>CV</sub>
Liant	380	375
CEM I 52,5 PM-ES CP 2	76	140,6
Fumée de silice (Condensil FS DM 95)	123,5	121,9
Laitier de haut-fourneau	180,5	-
Cendres volantes	-	112,5
Gravillon lavé du Boulonnais 4/12 mm	949	938
Sable lavé du Boulonnais 0/4 mm	855	845
Eau efficace E <sub>eff</sub>	150	152
E <sub>eff</sub> /L	0,4	0,4
Superplastifiant Chryso Fluid Optima 175	1,5% masse du liant	

Le Tableau I-6 présente les caractéristiques principales de ces bétons formulés par [Leung Pah Hang, 2015]. Tous les critères sont globalement respectés mis à part le critère d'affaissement de 10 cm à 2 heures du liant T<sub>L</sub> où il est seulement de 2 cm. Pour le critère du retrait total, on peut considérer qu'il est respecté même si celui-ci est légèrement supérieur à la valeur limite donné par le cahier des charges. En effet, le retrait total reste analogue à celui de bétons à base de CEM I ou CEM V aux mêmes résistances référencées par l'ANDRA.

Tableau I-6 Caractéristiques des bétons bas-pH ANDRA [Leung Pah Hang, 2015]

	T <sub>L</sub>	T <sub>CV</sub>
Affaissement T <sub>0</sub> (cm)	23 ± 1	22 ± 1
Affaissement T <sub>2heures</sub> (cm)	2	10
Echauffement au jeune âge (°C)	11,7	13,6
pH à 28 jours	11,2	11
pH à 2 ans	10,8	10,7
Résistance en compression à 180 jours (MPa)	86,3 ± 5,8	83,6 ± 0,8
Retrait total à 360 jours (µm/m)	580	530

## I.2. Evolution chimique des liants bas-pH

### I.2.1. Spécificités de l'évolution chimique et minéralogique des liants bas-pH en condition endogène

Les hydrates formés par les réactions d'hydratation des liants bas-pH sont en grande majorité des silicates de calcium hydratés, des aluminosilicates de calcium hydratés et de l'ettringite [Codina, 2007], [Dauzères, 2010], [Bach, 2010], [El Bitouri, 2015] et [Leung Pah Hang, 2015]. Le fort taux de substitution du clinker entraîne la consommation rapide de la Portlandite après sa formation grâce aux réactions de la fumée de silice, des laitiers et/ou des cendres volantes (Figure I-5).

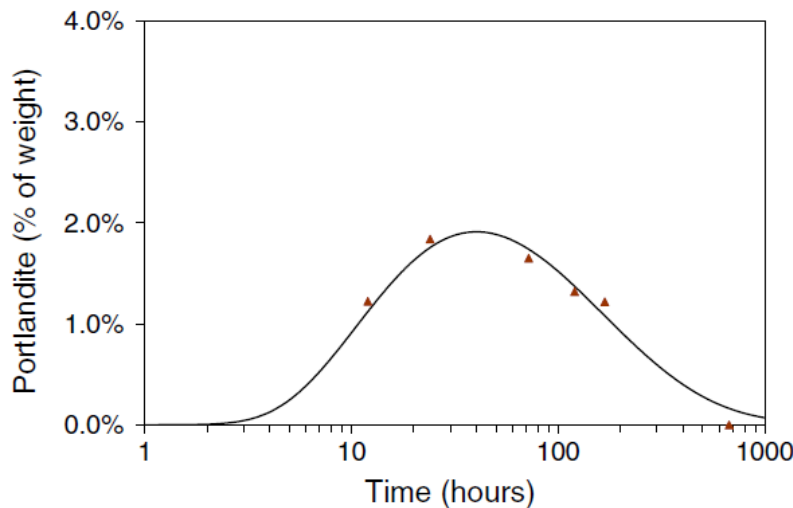


Figure I-5 Evolution de la teneur en portlandite dans le liant  $T_L$  [El Bitouri *et al.*, 2016]. Points expérimentaux issus de [Leung Pah Hang, 2015]

Cependant, certains auteurs [Garcia *et al.*, 2010], [Codina, 2007] observent une quantité résiduelle de portlandite 1 mois après le coulage. Cela est dû à une mauvaise dispersion de la fumée de silice qui entraîne la formation de flocculats empêchant sa réaction [Leung Pah Hang, 2015]. De plus, ces flocculats de silice ont un impact sur la demande en eau initiale en piégeant l'eau de gâchage ce qui ne permet pas une bonne fluidification du mélange anhydre.

Du fait de leur caractère majoritairement amorphe, les C-S-H ne peuvent que très difficilement être étudiés et caractérisés en DRX. Pour étudier leurs stœchiométries et plus précisément leurs rapports C/S, [Bach, 2010] et [Leung Pah Hang, 2015] utilisent une analyse EDS sous MEB. Ainsi, [Leung Pah Hang, 2015] observe, à 28 jours, des rapports C/S allant de 0 à 1,5 avec un C/S moyen respectif de 0,6 et 0,56 pour  $T_L$  et  $T_{CV}$  (Figure I-6). Après 6 mois de cure à 20 °C,

[Bach, 2010] observe des rapports C/S allant de 0 à 1 avec des traces de laitier anhydre dans le cas de TL avec un rapport C/S de 1,2 (Figure I-7).

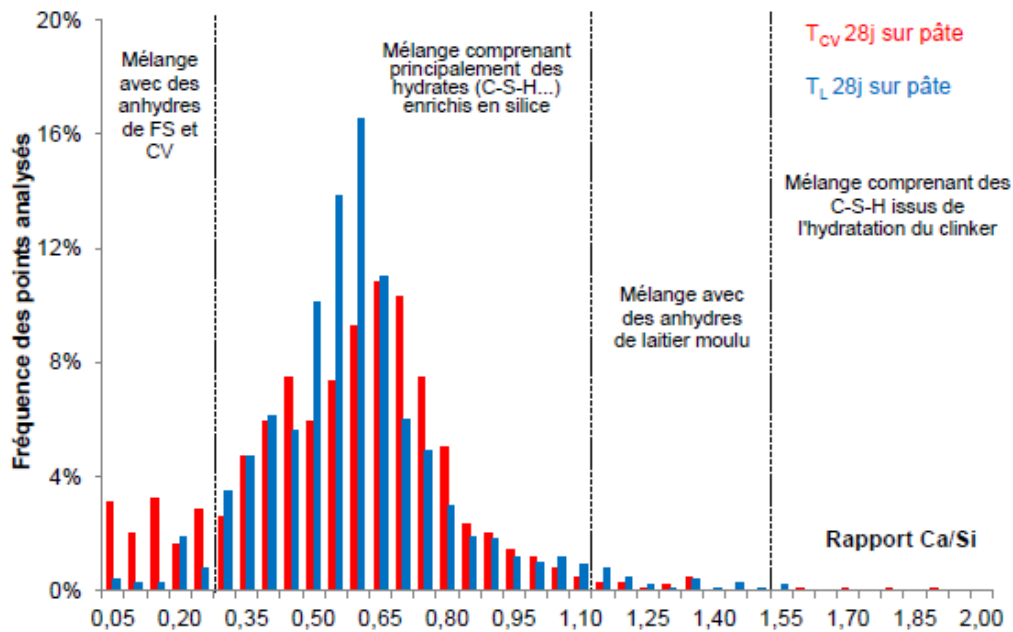


Figure I-6 Distribution des rapports Ca/Si des hydrates dans les pâtes TL (20 % CEM I, 32,5 % FS, 47,5 % laitiers) et Tcv (37,5 % CEM I, 32,5 % FS, 30 % CV) à 28 jours [Leung Pah Hang, 2015]

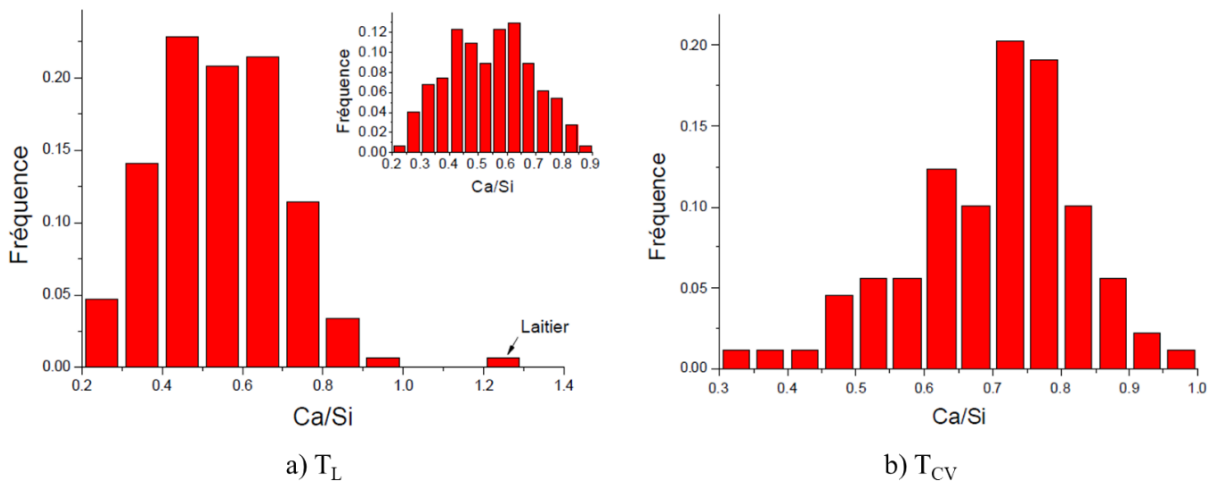


Figure I-7 Distribution des rapports Ca/Si dans les pâtes TL et TCV après 6 mois de cure à 20 °C [Bach, 2010]

De plus, [Bach, 2010] a étudié la répartition des résultats de micro-analyse dans le plan défini par les rapports molaires A/C et S/C (Figure I-8). En traçant, entre ces deux domaines, la limite de [Richardson et Groves, 1993], on peut déduire que la majorité de l'aluminium est incorporée dans les C-S-H, ce qui est confirmé par cartographies MEB [Bach, 2010].

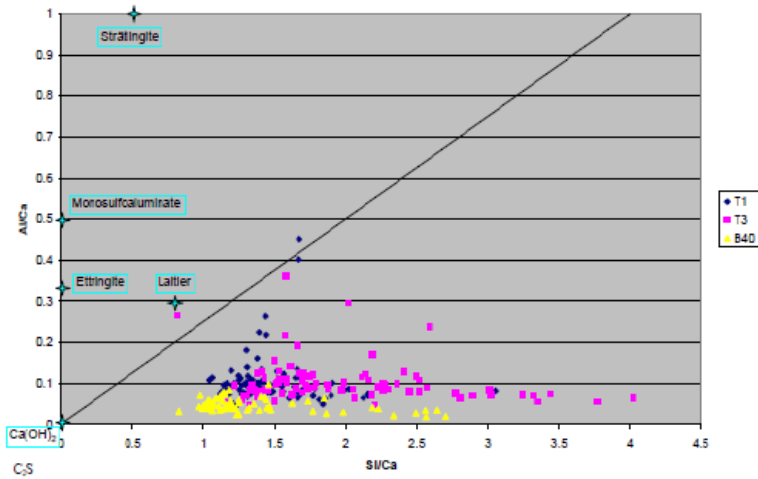


Figure I-8 Localisation des résultats de micro-analyse EDS des hydrates dans le plan défini par les rapports molaires A/C et S/C (T1=T<sub>cv</sub>, T3=T<sub>L</sub>) [Bach, 2010]

Au cours du temps, [El Bitouri, 2015] observe des modifications au niveau de la distribution du rapport C/S de pâte du liant T<sub>L</sub> après 3, 6 et 9 mois d'hydratation à 20°C (Figure I-9). Le rapport C/S tend vers une valeur d'équilibre proche du rapport initial du mélange. En effet, au cours du temps la hauteur des pics autour des valeurs moyennes de 0,4 et 1,2 diminue et le pic autour de 0,7 augmente. On a donc un passage progressif d'une évolution polymodale à une évolution unimodale du rapport C/S autour de la valeur 0,7 après 9 mois d'hydratation.

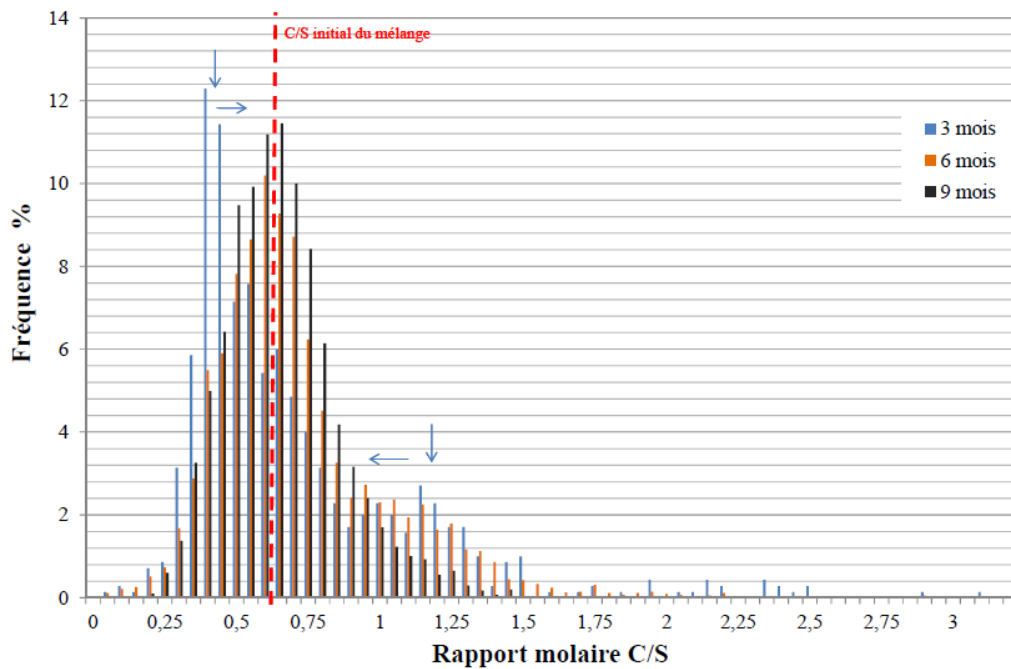
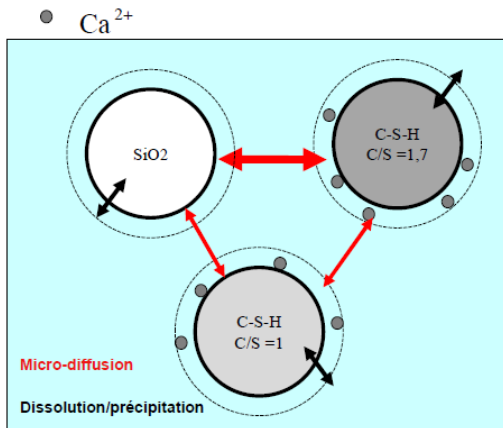


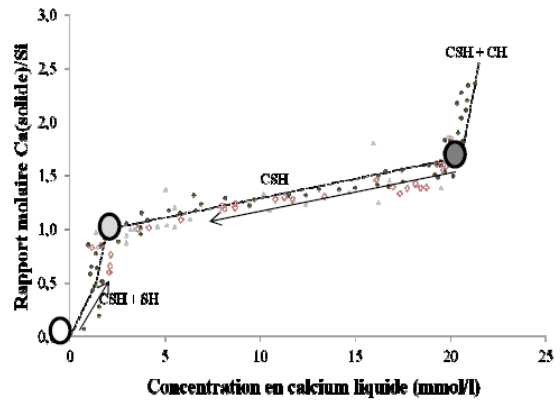
Figure I-9 Evolution de la distribution du rapport C/S de la pâte du liant T<sub>L</sub> hydratée pendant 3, 6 et 9 mois à 20°C [El Bitouri, 2015]

Ce resserrement s'explique par le fait qu'à 3 mois il existe d'un côté une part importante de fumée de silice qui n'a pas encore réagi et des C-S-H à faible rapport C/S, ce qui explique le pic autour de la valeur moyenne de 0,4. D'un autre côté le pic autour de la valeur moyenne de 1,2 est dû à un mélange entre les C-S-H produit par hydratation de la fumée de silice, des laitiers de haut-fourneau et du clinker ainsi qu'à des restes de laitiers anhydres [El Bitouri *et al*, 2016]. Au bout de 6 et 9 mois, il y a un rééquilibrage chimique causé par la réactivité des différentes phases les unes avec les autres.

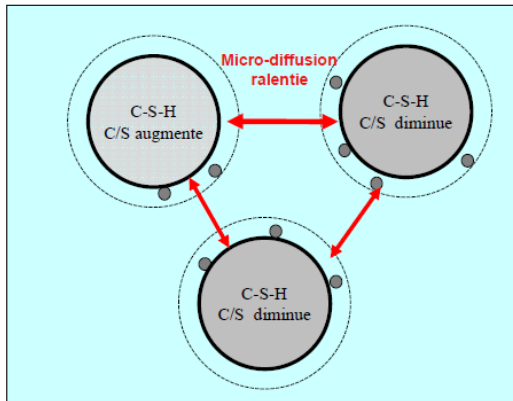
Ces mécanismes d'équilibrage sont résumés par [El Bitouri, 2015] (Figure I-10). A court terme, il existe trois phases solides : un C-S-H de rapport molaire C/S de 1,7, un autre de rapport 1 et de la silice anhydre. Il existe donc des gradients internes de concentration de calcium qui vont provoquer des réactions de dissolution/précipitation pour rétablir l'équilibre en créant des départs de calcium des sites les plus concentrés vers les sites les moins concentrés. A moyen terme, il y a donc une décalcification progressive des C-S-H à haut rapport C/S et une hydratation de la silice anhydre qui va former des C-S-H à faible rapport C/S jusqu'à atteindre un état d'équilibre à long terme avec une valeur proche du C/S « moyen » que l'on a dans le ciment avant hydratation.



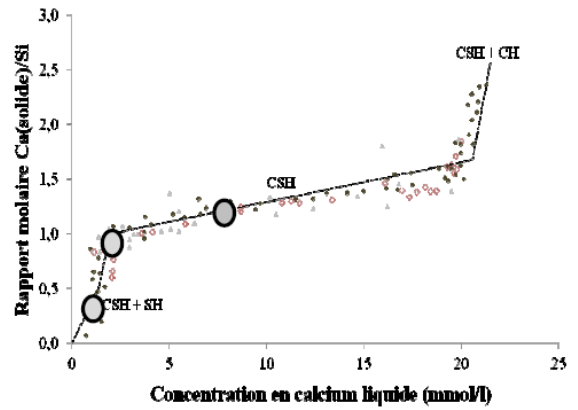
Court-terme



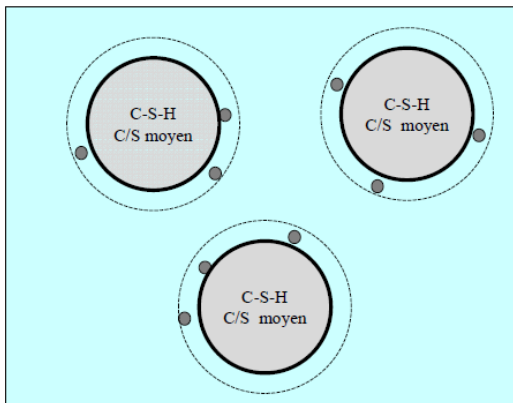
(a)



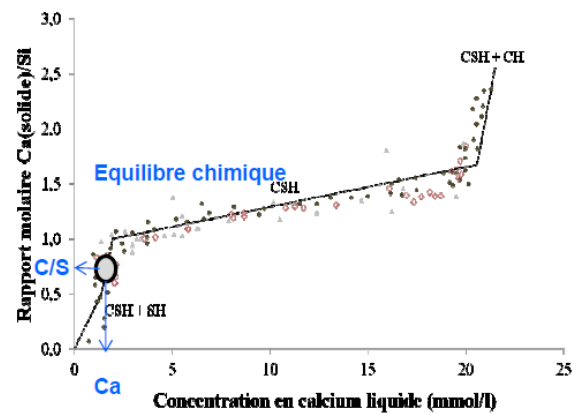
Moyen-terme



(b)



Long-terme



(c)

Figure I-10 Mécanismes d'évolution chimique à long terme [El Bitouri, 2015]

Le rééquilibrage interne du calcium est par ailleurs thermoactivé puisque en augmentant la température de 20°C à 50°C après 28 jours [El Bitouri, 2015] remarque une diminution du rapport C/S moyen (de 0,75 à 0,675) ainsi qu'un resserrement des modes de distribution (Figure I-11) pour un même temps de conservation.

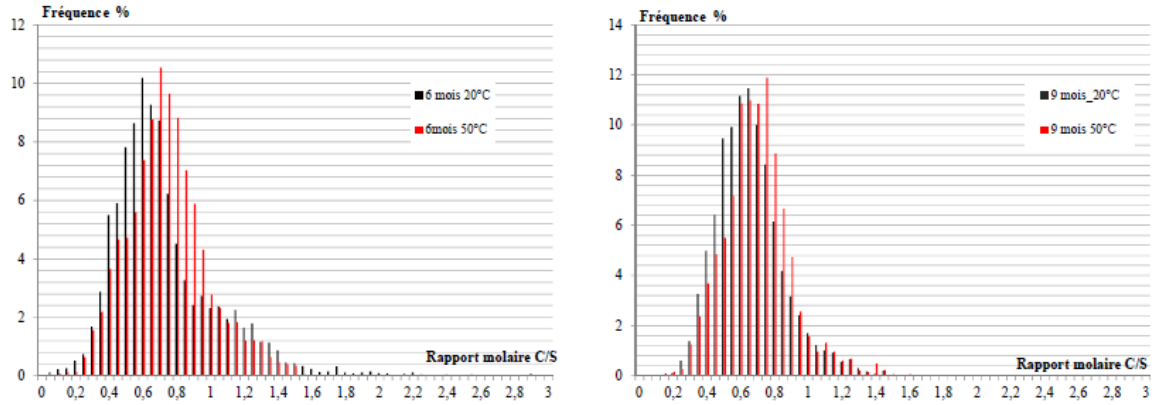


Figure I-11 Comparaison des distributions des rapports C/S après 6 mois à 20°C ou 50°C et après 9 mois à 20°C ou 50°C [El Bitouri, 2015]

Des résultats équivalents pour l'évolution du rapport C/S ont été observés par [Bach *et al*, 2012] pour le liant T<sub>CV</sub> (Figure I-12).



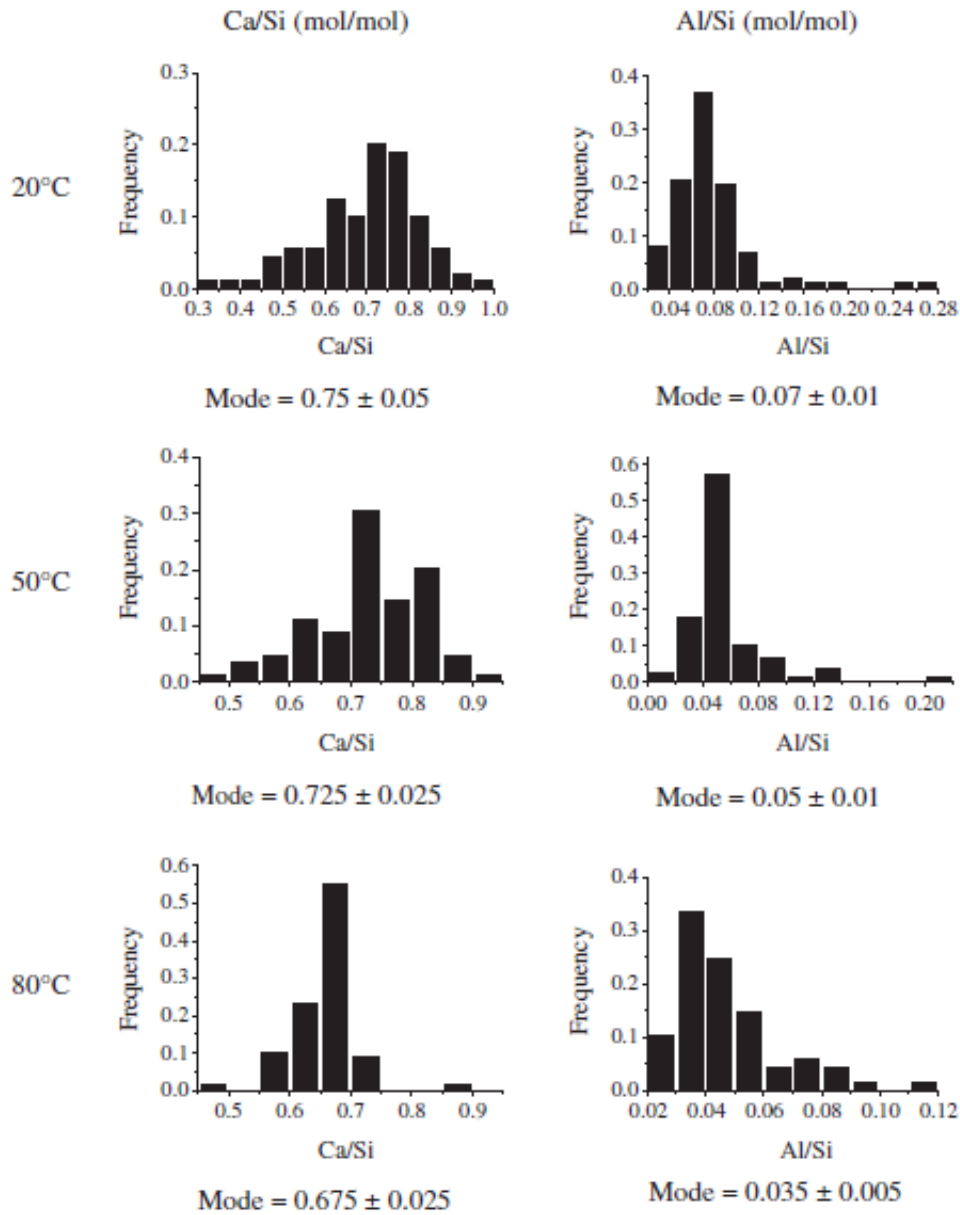


Figure I-12 Evolution des rapports C/S et A/S d'une pâte TCV âgée de 6 mois en fonction de la température [Bach *et al*, 2012]

Cette thermoactivation du rééquilibrage interne du calcium semble être l'unique effet de la température en cours d'hydratation puisque plusieurs auteurs [Drouet, 2010], [Bach *et al*, 2012] montrent une absence d'évolution des phases cristallisées de liants ternaires bas-pH (Figure I-13).

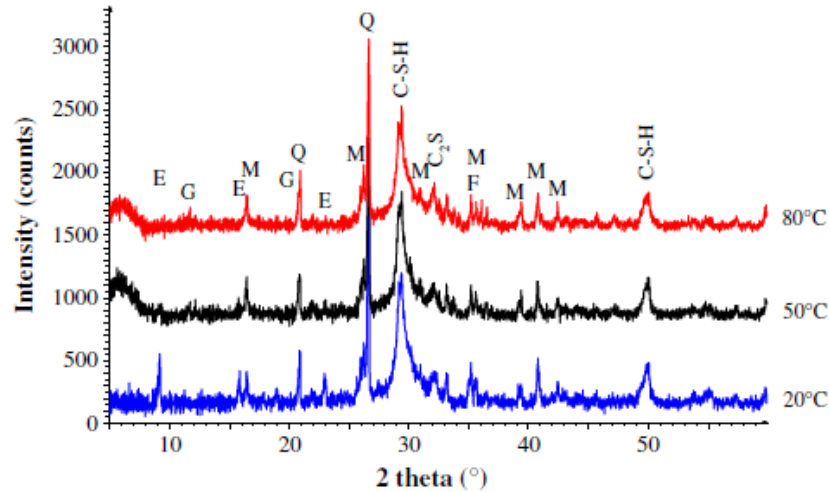


Figure I-13 Effet de la température sur la minéralogie d'une pâte TCV (37,5 % CEM I, 32,5 % FS, 30 % CV) après 12 mois de cure [Bach *et al*, 2012]

## I.2.2. Evolution du solide sous dégradations chimiques

### I.2.2.1. Lixiviation

#### I.2.2.1.1. Phénoménologie pour les liants à base de CEM I

Les différents déséquilibres entre les matériaux cimentaires et l'environnement extérieur entraînent des évolutions physiques et chimiques de la matrice cimentaire.

La lixiviation des matériaux cimentaires (hors phénomène de perméation), dont la mise en équation du processus est gouvernée par les lois de Fick, est le résultat de 2 réactions différentes :

- Un gradient de concentration, entre la solution interstitielle du matériau cimentaire et la solution agressive, qui entraîne un transport de matière par diffusion.
- Les modifications de conditions locales qui entraînent des réactions chimiques de dissolution-précipitation.

Pour un béton classique présentant un pH de sa solution interstitielle supérieur à 13, toute solution présentant un pH inférieur sera vue comme une solution agressive. Celle-ci sera d'autant plus agressive que le pH de la solution sera faible. Ainsi, des eaux naturelles avec un pH proche de la neutralité auront un caractère acide vis-à-vis des bétons. Les gradients de concentration entre la solution interstitielle et l'eau, induits par la différence de pH, entraînent la diffusion des différents ions tels que les alcalins, les ions calcium vers l'environnement.

[Adenot, 1992], propose que seulement les ions calcium diffusent et donc la cinétique de lixiviation est pilotée par la courbe d'équilibre thermodynamique d'évolution du calcium solide en fonction du calcium liquide (Figure I-14).

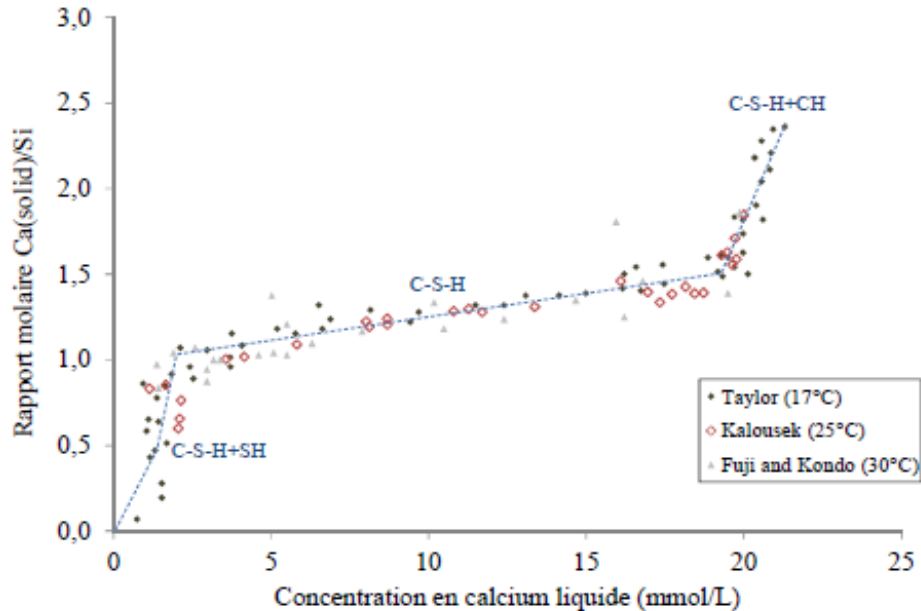


Figure I-14 Courbe d'équilibre du rapport C/S solide en fonction de la concentration en calcium liquide de la solution interstitielle [El Bitouri, 2015]

Ce diagramme peut être décomposé en 3 parties distinctes :

- De 22 à 19 mmol/L : courbe d'équilibre de dissolution/précipitation de la Portlandite.
- De 19 à 2 mmol/L : Cette seconde zone correspond à une décalcification partielle des C-S-H.
- De 2 à 0 mmol/L : il y a une décalcification totale des C-S-H on se retrouve avec une coexistence entre des C-S-H à très faibles C/S et du gel de silice.

Les processus de diffusion des ions calcium vers l'environnement vont donc entraîner la dissolution des hydrates car il y aura perturbations des équilibres chimiques. Les résultats expérimentaux de différents auteurs ont pu mettre en évidence l'existence de fronts de dissolution/précipitation dans la zone de lixiviation [Adenot, 1992], [Bourdette, 1994], [Gérard, 1996], [Tognazzi, 1998]. Localement, la solution interstitielle est en équilibre avec les phases solides présentes. La diffusion des ions de la solution interstitielle vers l'environnement va venir perturber cet équilibre qui sera rétabli soit par la dissolution (en cas de sous-saturation), soit par la précipitation (cas de sursaturation) d'un ou plusieurs produits hydratés

Ainsi, la Portlandite va se dissoudre totalement puis les C-S-H vont se décalcifier progressivement jusqu'à devenir un gel de silice (Figure I-15). On observe également, dans la même zone que celle de la décalcification des C-S-H, une dissolution progressive des aluminates (présents dans la pâte de CEM I saine hydratée).

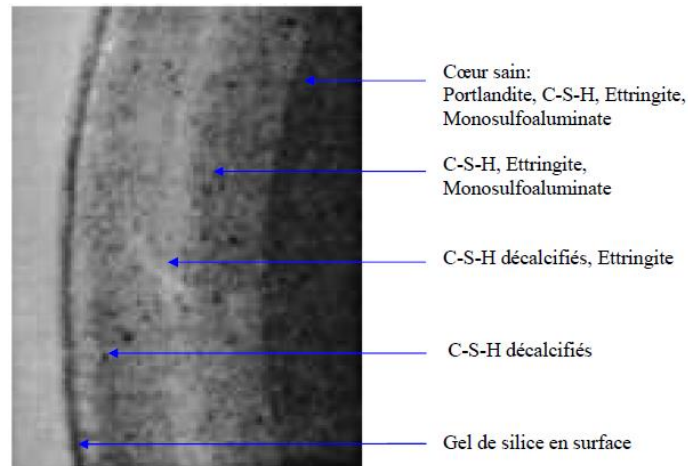


Figure I-15 Décalcification progressive d'une pâte de ciment [Adenot, 1992]

De plus, comme le montre les différentes expériences [Adenot, 1992 ; Carde *et al*, 1997 ; Tognazzi 1998], la quantité des principaux constituants lixivés et l'épaisseur de dégradation sont proportionnelles à la racine carrée du temps (Figure I-16), ce qui démontre le caractère diffusif de la dégradation.

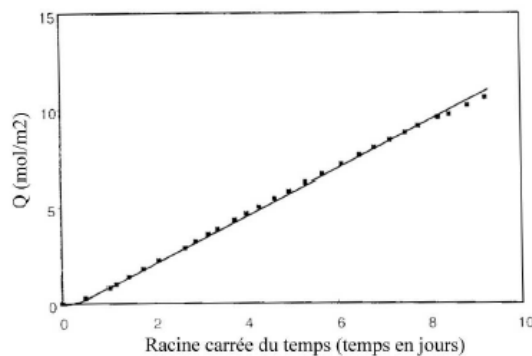


Figure I-16 Quantité en calcium lixiviée en fonction de la racine carrée du temps [Tognazzi, 1998]

#### I.2.2.1.2. Essai de dégradation accélérée

Dans la littérature, il existe plusieurs protocoles de la lixiviation des matériaux cimentaires. La plupart d'entre eux consiste à venir accélérer la dégradation. En effet, [Adenot, 1992] a estimé une durée de 300 ans pour pouvoir dégrader une pâte de ciment de rapport E/C de 0,4 avec de l'eau déminéralisée sur une profondeur de 4 cm.

Dans le but d'obtenir des épaisseurs dégradées significatives en un minimum de temps des essais accélérés ont été mis au point. Pour cela, les protocoles d'essais cherchent à accélérer les processus de dissolution ou de diffusion. Ainsi, plusieurs méthodes existent : une première est d'augmenter la température de la solution agressive ce qui permet d'accélérer le processus de diffusion même si la solubilité des hydrates diminue [Peycelon *et al*, 2006], [Perlot, 2005]. Une seconde possibilité est d'appliquer un champ électrique pour forcer le transport d'ion (procédure LIFT [Gérard, 1996]). Une troisième solution est de modifier la solution agressive pour augmenter les déséquilibres chimiques (utilisation de nitrate d'ammonium [Carde, 1996]).

Dans la littérature, on trouve l'utilisation d'autres acides pour reproduire la lixiviation des matériaux cimentaires. Ces acides doivent, lorsqu'ils réagissent avec la matrice du solide, former des sels de calcium solubles. Par exemple, [Duschesne et Bertron, 2013], répertorient la forte décalcification des matériaux cimentaires par acide nitrique et acide chlorhydrique. Cependant, l'utilisation de tels acides conduit à la précipitation de complexes à cause des très faibles pH. Les équilibres thermodynamiques sont donc trop fortement modifiés pour être suffisamment représentatif d'une dégradation à l'eau pure.

L'utilisation du nitrate d'ammonium est largement employée pour accélérer les phénomènes de lixiviation des matériaux cimentaires [Carde *et al*, 1996], [Tognazzi, 1998], [Heukamp *et al*, 2003], [Nguyen, 2005] et [Kamali *et al*, 2008].

Le nitrate d'ammonium  $NH_4NO_3$ , quand il est mis en solution aqueuse se dissocie en ammonium  $NH_4^+$  qui réagit avec les bases du matériau cimentaire et en nitrate  $NO_3^-$ . Ainsi, la phase aqueuse est progressivement neutralisée ce qui conduit à une baisse du pH de la solution interstitielle et donc une dissolution des hydrates.

L'avantage de la lixiviation au nitrate d'ammonium est que le système chimique est très peu modifié étant donné que les nitrates ne réagissent pas avec les hydrates cimentaires et que la base conjuguée de l'acide est un gaz (ammoniac). On a donc une « simple » neutralisation du milieu. La dégradation dépend seulement de la diffusion dans la partie dégradée du matériau et des équilibres chimiques locaux. On a donc une dégradation à caractère diffusif avec un facteur d'accélération constant par rapport à une dégradation naturelle. Par exemple, [Carde *et al*, 1996] a montré qu'une solution de nitrate d'ammonium à 6,26 mol/L multiplie la dégradation d'un facteur 100 pour une pâte de ciment CEM I de rapport E/C = 0,5 (Figure I-17). De même, [Sellier *et al*, 2011] définit, pour une lixiviation dans une solution de nitrate d'ammonium concentré à 6 mol/L, un facteur d'accélération  $\lambda_{CEM I} = 125$  pour un béton à haute performance

à base de CEM I et un facteur d'accélération  $\lambda_{CEM V} = 5,5 \lambda_{CEM I}$  pour un béton à haute performance à base de CEM V.

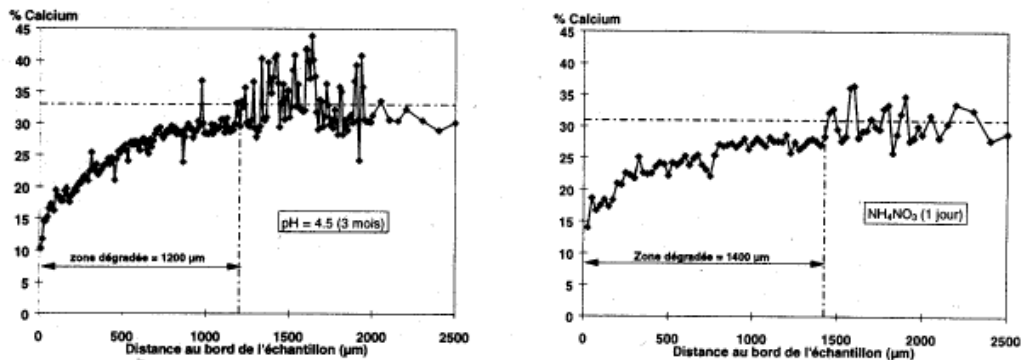


Figure I-17 Profil de calcium au MEB d'une pâte CEM I E/C = 0,5 pour une attaque simple et accélérée [Carde *et al*, 1996]

#### I.2.2.1.3. Caractérisation expérimentale

Il existe plusieurs méthodologies d'essai pour caractériser l'avancée de la dégradation du matériau. La première consiste à des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ou à la microsonde électronique : celles-ci permettent d'identifier les éléments chimiques présents dans les matériaux (calcium, silicium, aluminium...) et de tracer l'évolution de la concentration de ces éléments. Cette technique a notamment été utilisée par [Carde *et al*, 1996], [Le Bellégo, 2001], [Codina, 2007].

Une seconde méthode est de mesurer directement la profondeur de dégradation sur des tranches de matériau préalablement découpés. La méthode la plus couramment utilisée est de pulvériser de la phénolphthaléine sur le matériau. Cet indicateur vire au rose lorsqu'il est au contact d'un pH supérieur à 8,5-9,5. Comme la lixiviation entraîne une diminution du pH lorsque l'on pulvérise de la phénolphthaléine on peut dissocier le matériau neutralisé (incolore) du matériau sain (rose-violet) (Figure I-18). Cependant, il est possible sur certains de ces matériaux de réaliser cette mesure à l'œil nu [Kamali *et al*, 2008] (Figure I-19).

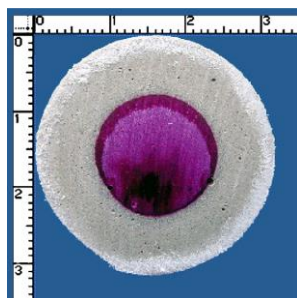


Figure I-18 Utilisation de phénolphtaléine pour caractériser l'épaisseur dégradée [Nguyen *et al*, 2007]

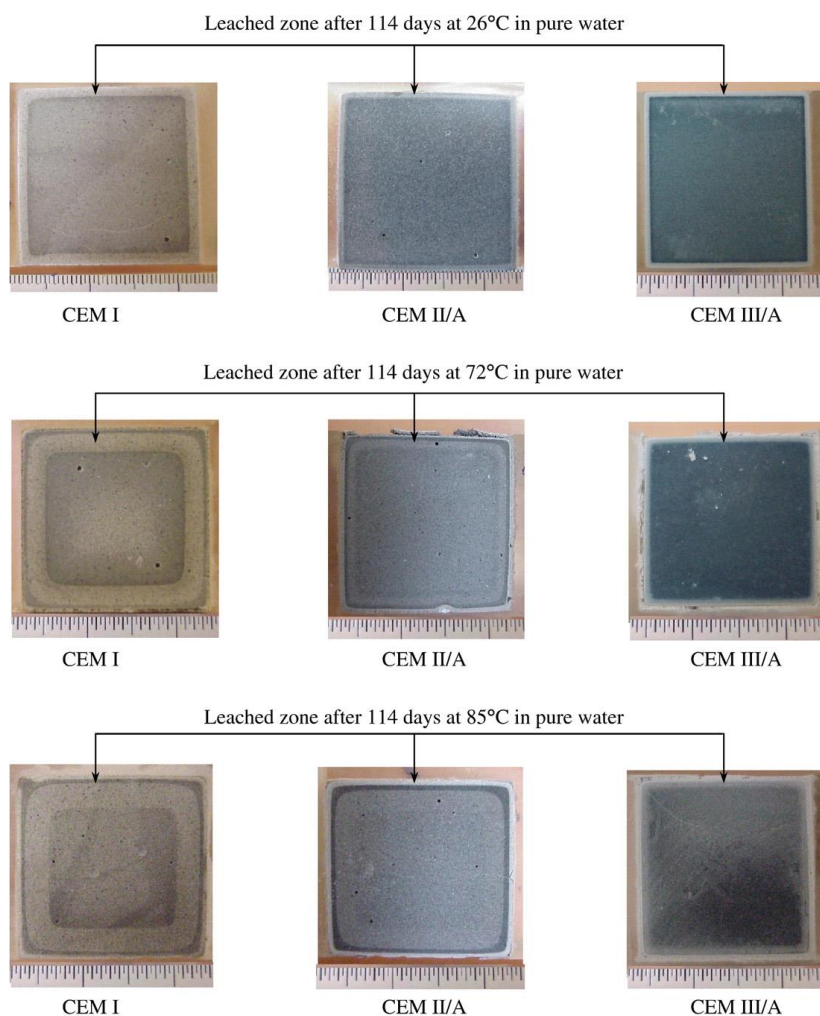


Figure I-19 Photo d'échantillons lixiviés durant 114 jours en eau pure [Kamali *et al*, 2008]

I.2.2.1.4. Evolution de l'épaisseur dégradée

Le Tableau I-7 présente une liste non exhaustive de résultats antérieurs de dégradation de matériaux cimentaires à l'eau pure ou peu chargé. Pour tous ces essais, le pH est maintenu à 7 même si plusieurs techniques différentes peuvent être utilisés.

Tableau I-7 Résultats antérieurs de lixiviation de matériaux cimentaires

	Rapport E/L	Solution agressive	Epaisseur dégradée	Référence	
CEM I	0,4	Eau	1,2 mm (3 mois)	[Adenot, 1992]	
CEM I	0,5		1,2 mm (3,5 mois)	[Carde et al, 1996]	
CEM I	0,5		2 mm (7 mois)	[Tognazzi, 1998]	
60% CEM I + 40% FS	0,4		1 mm (4 mois); 1,3 mm (9 mois)	[Codina, 2007]	
37,5% CEM I + 32,5% FS + 30% CV	0,4		1 mm (4 mois); 1,1 mm (9 mois)		
20% CEM I + 32,5% FS + 47,5 LHF	0,4		0,6-0,8 mm (4 mois); 1,2 mm (9 mois)		
CEM I	0,4			1,5 mm (4 mois)	[Kamali, 2003]
CEM I	0,5			1,8 mm (4 mois)	
CEM V	0,4			0,8 mm (4 mois)	
CEM V	0,5			0,9 mm (4 mois)	

Premièrement, les épaisseurs dégradées après un temps relativement long restent assez faibles (< 2 mm après 7 mois pour la plus grande épaisseur dégradée). Ainsi, caractériser l'impact de la dégradation chimique sur le comportement mécanique sur des éprouvettes dégradées à l'eau ne montrera pas de résultats concluants.

Deuxièmement, il semble que les liants bas-pH présentent des épaisseurs de dégradation plus faibles que des CEM I. En effet, pour une dégradation à l'eau, les résultats de [Codina, 2007] pour les formulations T<sub>CV</sub> et T<sub>L</sub> présentent, respectivement, une épaisseur dégradée de 1,1 mm et 1,2 mm après 9 mois. Cependant, ces valeurs sont obtenues sur des pâtes CEM I après seulement 3 mois de dégradation. La cinétique de dégradation des liants bas-pH semblent donc bien inférieure à celle des liants classiques.

L'utilisation d'analyse MEB/EDS par [Codina, 2007] a permis d'observer l'évolution du solide dans la zone dégradée (Figure I-20). A l'aide de ces essais, [Codina, 2007] suit l'évolution du rapport C/S dans la zone dégradée depuis la surface lixiviée vers le cœur sain du matériau. Les résultats montrent qu'après 9 mois les rapports C/S au niveau de la surface lixiviée ont diminué d'environ 1 à 0,2. De plus, entre la surface lixiviée et le matériau sain, les rapports C/S semblent augmenter de manière linéaire, ces résultats sont semblables à ceux obtenus avec des pâtes CEM I [Carde *et al*, 1996]. Cependant, avec ces essais, il est difficile de déterminer les mécanismes de dégradation du solide et de la cinétique de dissolution des différents types d'hydrates identifiés dans la partie (I.2).



En effet, ces résultats ne nous donnent comme information que l'évolution de l'épaisseur dégradée. Dans le but d'identifier les mécanismes de dégradation, il est nécessaire de réaliser une étude expérimentale afin de caractériser l'évolution de la microstructure au cours de la dégradation.

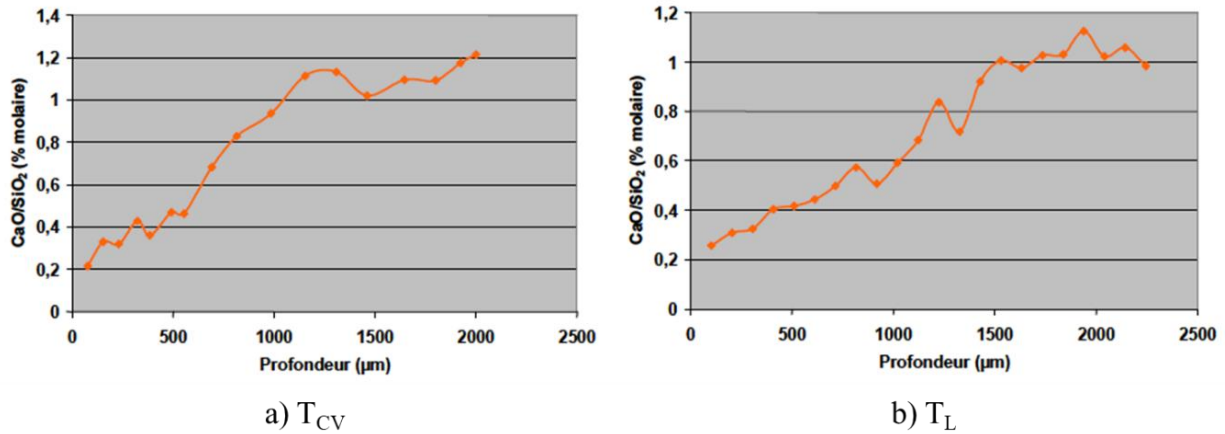


Figure I-20 Evolution des rapports C/S depuis la surface lixiviée après 9 mois d'essai [Codina, 2007]

### 1.2.3. Modélisation de l'évolution chimique des liants bas-pH

L'évolution chimique des matériaux cimentaires peut être séparée dans le temps en une évolution chimique à court terme et une évolution chimique à long terme. Cette séparation entraîne une modélisation en série afin de prédire l'évolution chimique des matériaux cimentaires.

En effet, entre le coulage et 28 jours, l'évolution chimique est due aux réactions d'hydratation qui présentent une cinétique très rapide et qui sont des réactions exothermiques. Pour prendre en compte de manière satisfaisante l'exothermie de ces réactions il est possible d'utiliser un modèle décrivant de manière globale le phénomène d'hydratation plutôt qu'un modèle régit par l'équilibre de chaque phase solide. Ainsi, plusieurs auteurs dont [Waller, 1999], [Buffo-Lacarrière *et al*, 2007], [Kolani, 2012], proposent une loi d'évolution chimique à court terme qui est couplée aux évolutions de température et de teneur en eau.

Après le coulage, les phénomènes exothermiques deviennent rapidement négligeables et l'évolution chimique est dépendante des modifications de la microstructure qui vont dépendre des conditions extérieures du matériau. Dans le cadre du projet Cigéo et de la durée de vie des liants bas-pH in-situ, on s'intéresse principalement à cette évolution chimique à long terme que

ce soit en condition endogène (rééquilibrage interne) ou exogène (dégradation des matériaux cimentaires).

### I.2.3.1. Modélisation des équilibres thermodynamiques

Plusieurs auteurs utilisent une approche thermodynamique afin de prédire l'évolution chimique à long terme en condition endogène, [Bach, 2010], [Lothenbach *et al*, 2011], ou en cas de dégradation chimique [Lothenbach *et al*, 2010], [Bary *et al*, 2014], [Soive *et al*, 2016]. Pour cela ils utilisent un code de transport réactif de type HYTEC ou PHREEQC.

Cette approche thermodynamique permet de prédire les phases en présence ainsi que leurs quantités à partir des concentrations en solution et des conditions environnementales. Pour cela une base de données composée par des phases minéralogiques et de leurs constantes thermodynamiques (différents types de C-S-H, ettringite, AFm, AFt...) est utilisée. Ainsi, la qualité de ce calcul est très dépendante de la qualité de la base de données.

Ce type de modélisation reproduit bien la dégradation des matériaux cimentaires. En effet, la cinétique de dégradation est liée aux cinétiques de réactions [Soive *et al*, 2017], [Soive *et al*, 2018], et non aux modifications de la microstructure. Ainsi, le phénomène de rééquilibrage interne des liants bas-pH ne pourrait pas être pris en compte. De plus, dans le cas d'une dégradation, la décalcification des C-S-H se fait par paliers en fonction de leur description par rapport à leur rapport C/S. Or, il existe encore certaines lacunes dans les bases de données pour décrire complètement les liants bas-pH. Par exemple, [Lothenbach *et al*, 2011] et [Soive *et al*, 2017] définissent les C-S-H comme ayant un rapport C/S de 1,67 ou de 0,83 ce qui n'est pas le cas des liants bas-pH.

Ainsi, bien que les travaux pour l'acquisition de données se poursuivent, nous n'utiliserons pas cette méthode de modélisation pour décrire l'évolution chimique des liants bas-pH.

### I.2.3.2. Modèles macroscopiques de dégradations chimiques

#### I.2.3.2.1. Modélisation de la lixiviation à l'eau pure

Un des premiers modèles de dégradation d'une pâte de ciment a été développé par [Adenot, 1992]. Il reproduit la lixiviation d'un matériau cimentaire au contact d'une eau déminéralisée par une approche de type substitution directe. La dégradation du matériau est décrite comme une succession de zones délimitées par des fronts de dissolution/précipitation (Figure I-21).

$\eta = 0$	$\eta = 3.3$	$\eta = 7.1$	$\eta = 8.7$	$\eta = 16.1$
SiO <sub>2</sub>	C-S-H	C-S-H	C-S-H	C-S-H
		Ettringite	Ettringite	Ettringite
			Monosulfo-aluminates	Monosulfo-aluminates
				Portlandite
				<b>Matériau sain</b>

Figure I-21 Représentation des différents fronts de dissolution du modèle 1D avec  $\eta = \frac{x}{2\sqrt{t}}$  où  $x$  est la distance du bord de l'échantillon et  $t$  la durée de la lixiviation [Adenot, 1992]

Ce modèle 1D ne permet pas une résolution numérique simple lors du couplage avec d'autres phénomènes tel que la mécanique. Un passage à la 3D est donc nécessaire. Pour cela, [Gérard, 1996 ; Peycelon, 2004 ; Lacarrière *et al.*, 2006] ont utilisé un code aux éléments finis où les phénomènes de lixiviation du matériau dépendent uniquement de la lixiviation du calcium. Ainsi, le problème se résout à l'aide de l'équation de conservation du calcium :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ \phi + Ca^{2+} \frac{\partial \phi}{\partial Ca^{2+}} \right] \frac{\partial Ca^{2+}}{\partial t} = -div[-D \overrightarrow{grad} Ca^{2+}] + s \\ Ca^{2+}(x = 0) = 0 \\ Ca^{2+}(t = 0, x \neq 0) = Ca_{ini}^{2+} \end{array} \right. \quad (I-5)$$

Où :

- $Ca^{2+}$  est la concentration en ion calcium de la solution interstitielle.
- $\phi$  est la porosité.
- $D$  est le coefficient de diffusion de l'ion calcium.
- $Ca_{ini}^{2+}$  est la concentration initiale à déterminer à l'aide des équilibres thermodynamiques
- $s$  est le terme source :  $s = -\frac{\partial Ca_{solide}}{\partial t} = -\frac{\partial Ca_{solide}}{\partial Ca^{2+}} \times \frac{\partial Ca^{2+}}{\partial t}$ , il représente la dissolution des hydrates sous l'effet de l'eau qui conduit à un apport en ions  $Ca^{2+}$ .

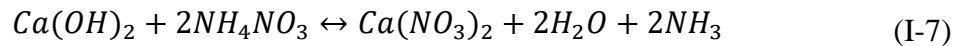
L'équation de conservation doit être exprimée en fonction de la concentration en ion calcium :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{\partial Ca_{solide}}{\partial Ca^{2+}} + \phi(Ca^{2+}) + Ca^{2+} \frac{\partial \phi}{\partial Ca^{2+}} \right] \frac{\partial Ca^{2+}}{\partial t} = \text{div}[D(Ca^{2+}) \overrightarrow{\text{grad}} Ca^{2+}] \\ Ca^{2+}(x = 0) = 0 \\ Ca^{2+}(t = 0, x \neq 0) = Ca_{ini}^{2+} \end{array} \right. \quad (\text{I-6})$$

La concentration en calcium solide, la porosité et le coefficient de diffusion effectif sont déterminés de manière théorique, respectivement, par la quantité d'hydrates formés (connus à l'aide des équilibres chimiques des hydrates avec la solution porale), par les volumes molaires et par la concentration de calcium (à l'aide de relations définies sur la base du comportement de matériaux à base de CEM I et CEM V [Tognazzi, 1998]).

#### I.2.3.2.2. Modélisation de la lixiviation au nitrate d'ammonium

Pour pouvoir modéliser la lixiviation accélérée au nitrate ammonium [Sellier *et al*, 2011] utilise une équation de conservation de masse adaptée au test. Pour cela, il prend en compte le fait que les réactions chimiques principales entraînent la formation d'une espèce extrêmement soluble qu'est le nitrate de calcium :



Une nouvelle équation de conservation de masse du calcium est définie. Celle-ci prend en compte que le calcium est lixivié par diffusion du nitrate de calcium et que la solubilité et les équilibres des espèces d'hydrates sont modifiés :

$$\frac{\partial(\phi \times (Ca_{AN} + Ca(NO_3)_2))}{\partial t} = -\text{div}[-D_{Ca(NO_3)_2} \overrightarrow{\text{grad}}(Ca(NO_3)_2) - D_{Ca} \overrightarrow{\text{grad}}(Ca_{AN})] - \frac{\partial Ca_{solide}}{\partial t} \quad (\text{I-8})$$

Cette équation est ensuite simplifiée en considérant que les gradients de  $Ca_{AN}$  et de  $Ca(NO_3)_2$  peuvent être déduit du gradient des ions calcium lors d'un essai de lixiviation à l'eau pure par linéarité :

$$\begin{cases} Ca(NO_3)_2 = \alpha \cdot Ca^{2+} \\ Ca_{AN} = \beta \cdot Ca^{2+} \end{cases} \text{ avec } \alpha \text{ et } \beta \text{ des coefficients de proportionnalité} \quad (\text{I-9})$$

Cette simplification est possible parce que les 3 phases sont supposées avoir le même signe et la même forme, donc avoir pour seule différence leur amplitude. De même, le terme source

peut être considéré comme le terme source d'un essai à l'eau pure avec un coefficient d'amplification  $\delta$ . L'équation de conservation est ainsi modifiée :

$$\left[ \delta \frac{\partial Ca_{solide}}{\partial Ca^{2+}} + (\alpha + \beta) \left( Ca^{2+} \frac{\partial \phi}{\partial Ca^{2+}} + \phi \right) \right] \frac{\partial Ca^{2+}}{\partial t} = \text{div} \left[ \left( \alpha \frac{D(Ca(NO_3)_2)}{D(Ca^{2+})} + \beta \right) D(Ca^{2+}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} Ca^{2+} \right] \quad (\text{I-10})$$

Pour retrouver une forme plus conventionnelle, il est défini un coefficient global d'accélération  $\lambda$  :

$$\lambda = \frac{\alpha + \beta}{\delta} \text{ et } \left( \frac{\alpha D(Ca(NO_3)_2)}{\delta D(Ca^{2+})} + \frac{\beta}{\delta} \right) = \lambda(1 - \varepsilon) \quad (\text{I-11})$$

Cependant, du fait de la haute solubilité du  $Ca(NO_3)_2$  et en considérant que la diffusion du calcium se fait par la diffusion du nitrate de calcium, on peut considérer que  $\varepsilon$  est très petit devant 1. On obtient ainsi la forme finale de l'équation de conservation de masse :

$$\left[ \frac{\partial Ca_{solide}}{\partial Ca^{2+}} + \lambda \left( Ca^{2+} \frac{\partial \phi}{\partial Ca^{2+}} + \phi \right) \right] \frac{\partial Ca^{2+}}{\partial t} = \text{div} [\lambda \cdot D(Ca^{2+}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} Ca^{2+}] \quad (\text{I-12})$$

Ce modèle a été utilisé par [Sellier *et al*, 2011] et [Camps, 2008] pour reproduire les résultats expérimentaux réalisés par le CEBTP sur des CEM I et CEM V [Hasni, 2004]. Le coefficient d'accélération  $\lambda$  est un paramètre de calage permettant de vérifier la cinétique d'évolution du front de dégradation et l'équation de conservation de la masse globale de calcium relâché (Figure I-22).

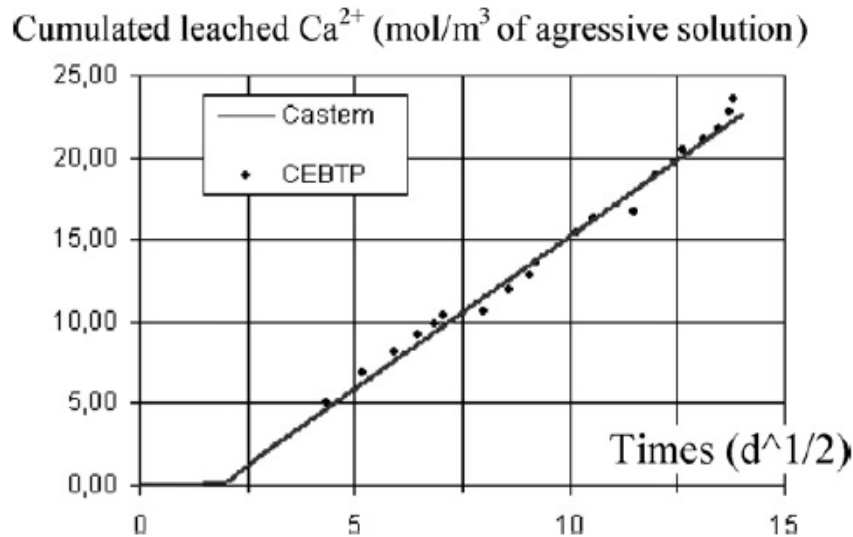


Figure I-22 Comparaison entre les résultats expérimentaux [Hasni, 2004] et du modèle pour le CEM I (le ratio surface exposé/volume de solution est de  $4\text{m}^{-1}$ ) [Sellier *et al*, 2011]

Ainsi, ces modèles arrivent à reproduire la dégradation des matériaux cimentaires. Cependant, comme ils considèrent un équilibre solution/solide instantané ils ne peuvent pas simuler le rééquilibrage chimique à long terme observé expérimentalement dans les liants bas-pH. En effet, pour pouvoir prendre en compte ce phénomène il est nécessaire de définir une cinétique d'évolution de ce processus.

### I.2.3.3. Approches macroscopiques couplant équilibre et cinétique

Afin de simuler les essais de laboratoire il est nécessaire d'utiliser un modèle considérant à la fois les équilibres des espèces ainsi que les phénomènes de transport qui vont avoir un impact sur les cinétiques de rééquilibrage. Ainsi il est nécessaire de définir les différentes espèces pilotant les évolutions chimiques à long terme.

Dans le cas des liants bas-pH, [El Bitouri *et al*, 2016] indique que l'espèce majoritaire à considérer est le calcium afin de prédire l'évolution chimique à long terme de ces matériaux spécifiques. Pour cela, il est défini un terme source qui va permettre de prendre en compte les cinétiques d'échanges en fonction, notamment, de l'écart à l'équilibre thermodynamique, de la microdiffusion (évolution de la microstructure) (Figure I-23).

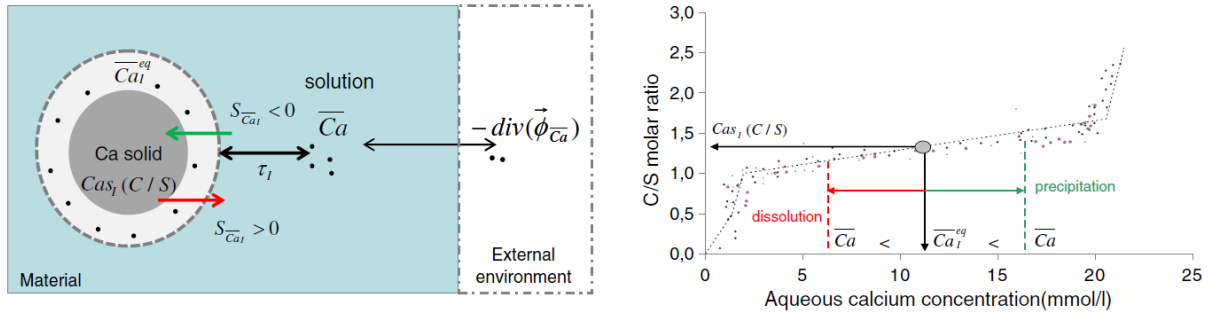


Figure I-23 Prise en compte des cinétiques d'échanges dans le cas des liants bas-pH [El Bitouri *et al*, 2016]

Ce terme source noté  $S_{Ca}$  décrit les échanges internes de calcium suivant des réactions de dissolution/précipitation : à savoir la dissolution du calcium solide ou la précipitation de calcium en solution.

$$S_{Ca} = - \sum_k \frac{1}{\tau_k} (\bar{Ca} - \bar{Ca}_k^{eq}) \quad (I-13)$$

La cinétique de ces réactions de dissolution/précipitation dépend ainsi de l'écart entre le calcium en solution  $\bar{Ca}$  et le calcium à l'équilibre  $\bar{Ca}_k^{eq}$  (déduit d'après le diagramme d'équilibre Figure I-14) et la vitesse de diffusion du calcium à l'échelle microscopique. Cette vitesse est modélisée par l'introduction d'un temps caractéristique identifié à l'échelle macroscopique de façon à reproduire l'effet de la microdiffusion au voisinage de l'hydrate considéré.

### I.3. Evolution des propriétés mécaniques des bétons sous dégradation chimique

#### I.3.1. Evolution de la microstructure

La dégradation chimique induit une évolution de la porosité des matériaux qui est utilisée comme paramètres pour simuler l'évolution des propriétés mécaniques [Carde *et al*, 1997], [Ulmer *et al*, 2003], [Bernard *et al*, 2008] et [Sellier *et al*, 2011].

Lors de la dégradation chimique, la décalcification des C-S-H et la dissolution de la portlandite vont entraîner une évolution de la porosité. L'augmentation de porosité due à la portlandite est plus importante par rapport à celle due à la décalcification des C-S-H. En effet, après dissolution, l'espace qui était occupé par la portlandite devient une part de la macroporosité connectée.

La décalcification des C-S-H, quant à elle, entraîne une augmentation de la porosité accessible à certains essais expérimentaux comme la porosimétrie mercure [Le Bellégo, 2001]. En effet,

[Matte *et al*, 1999] observe une apparition de pics lors d'essais de porosimétrie mercure sur des pâtes à base de CEM I avec 30% de fumée de silice. Ces pics se situent autour de 10 et 30 nm et au-delà de 4000 nm après une dégradation de 3 mois à l'eau pure. La décalcification n'aurait un impact que sur la mésoporosité des matériaux étant donné que ces résultats sont confirmés par analyse RMN et BET.

Ainsi, [Le Bellégo, 2001] différencie deux zones dans l'épaisseur dégradée : une zone périphérique totalement dégradée et une zone dite décalcifiée. La première zone présente une dissolution totale de la portlandite et des C-S-H à faibles rapports C/S. La seconde zone présente une dégradation moins importante avec des C-S-H à hauts rapports C/S qui peuvent encore être détectés.

Cette évolution de la porosité a un impact sur les propriétés de transfert avec une augmentation de la perméabilité et du coefficient de diffusion. [Perlot, 2005] et [Camps, 2008] ont caractérisé l'évolution de la perméabilité et du coefficient de diffusion au cours d'une dégradation chimique sur des mortiers CEM I et CEM V [Perlot, 2005] et des bétons CEM I et CEM V [Camps, 2008].

Les deux auteurs observent une augmentation de la perméabilité avec une plus forte augmentation pour les matériaux à base de CEM I comparé à ceux à base de CEM V. Pour un même temps de dégradation, [Camps, 2008] observe un coefficient de perméabilité 14 fois plus grand pour un béton CEM I dégradé comparé à la valeur saine. Le coefficient de perméabilité pour un béton CEM V dégradé n'est que 4 fois plus grand par rapport au matériau sain.

Une augmentation du coefficient de diffusion est aussi observée au cours d'une dégradation chimique. Cependant, l'évolution est plus importante pour les matériaux à base de CEM V où le coefficient de diffusion du matériau dégradé est 25 fois plus grand que pour le matériau sain alors qu'il n'est que 11 fois plus grand pour les matériaux à base de CEM I [Camps, 2008]. Ce résultat a aussi été observé sur des pâtes de ciment composées soit de CEM I soit de CEM I + 30 % de fumée de silice exposées à une dégradation à l'eau pure [Matte *et al*, 1999]. A l'état sain, les coefficients de diffusion sont respectivement de  $2,0 \cdot 10^{-12}$  et  $1,0 \cdot 10^{-14}$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la pâte de CEM I et pour la pâte de CEM I + fumée de silice. A l'état dégradé, les coefficients de diffusion sont respectivement de  $2,5 \cdot 10^{-12}$  et  $92 \cdot 10^{-14}$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la pâte de CEM I et pour la pâte de CEM I + fumée de silice. Ainsi, bien que le coefficient de diffusion soit plus faible pour la pâte contenant de la fumée de silice son augmentation au cours de la dégradation chimique est plus importante que pour une pâte à base de CEM I.



*I.3.2. Comportement mécanique des bétons soumis à une dégradation chimique*

Dans la littérature il n'existe aucune étude sur l'évolution couplée chimique/physique des bétons bas-pH en fonction de leur état de dégradation par lixiviation. Ainsi dans cette partie nous présenterons, les résultats obtenus pour des bétons classiques à base de CEM I et de CEM V (proche des formulations bas-pH) afin de mettre en évidence le changement de comportement mais aussi les protocoles expérimentaux qu'il serait intéressant de reproduire.

*I.3.2.1. Impact sur les propriétés instantanées des bétons*

Le principe des études venant mesurer les résistances mécaniques des bétons après avoir subi une lixiviation ont pour objectif de caractériser l'influence de la durée de dégradation sur le comportement mécanique.

[Conçalves et Rodriguez, 1991] ont étudié l'influence de la concentration de la solution agressive de nitrate d'ammonium sur les pertes mécaniques de mortiers de ciment Portland de rapport E/C de 0,5. Ils ont mis en évidence que plus la concentration de la solution agressive est grande plus les pertes mécaniques en compression et en flexion sont grandes. Ainsi, un mortier à base de ciment Portland perd 90% de ses résistances en compression et en traction après 14 ans de lixiviation par une solution de nitrate d'ammonium de 6,25 mol/L.

[Carde, 1996] a réalisé une étude sur pâte et mortier pour deux formulations différentes. La première, à base de CEM I avec un rapport E/C de 0,45. La seconde, à base de CEM I avec 30% de fumée de silice qui permet la dissolution de la portlandite et un rapport E/C de 0,45. Ces mélanges sont soumis à une lixiviation au nitrate d'ammonium puis il a caractérisé la lixiviation des différents hydrates (Figure I-24). Dans le cas des mélanges à base de CEM I la zone lixiviée peut être découpée en deux parties. La première correspond à la dissolution de la portlandite alors que la seconde correspond à la décalcification des C-S-H. Lorsque l'échantillon est totalement dégradé les résistances en compression sont 80% plus faibles par rapport au matériau sain. Dans le cas du mélange de CEM I et de 30 % de fumée de silice il n'existe que la zone de décalcification progressive des C-S-H et les résistances en compression sont diminuées de 40% lorsque l'échantillon est totalement dégradé. L'écart entre les pertes de résistance s'explique par le fait que dans le cas du mélange avec du CEM I la dissolution de la portlandite entraîne une forte augmentation de porosité et celle-ci est très supérieure à celle due à la décalcification des C-S-H. Ainsi on a une plus forte augmentation de porosité dans le cas

du mélange de CEM I seul que dans le cas du mélange CEM I + 30% fumée de silice et donc une perte en résistance plus importante.

Ces pertes de résistances ont aussi été observées par [Le Bellégo, 2001] lors d'essai de compression et de traction sur des éprouvettes de mortier. Ainsi, elle observe, respectivement, une perte de module sécant de 23%, 36% et 53% pour des taux de dégradation de 48%, 59% et 74%. Les résultats en compression sont équivalents à ceux obtenus pour le module sécant.

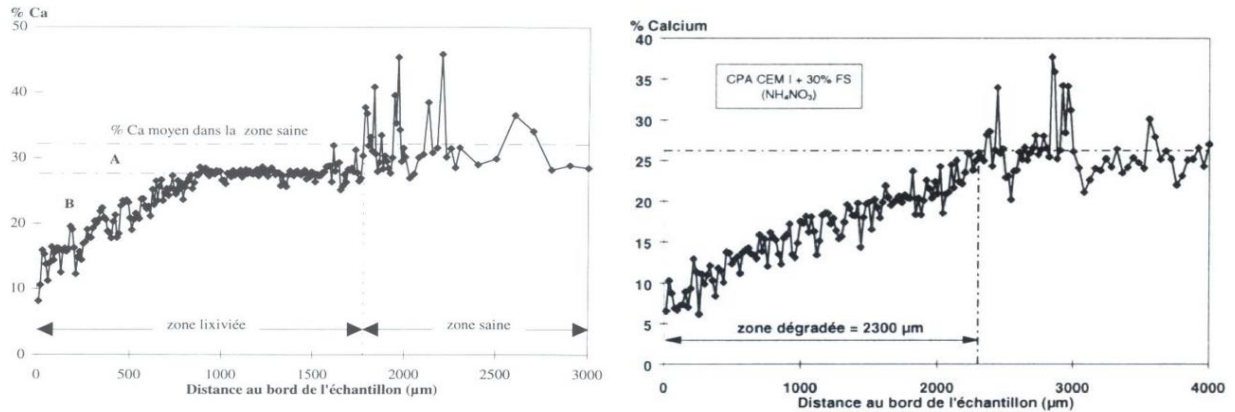


Figure I-24 Profil de calcium solide de la pâte CEM I (gauche) et du mélange CEM I + 30% fumée de silice (droite) [Carde *et al.*, 1996]

[Gérard, 1996] obtient les mêmes résultats que [Carde, 1996] et il met en évidence l'évolution du module de Young en fonction de la concentration en ion calcium. Le module de Young diminue fortement durant la phase où la portlandite se dissout puis la diminution se ralentit lors de la décalcification progressive des C-S-H (Figure I-25).

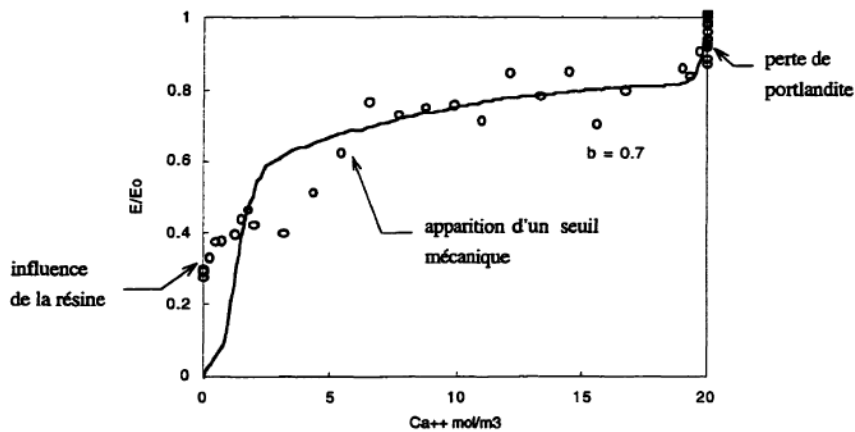


Figure I-25 Evolution du module de Young en fonction de la concentration en ion calcium [Gérard, 1996]

De plus, [Gérard, 1996] et [Torrenti *et al*, 1998] ont réalisé des mesures de micro-dureté en fonction de l'état de dégradation du matériau. Le premier relie la perte de micro-dureté à la perte en calcium solide et les seconds relie la micro-dureté à la résistance locale de la pâte de ciment dégradée (Figure I-26).

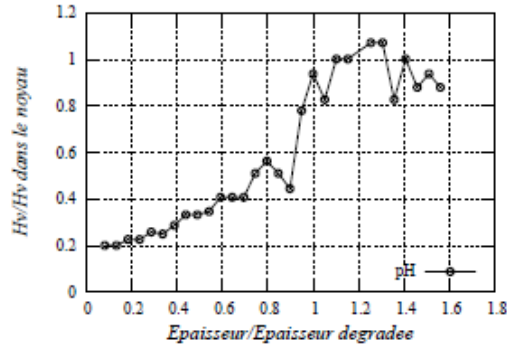


Figure I-26 Evolution de la micro-dureté en fonction de la profondeur dégradée [Torrenti *et al*, 1998]

[Nguyen, 2005] a réalisé des études sur éprouvettes pleines attaquées sur les surfaces extérieures et sur des éprouvettes creuses attaquées par les surfaces extérieures et intérieures. La mesure de l'évolution de la raideur en fonction du taux de dégradation permet d'observer une perte de résistance rapide au début de la dégradation puis atténuée en fin de dégradation avec une résistance résiduelle d'une éprouvette complètement dégradée de 24% par rapport à un béton sain. De plus, il est observable que la rupture devient de plus en plus ductile au fur et à mesure que la lixiviation progresse alors que la rupture est fragile pour le béton sain (Figure I-27).

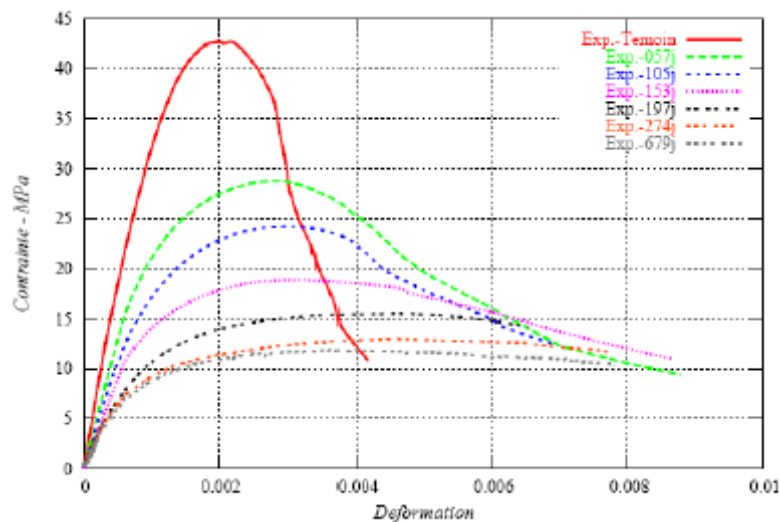


Figure I-27 Courbe contrainte-déformation suite à un essai de compression sur éprouvettes creuses selon plusieurs échéances de dégradation [Nguyen, 2005]

[Hasni, 2004] et [Camps, 2008] ont réalisé, pour le compte de l'Andra, des essais de pertes mécaniques sur des bétons CEM I et CEM V fibrés ou non fibrés immergés dans une solution de nitrate d'ammonium de 6 mol/L. Ces essais ont mis en évidence les mêmes pertes mécaniques en compression, en flexion et en traction observées par les précédents auteurs. Ces pertes sont dues à la décalcification de la matrice cimentaire.

Tous les essais mécaniques réalisés après dégradation sont pilotés en déplacement et, pour les essais de flexion et de traction directe ([Camps, 2008] [Hasni, 2004]), suivent la norme [NF EN 14651+ A1, 2007]. Dans le cas des essais de compression, un extensomètre est utilisé afin de mesurer les déformations du matériau tout le long de l'essai (Figure I-28) [Nguyen, 2005].



**Figure I-28** Montage de l'essai de compression du béton avec le dispositif des capteurs et de l'extensomètre [Nguyen, 2005]

De même, pour mesurer la loi de comportement en compression des pâtes de ciment [Carde *et al*, 1997] propose un système de mesure composé de deux anneaux : un mobile en partie supérieure et un fixe en partie inférieure. Trois capteurs LVDT, écartés de 120° les uns des autres, sont disposés entre les anneaux pour mesurer la déformation du matériau lors de l'essai (Figure I-29).

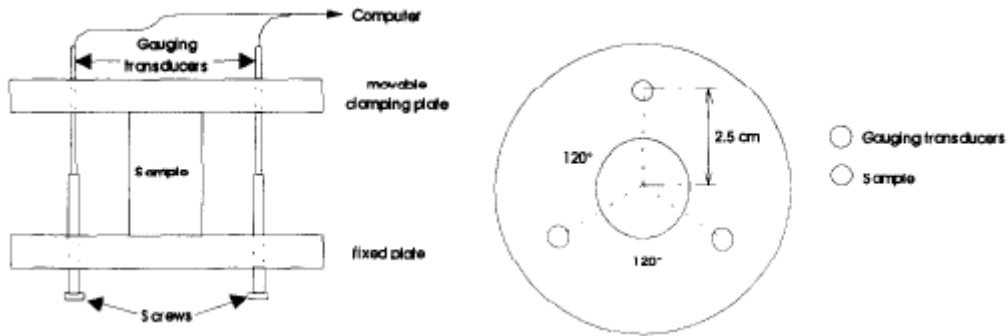


Figure I-29 Dispositif expérimental pour l'essai de compression [Carde *et al*, 1997]

### I.3.2.2. Impact sur le comportement différé des bétons

Il existe peu d'essais couplés où le matériau subit une dégradation chimique et est soumis simultanément à une action mécanique. En effet, la réalisation de tels essais est extrêmement complexe.

[Schneider *et al*, 1986 ; Schneider et Chen, 1998 ; Schneider et Chen, 1999] proposent de plonger des éprouvettes dans la solution agressive tout en appliquant un effort de flexion quatre points (Figure I-30). L'évolution de l'épaisseur de dégradation et de la résistance en flexion résiduelle est mesurée en retirant les échantillons à une échéance donnée.

Les résultats expérimentaux montrent que le chargement mécanique peut accélérer le mécanisme de lixiviation et que le niveau de chargement ainsi que la concentration de la solution agressive influent sur la résistance résiduelle du matériau. Quand la concentration de la solution de nitrate d'ammonium est de 1,2 mol/L plus le niveau de chargement est élevé plus la diminution de la résistance en flexion est grande, de même pour la résistance en compression. Cependant, quand la concentration en nitrate d'ammonium est de 0,12 mol/L la cinétique de lixiviation n'est pas influencée par le chargement mécanique [Schneider et Chen, 1999].

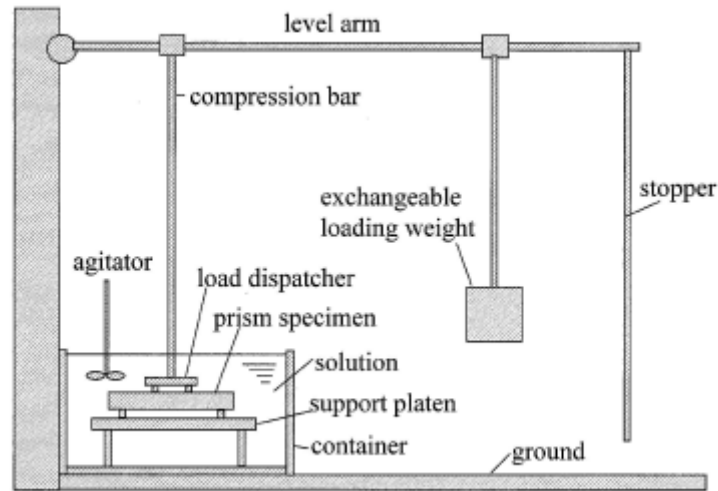


Figure I-30 Schéma du dispositif d'essai couplé chimie-mécanique [Schneider et Chen, 1998]

[Le Bellégo, 2001] réalise des essais de relaxation avec ou sans dégradation chimique et montre qu'il existe un couplage entre l'effet de relaxation et la dégradation chimique. En effet, lors de la mesure de la résistance résiduelle en flexion après 112 jours de dégradation au nitrate d'ammonium, elle observe que l'action couplée du chargement et de la lixiviation réduit le comportement résiduel de la poutre en flexion par rapport à celui où le matériau est simplement immergé dans la solution agressive (Figure I-31). On observe une perte de rigidité de 16% et une réduction de l'effort maximal de 31%.

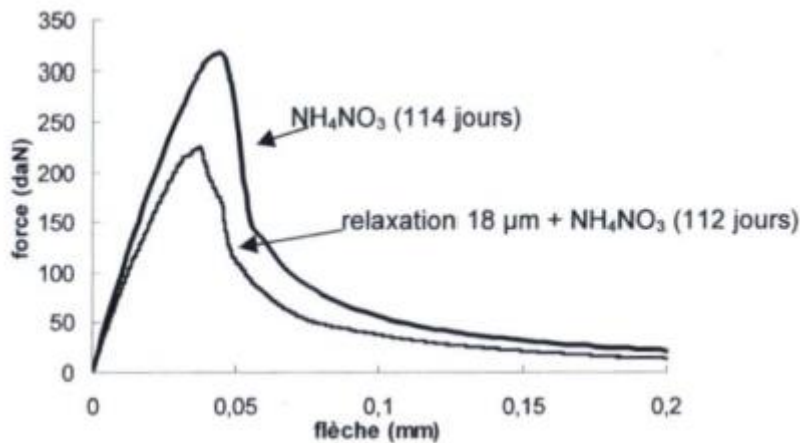


Figure I-31 Influence du couplage lixiviation-relaxation sur le comportement résiduel d'une poutre dégradée en fibre inférieure [Le Bellégo, 2001]

[Hasni, 2004] a réalisé des études de fluage en compression et en flexion sur des bétons CEM I et CEM V en les immergeant simultanément dans une solution de nitrate d'ammonium 6M. La charge appliquée correspond à 30% de la résistance en compression dans le cas du fluage en

compression et à 30% de la résistance en flexion dans le cas de l'essai de fluage en flexion. Le dispositif des essais est présenté dans la Figure I-32.

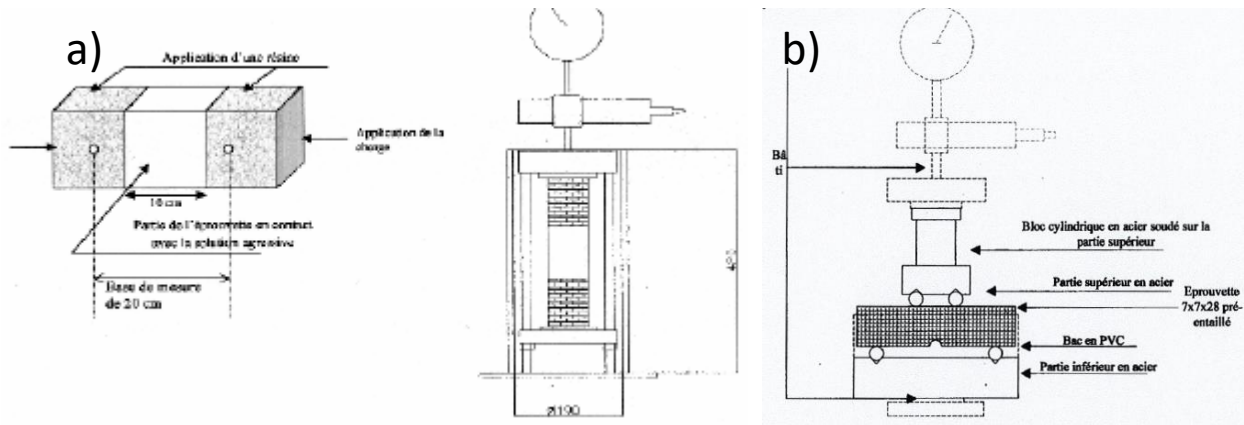


Figure I-32 Schéma du dispositif de fluage en compression a) et de fluage en flexion b) [Hasni, 2004]

Pour comparer les résultats entre fluage sain et fluage en dégradation, des éprouvettes sont plongées dans de la chaux ce qui permet de mesurer l'influence de la dégradation. Les résultats de fluage en dégradation (Figure I-34) présentent une cinétique de déformation supérieure à celle du fluage en immersion dans la solution de chaux (Figure I-33).

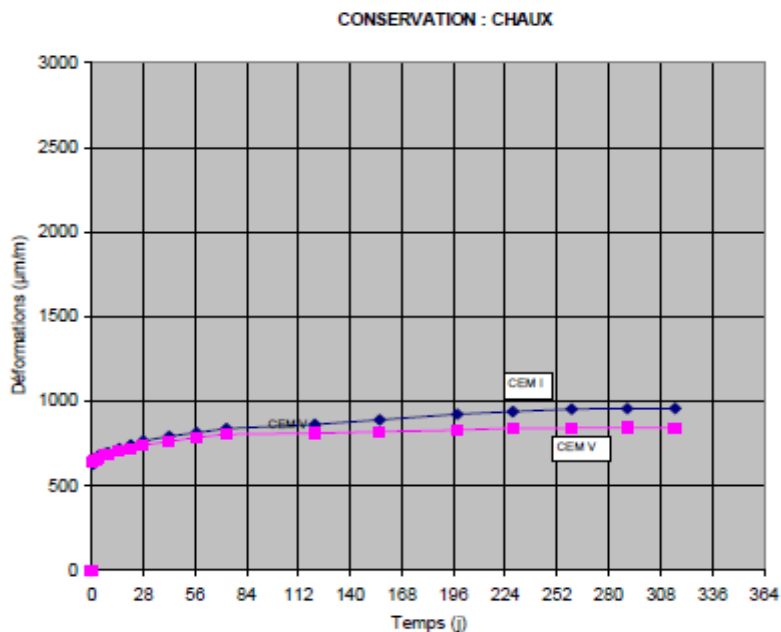
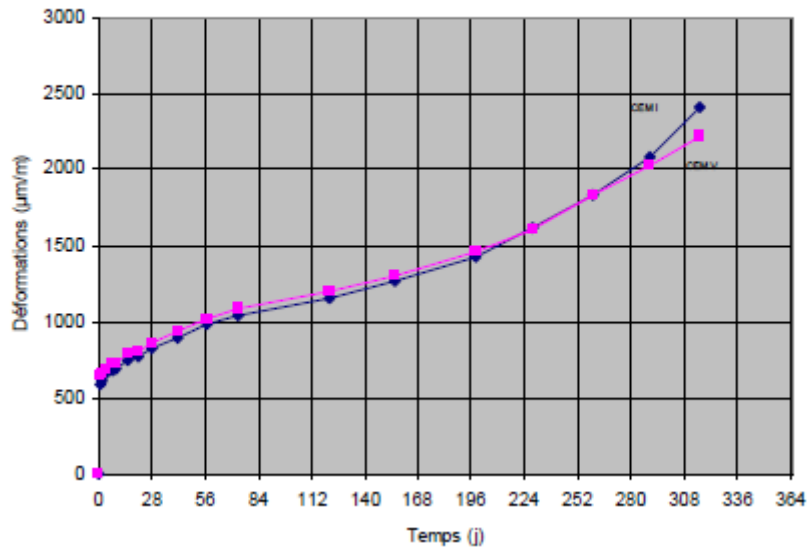


Figure I-33 Déformation totale (fluage compression) des bétons CEM I (courbe bleue) et CEM V (courbe rose) en immersion dans la chaux [Hasni, 2004]

CONSERVATION : NITRATE



**Figure I-34 Déformation totales (fluage compression) des bétons CEM I (courbe bleue) et CEM V (courbe rose) des bétons en immersion dans le nitrate d'ammonium [Hasni, 2004]**

[Torrenti *et al*, 2008] a réalisé le montage d'un essai de fluage où l'éprouvette est immergée dans une solution de nitrate d'ammonium (Figure I-35). Les éprouvettes sont entourées par des récipients cylindriques qui permettent de mettre en contact le béton avec une solution agressive ou non (essais sous nitrate d'ammonium et essais sous eau). Afin d'éviter toutes fuites, des joints imperméables sont utilisés et les parties en dehors des récipients sont recouvertes de résine de silicone et de film plastique ce qui permet aussi d'empêcher la diffusion parasite dans les éprouvettes et un possible séchage. Le chargement se fait par un vérin plat alimenté par huile à l'aide d'une pompe à main et elle est maintenue grâce à un accumulateur oléopneumatique azote-huile. Le déplacement est mesuré par un capteur LVDT disposé entre les plateaux.



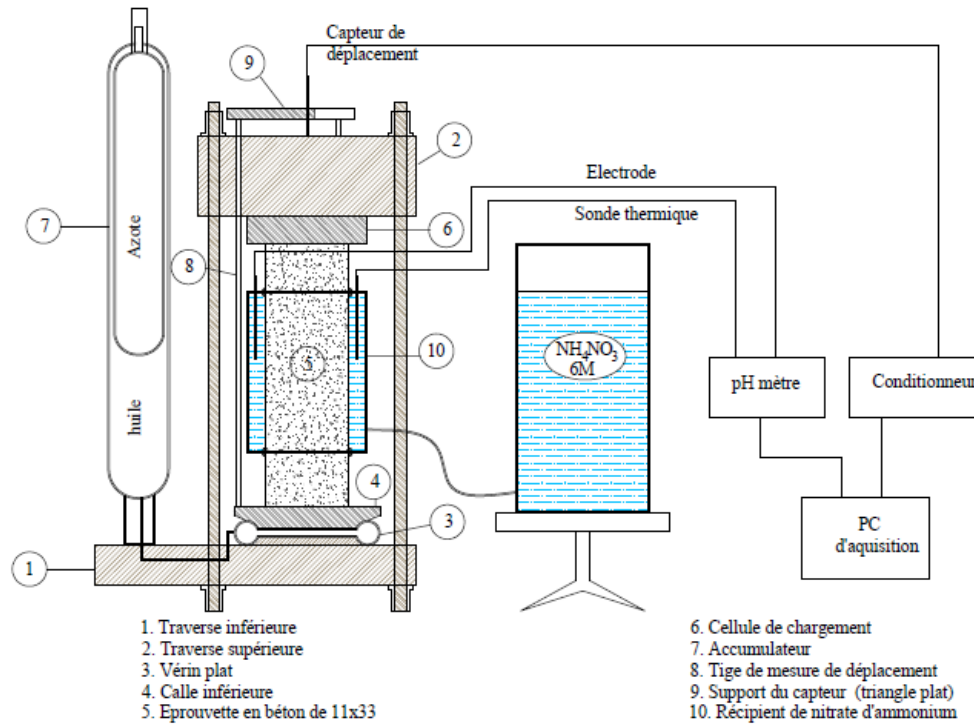


Figure I-35 Schéma du dispositif de fluage sous nitrate d'ammonium [Torrenti *et al.*, 2008]

Les résultats expérimentaux montrent qu'initialement il n'y a quasiment aucune différence entre le fluage en immersion dans le nitrate d'ammonium et le fluage en immersion dans l'eau. Les déformations s'accroissent ensuite sous l'influence de l'attaque du nitrate d'ammonium [Nguyen, 2005] jusqu'à atteindre une phase de fluage tertiaire qui conduit à la ruine du matériau (Figure I-36).

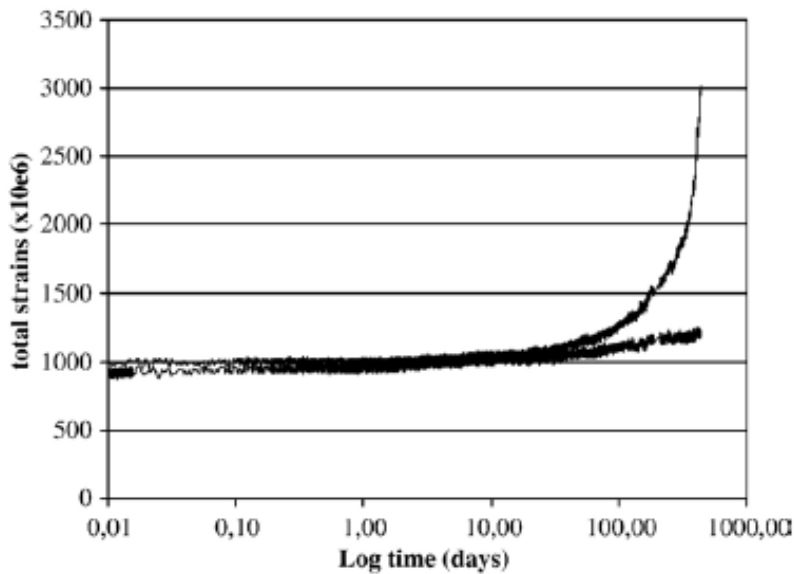


Figure I-36 Evolution des déformations totales sous eau et sous nitrate d'ammonium [Torrenti *et al.*, 2008]

I.3.3. Simulation du comportement mécanique des bétons

I.3.3.1. Modèles macroscopiques de prise en compte de l'effet de la dégradation chimique sur le comportement mécanique des bétons

L'effet de la dégradation chimique, induite par la lixiviation sur le comportement mécanique des bétons, est dans une majorité des cas modélisé par l'introduction d'une variable d'endommagement chimique, dans les lois de comportements macroscopiques, qui dépendra de l'avancement de la réaction.

Le modèle de [Gérard, 1996] propose l'évolution du comportement mécanique à l'aide du modèle d'endommagement de [Mazars, 1984 cité par Gérard, 1996]. Ainsi, l'évolution du module d'Young s'exprime en fonction du module d'Young sain  $E_0$ , d'une variable d'endommagement chimique  $V$  fonction de la concentration en  $Ca^{2+}$  et d'une variable d'endommagement mécanique  $d$ .

$$E = E_0(1 - V)(1 - d) \quad (I-14)$$

La fonction d'endommagement chimique  $V$  est définie en fonction de l'évolution de concentration de calcium en solution à l'aide d'une loi d'évolution de la porosité (Figure I-37).

$$1 - V = \left[ \frac{p_{max} - p(Ca^{2+})}{p_{max} - p_0} \right]^b \quad (I-15)$$

Avec :

- $p_0$  la porosité initiale du matériau
- $p_{max}$  la porosité au-delà de laquelle le module d'Young tend vers 0
- $p(Ca^{2+})$  la loi d'évolution de la porosité en fonction de la concentration de calcium en solution
- $b$  un paramètre de calage

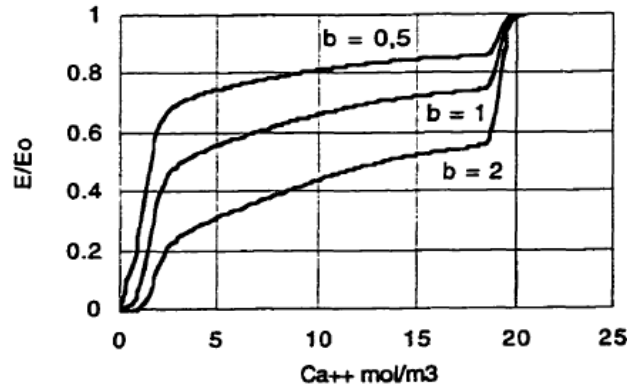


Figure I-37 Evolution de  $1 - V$  en fonction de la concentration en calcium en solution [Gérard, 1996]

[Ulm *et al*, 1999] décrit, comme [Gérard, 1996], la lixiviation par la diffusion du calcium en solution interstitielle. Le matériau est décrit comme biphasique avec un squelette solide et un espace poreux. On a, ainsi, l'évolution du comportement élastoplastique des matériaux avec la dégradation chimique par le couplage de la dissolution des hydrates du solide, l'accroissement de la porosité et celui de la déformation.

L'évolution du domaine de contrainte en fonction des variables d'écouissage et de la concentration de calcium dans la phase solide  $s$  permet de définir l'influence de l'effet chimique sur le comportement mécanique.

$$q = q(\alpha, s), \quad dq = kds - h d\alpha \quad (\text{I-16})$$

La force d'écouissage  $q$  est associée à la variable d'écouissage  $\alpha$ . Le coefficient de couplage chemo-plastique et le coefficient d'écouissage sont représentés respectivement par  $k$  et  $h$ .

L'évolution de la force d'écouissage est donnée à l'aide de la théorie de la plasticité :

$$q = q(\varepsilon_p, c) = \frac{g(\varepsilon_p)}{3 \left( \frac{1}{k-1} \right)} f_c(c) \quad (\text{I-17})$$

Avec :

- $k$  le rapport entre la résistance en compression biaxiale et la résistance en compression uniaxiale
- $f_c(c) = f_c$  la contrainte maximale en fonction de la concentration de calcium en solution. Cette valeur est déterminée par essai de microdureté de Vickers [Torrenti *et al*, 1998] (Figure I-38)
- $g(\varepsilon_p)$  fonction de plasticité d'écouissage positif du matériau

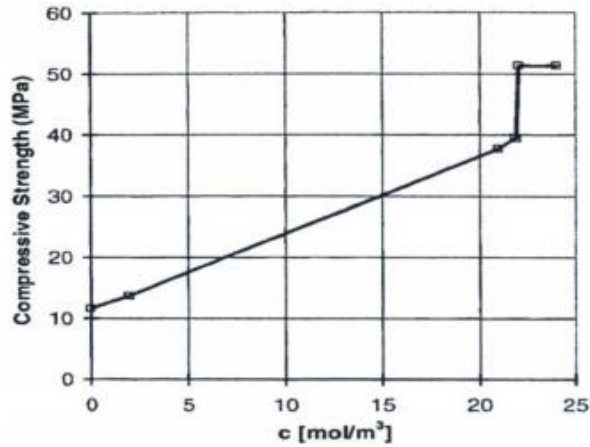


Figure I-38 Evolution de la résistance de compression uniaxiale en fonction de la concentration en calcium [Torrenti *et al*, 1998]

Avec une approche similaire, [Nguyen, 2005] propose d'utiliser un modèle élastique endommageable pour les matériaux sains et un modèle élastique-anélastique-endommageable pour les matériaux dégradés.

$$\begin{cases} \operatorname{div}[\beta C(c):(\varepsilon - \varepsilon_m)] + f = 0 & \text{dans } \Omega \\ \sigma n = T & \text{sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (\text{I-18})$$

Avec :

- $\beta$  l'effet de l'endommagement
- $C(c)$  le tenseur de rigidité
- $\varepsilon$  la déformation élastique
- $\varepsilon_m$  la déformation anélastique
- $f$  le vecteur des forces volumique
- $\sigma$  est le tenseur de contrainte
- $n$  le vecteur norme unitaire de  $\partial\Omega$
- $T$  le vecteur des forces surfaciques sur la frontière  $\partial\Omega$ .

Une loi est définie pour décrire l'évolution de l'endommagement :

$$\begin{cases} k\Delta\beta + g(\beta, \beta_c).S(\varepsilon) + \partial I_-(\dot{\beta}) \ni W(c) & \text{dans } \Omega \\ k.\operatorname{grad}(\beta).n = 0 & \text{sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (\text{I-19})$$

Avec :

- $\beta_c$  l'endommagement chimique
- $\partial I_-(\dot{\beta})$  le processus irréversible de l'endommagement

- $W(c)$  le seuil initial d'endommagement.

Enfin, l'évolution de la déformation anélastique est assurée localement par une dernière loi :

$$\dot{\varepsilon}_m = -\beta f(\beta, \beta_c) \varepsilon \quad (I-20)$$

Le modèle permet une bonne corrélation entre courbes expérimentales et courbes simulées (Figure I-39).

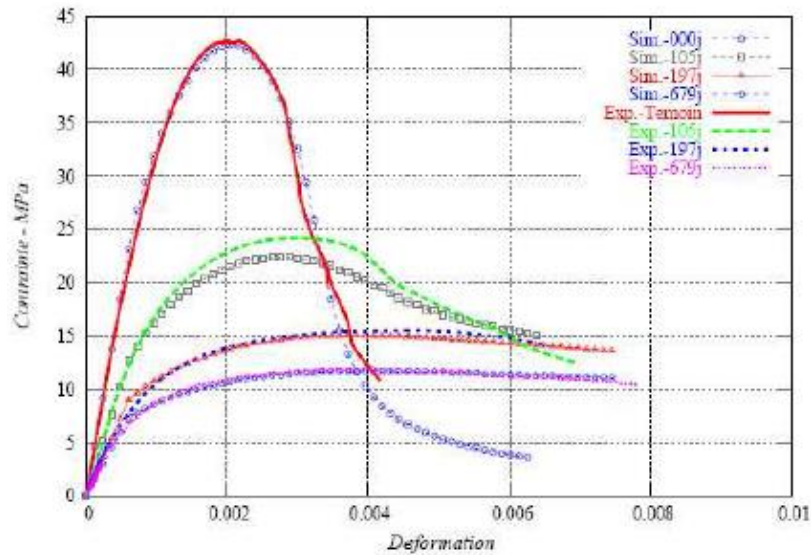


Figure I-39 Courbes contrainte-déformation en fonction de l'état de dégradation [Nguyen, 2005]

Il faut noter que ce modèle permet la prédiction du comportement des bétons sollicités en compression et soumis à une lixiviation mais il n'est pas validé dans le cas de sollicitations de traction.

Le modèle de [Kuhl *et al*, 2003] s'inspire également de cette approche en traduisant l'endommagement comme une augmentation de porosité. La porosité totale est ainsi découpée en trois parties. La première est la porosité initiale  $\phi_0$ , la seconde est la porosité due à la décalcification  $\phi_c$  (due à la dissolution de portlandite) et la troisième est la porosité induite par l'endommagement mécanique  $\phi_m$ .

$$\phi = \phi_0 + \phi_c + \phi_m \quad (I-21)$$

Il en est déduit une loi de comportement :

$$\sigma = (1 - \phi)D_0 : \varepsilon = (1 - \phi_0 - \phi_c)(1 - d_m)D_0 : \varepsilon \quad (I-22)$$

Avec  $d_m$  qui représente l'endommagement mécanique contrôlé par un critère de calcul :

$$\Phi_m = \eta(\epsilon) - k_m \leq 0 \quad (I-23)$$

De même, un critère de calcul contrôle l'évolution de la diffusion de calcium en solution :

$$\Phi_c = k_c - c \leq 0 \quad (I-24)$$

L'évolution de l'endommagement mécanique et chimique du matériau est contrôlée par les deux variables internes que sont  $k_m$  et  $k_c$ . Ces critères d'endommagement mécanique et chimique permettent de traduire l'irréversibilité des dégradations chimiques et mécaniques.

Afin de pouvoir également reproduire le comportement différé des bétons en cours de dégradation, [Sellier *et al*, 2011] propose d'utiliser, à la place d'une variable d'endommagement chimique, une loi d'évolution pour chaque propriété en fonction de la variable caractérisant la dégradation chimique (la concentration en calcium dans le solide dans le cas d'une lixiviation).

Comme le montre les résultats de [Danèse, 1997] la perte mécanique se décompose en deux parties. La première partie représente une perte de propriété mécanique rapide malgré une faible évolution de la concentration de calcium en solution due à la dissolution de Portlandite. La seconde partie correspond à une perte linéaire en fonction de l'évolution de la concentration de calcium en solution. Ainsi, la concentration de calcium des C-S-H est déduite du diagramme d'équilibre (Figure I-14). L'impact de la dissolution de la portlandite sur le comportement mécanique, qui est prépondérant dû à la création de porosité, est exprimé de manière explicite dans la loi d'évolution. En effet, il ne peut pas être déduit de la concentration de calcium étant donné que sa dissolution se fait à concentration en calcium quasi-constante.

$$X(x, t) = X_0 \left\{ \alpha + \left( (1 - \alpha) \left( 1 - \frac{CH_0}{0,8} \right) \left( \frac{Ca(x, t)}{Ca_0} \right)^2 + \frac{CH(x, t)}{0,8} \right) \right\} \quad (I-25)$$

Avec :

- $X_0$  la propriété mécanique du matériau sain
- $CH(x, t)$  la concentration de portlandite avec  $CH_0$  la concentration du matériau sain
- $Ca(x, t)$  la concentration de calcium en solution avec  $Ca_0$  la concentration du matériau sain
- $\alpha$  un paramètre de calage représentant la perte de propriété mécanique d'un matériau totalement dégradé.

Ce modèle a permis de simuler le comportement en traction et en compression d'éprouvettes à base de CEM I et CEM V (Figure I-40 et Figure I-41) [Sellier *et al*, 2011]. Pour cela, le

paramètre  $\alpha$  est défini de différentes manières. Pour le module d'Young, il est identifié l'aide d'essais de micro-indentation. Pour les résistances mécaniques, il est identifié par analyse inverse d'essais expérimentaux.

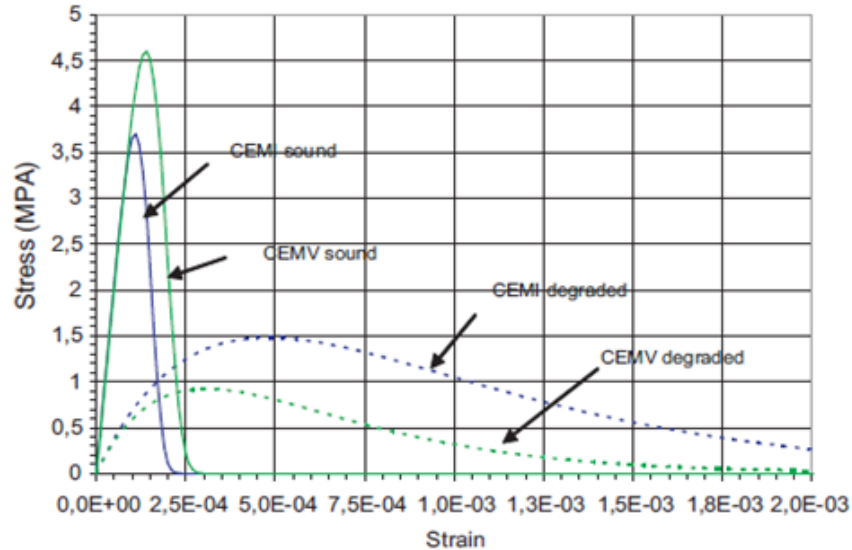


Figure I-40 Simulation du comportement en traction [Sellier *et al.*, 2011]

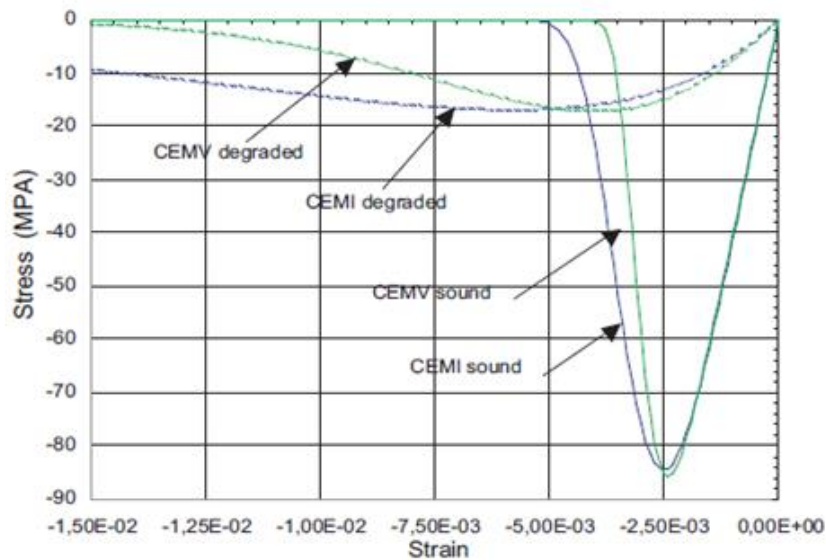


Figure I-41 Simulation du comportement en compression [Sellier *et al.*, 2011]

### I.3.3.2. Prise en compte du cumul des évolutions chimiques sur le comportement mécanique

Lors de la modélisation de l'impact des évolutions chimiques celles-ci sont découplées dans le temps. En effet, on simule d'abord l'impact de l'hydratation sur le comportement mécanique à l'aide de l'évolution d'un degré d'hydratation moyen. Puis, pour simuler l'impact de la

dégradation chimique, on suppose que l'hydratation du matériau est stabilisée. L'impact de la dégradation chimique sur le comportement mécanique est, donc, défini par l'évolution de la concentration en calcium dans la solution.

Cependant, dans le cas des liants bas-pH, l'évolution des propriétés mécaniques en condition endogène peut arriver en même temps que celle en condition exogène. Ainsi, l'épaisseur du matériau exposée à la dégradation va voir ses propriétés mécaniques diminuées. Le matériau sain, n'ayant pas encore été atteint par la dégradation chimique, se trouve toujours en condition endogène et donc les phénomènes de rééquilibrages internes vont entraîner une modification des propriétés mécaniques du matériau sain. Il est donc nécessaire, d'utiliser des lois d'évolutions continues permettant de passer des phénomènes de rééquilibrage à long terme aux phénomènes de dégradation chimique.



## Conclusion

La première partie de cette revue bibliographique a permis de mettre en lumière les spécificités des liants bas-pH utilisés par l'Andra. Dans le but de respecter cet objectif de pH inférieur à 11 dans la solution interstitielle, deux liants ont été mis au point. Il s'agit de deux liants ternaires nommés  $T_L$  et  $T_{CV}$  composés respectivement de CEM I, fumée de silice, laitier de haut-fourneau ou de CEM I, fumée de silice, cendres volantes. Ces liants sont caractérisés par une forte proportion en additions pouzzolaniques ce qui permet de limiter la teneur en alcalins, de consommer totalement la portlandite et de diminuer le rapport C/S des C-S-H en-dessous de 1. De même, les formulations des bétons bas-pH ont été conçus afin de respecter le cahier des charges imposés par l'Andra.

La deuxième partie a permis de mettre en évidence l'évolution chimique de ces liants bas-pH. Ces liants sont composés de manière extrêmement majoritaire de C-S-H qui possèdent une stœchiométrie évolutive dans le temps. En effet, le rapport C/S des C-S-H diminue en même temps que l'avancement des réactions d'hydratation et tend à long terme vers le rapport C/S initial du mélange.

Cependant, alors que les phénomènes d'évolution de la microstructure à long terme ont bien été étudiés pour ces liants bas-pH, il n'existe pas ou peu de résultats quant à l'évolution chimique de la microstructure durant une dégradation chimique. En effet, seuls quelques résultats sur l'avancée de la dégradation dans l'échantillon au cours du temps lors d'une lixiviation à l'eau sont disponibles. Ces résultats montrent, que la dégradation des liants bas-pH possèdent une cinétique plus faible que celle des liants classiques. Ainsi, il est nécessaire de procéder à des essais expérimentaux afin de caractériser l'effet de la dégradation sur la microstructure des liants bas-pH. De même, les méthodologies usuelles de caractérisation de l'évolution de la dégradation chimique ne sont pas adaptées au liant bas-pH parce qu'elles reposent sur l'évolution de la teneur en portlandite, phase absente dans les liants bas-pH. De plus, la modélisation de l'évolution chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique est problématique. En effet, les modèles de dégradation chimique ne sont pas capables de reproduire l'évolution des liants bas-pH en condition endogène. Il est donc nécessaire de proposer un modèle qui soit capable à la fois de gérer l'évolution chimique des liants bas-pH en condition endogène et l'évolution chimique due à une dégradation. Notamment, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution de la microstructure sur les cinétiques des réactions de dissolution/précipitation.

La troisième partie de notre synthèse bibliographique montre l'impact de la dégradation chimique sur le comportement mécanique. En effet, la dégradation chimique entraîne une évolution de la porosité du matériau qui conduit à une modification des propriétés de transfert et une perte des propriétés mécaniques. Pour des bétons ordinaires, la dégradation chimique entraîne une diminution de la résistance mécanique et un changement de comportement du matériau de fragile à ductile. Par ailleurs, la cinétique de fluage des bétons ordinaires sous dégradation chimique est plus importante que celle de bétons ordinaires non soumis à une dégradation chimique. Cependant, il existe un manque de données quant aux changements des propriétés mécaniques pour des liants spécifiques tels que les liants bas-pH. Il est donc nécessaire de réaliser une étude expérimentale de manière à caractériser l'impact d'une dégradation chimique sur les performances de formulations bas-pH. De même, les lois d'évolutions du comportement mécanique d'un béton sous dégradation chimique dépendent principalement de l'évolution de la teneur en portlandite, de son impact sur la porosité du matériau. Cependant, la portlandite étant absente des liants bas-pH, il est nécessaire de définir de nouvelles lois d'évolution pour décrire les effets d'une dégradation chimique sur le comportement mécanique des bétons bas-pH.

Finalement, au vu de la revue bibliographique, pour atteindre l'objectif de cette étude qui est d'évaluer l'impact d'une dégradation chimique sur le comportement mécanique de bétons bas-pH, le travail peut être séparé en plusieurs parties. Premièrement, il est nécessaire de caractériser expérimentalement la dégradation chimique des liants bas-pH afin de pouvoir simuler l'avancée cette dégradation en prenant en compte l'évolution de la microstructure du matériau sur les cinétiques des réactions. Pour cela, nous pourrions nous appuyer sur le modèle d'évolution chimique à long terme de [El Bitouri, 2015] de manière à obtenir un modèle permettant de simuler à la fois l'évolution chimique en condition endogène et l'évolution chimique en cas de dégradation. Deuxièmement, il est nécessaire de caractériser l'impact de la dégradation chimique sur le comportement mécanique des liants bas-pH. Pour cela, au vu des cinétiques très faibles de dégradation de la lixiviation sous eau il est nécessaire d'utiliser des essais de dégradation accélérée. Des essais mécaniques devront ensuite être fait afin de caractériser l'impact de la dégradation chimique sur les performances mécaniques. A l'aide de ces essais, nous pourrions définir des lois d'évolution permettant de reproduire les observations expérimentales.



---

**Chapitre II : Comportement physico-chimique  
des liants bas-pH sous dégradation chimique**

---



<b>II. Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique .....</b>	<b>81</b>
Introduction .....	85
II.1. Matériels & conditions extérieures.....	86
II.1.1. Formulation et confection des éprouvettes .....	86
II.1.2. Conditionnement des éprouvettes.....	87
II.1.2.1. Conservation des échantillons .....	87
II.1.2.2. Dégradation des échantillons .....	87
II.2. Analyse de la solution lixiviante .....	89
II.2.1. Méthodologie.....	89
II.2.2. Résultats expérimentaux.....	89
II.3. Analyse de l'évolution du solide .....	92
II.3.1. Méthodologie.....	92
II.3.1.1. Analyse par indicateur coloré.....	92
II.3.1.2. Analyse MEB/EDS .....	93
II.3.2. Analyse des matériaux sains .....	95
II.3.3. Evolution de l'épaisseur dégradée.....	98
II.3.4. Etude des cinétiques de dégradation.....	101
II.3.5. Evolution des fronts de dégradation .....	104
II.3.5.1. Evolution des fronts de dégradation pour une lixiviation accélérée .....	104
II.3.5.2. Comparaison entre dégradation à l'eau et dégradation accélérée .....	107
II.3.6. Evolution de la distribution des rapports C/S.....	111
II.3.6.1. Cas du liant $T_L$ .....	112
II.3.6.2. Cas du liant $T_{CV}$ .....	117
II.4. Modélisation de l'évolution physico-chimique des liants bas-pH.....	121
II.4.1. Approche microscopique-macroscopique pour la modélisation des échanges de calcium entre la solution interstitielle et les phases solides .....	122
II.4.2. Identification des courbes d'équilibre thermodynamiques .....	124
II.4.2.1. Calcium anhydre.....	124
II.4.2.2. Cas des C-S-H.....	124
II.4.3. Cinétique de microdiffusion .....	125
II.4.4. Application du modèle au liant $T_L$ .....	127
II.4.4.1. Données d'entrées du modèle .....	127
II.4.4.2. Simulation de l'évolution de la microstructure .....	131

Conclusion ..... 139

## Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons le comportement des liants bas-pH sous lixiviation de manière à comprendre l'impact de dégradations chimiques sur la microstructure des liants bas-pH.

En effet, les liants bas-pH présentent une forte substitution du clinker au profit d'additions pouzzolaniques et/ou hydrauliques. Ainsi, les conséquences d'une dégradation chimique pourront s'avérer différentes de celles observées sur les ciments ordinaires. Il est donc nécessaire de caractériser l'évolution chimique des matériaux bas-pH soumis à une dégradation chimique. De plus, la synthèse bibliographique a montré que les liants bas-pH présentent une évolution chimique intrinsèque à long terme due à la microdiffusion de calcium depuis les sites les plus concentrés (C-S-H à haut rapport C/S) vers les sites les moins concentrés (silice anhydre) [El Bitouri, 2015]. Ainsi, pour évaluer l'évolution chimique des liants bas-pH à long terme en condition endogène (rééquilibrage interne) et en condition exogène (dégradation chimique) un nouveau modèle de rééquilibrage prenant en compte l'impact de l'évolution de la microstructure sur les cinétiques des réactions est développé.

Ainsi, dans la première partie de ce chapitre nous présenterons les différents essais expérimentaux que nous avons mené de manière à caractériser le comportement des liants bas-pH sous dégradation chimique. Ces essais porteront sur deux types de dégradations différentes, la première étant une dégradation à l'eau déminéralisée de manière à caractériser l'effet de la diffusion du calcium sur les cinétiques de rééquilibrage et de décalcification des liants bas-pH. La seconde dégradation est une dégradation accélérée au nitrate d'ammonium qui nous permettra de déterminer le comportement global du matériau vis-à-vis de la lixiviation avec des niveaux de dégradation élevée. Des essais de suivi du flux de calcium lixivié et de l'évolution du solide ont été menés au cours de ces deux différentes dégradations.

La seconde partie de chapitre consiste dans la présentation du modèle d'évolution chimique des liants bas-pH. Ce modèle devra permettre de caractériser de manière continue l'évolution chimique des liants bas-pH en conditions endogènes et en conditions exogènes. Pour cela, nous définirons un nouveau temps caractéristique qui permettra de prendre en compte le phénomène de microdiffusion du calcium ainsi que l'impact de l'évolution de la microstructure sur les cinétiques d'évolutions chimiques



## II.1. Matériels & conditions extérieures

Pour commencer, nous allons décrire nos protocoles expérimentaux depuis la formulation des matériaux jusqu'au protocole de dégradation chimique en passant par la confection des échantillons et leur protocole de vieillissement accéléré.

### II.1.1. Formulation et confection des éprouvettes

Une campagne expérimentale est menée sur les 2 liants bas-pH T<sub>L</sub> et T<sub>CV</sub> mis au point lors des études précédentes [Codina, 2007], [Garcia et Verdier, 2009], [Leung Pah Hang, 2015] et [El Bitouri, 2015]. Ces liants sont des mélanges ternaires composés de 37,5 % de CEM I, 32,5 % de fumée de silice et 30 % de cendres volantes dans le cas du liant T<sub>CV</sub> et de 20 % de CEM I, 32,5 % de fumée de silice et 47,5 % de laitier de haut-fourneau dans le cas du liant T<sub>L</sub>. Les compositions chimiques des différents constituants sont données dans le Tableau II-1. La fiche technique des constituants est donnée dans l'ANNEXE B : Fiches techniques des constituants des liants.

Tableau II-1 Composition chimique des constituants anhydres des liants bas-pH

Composition chimique (% massique)	CEM I	Fumée de Silice	Cendre Volante	Laitier de Haut-Fourneau
CaO	67,30	0,80	5,12	44,00
SiO <sub>2</sub>	22,10	96,50	51,90	36,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,19	0,24	25,20	10,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,27	0,16	6,06	0,41
MgO	0,95	0,29	1,29	7,25
MnO	0,04	0,02	0,04	0,41
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,17	0,87	0,25
K <sub>2</sub> O	0,23	0,52	2,20	0,43
TiO <sub>2</sub>	0,14	<0,05	1,28	0,55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,09	0,32	<0,05
Sulfates	2,37	0,24	0,70	0,20
Perte au feu	1,64	2,74	2,51	<0,10

Avant le coulage, les matières premières du liant sont cobroyées de manière à obtenir un liant le plus homogène possible et avoir la fumée de silice bien dispersée dans le but d'augmenter sa réactivité [Leung Pah Hang, 2015]. Pour cela, les constituants sont incorporés dans un broyeur à barres toujours dans l'ordre suivant : ciment, fumée de silice, cendres volantes/laitiers de haut-fourneau. L'intérêt de placer la fumée de silice en second est de réduire au maximum son adsorption sur les parois du broyeur causés par ses importantes forces surfacique. Le broyage se fait à l'aide de barres de différents diamètres qui vont, par rotation du cylindre du broyeur, briser les amas de chaque constituant et ainsi assurer une bonne homogénéisation du matériau. Les pâtes de ciment sont coulées avec un rapport Eau/Liant de 0,5. Toutes les éprouvettes pour

## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

nos caractérisations chimiques et mécaniques sont réalisées en un seul coulage ce qui a conduit à l'utilisation d'un malaxeur de capacité 10 L de la manière suivante :

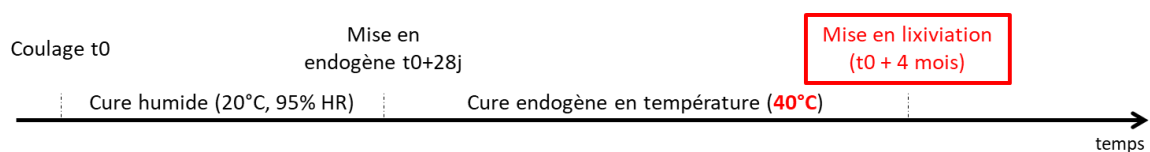
- Introduction de l'eau dans le bol du malaxeur
- Ajout du liant et agitation à vitesse lente pendant 3 minutes
- Malaxage à vitesse rapide pendant 3 minutes

A la fin de la période de malaxage les éprouvettes sont disposées dans des tubes en polypropylène hermétiquement fermés de 3,3 cm de diamètre et 7 cm de hauteur. Après 1 jour les éprouvettes sont démoulées et à 21 jours, elles sont rectifiées afin d'obtenir des surfaces planes aux extrémités et des échantillons d'élanement 2 soit une hauteur de 6,6 cm pour permettre la réalisation des essais mécaniques qui seront explicités dans le chapitre III.

### *II.1.2. Conditionnement des éprouvettes*

#### II.1.2.1. Conservation des échantillons

Après la confection des éprouvettes, et pendant 28 jours, celles-ci sont entreposées en cure humide dans une salle à 20°C et 95% HR. A la fin de cette cure humide les éprouvettes sont placées en cure endogène à 40°C. Pour cela, les échantillons sont recouverts de deux couches de papier aluminium adhésif afin d'empêcher tout échange avec l'environnement extérieur. Le but de cette cure en température est d'accélérer les réactions d'hydratation [El Bitouri, 2015] afin de caractériser les évolutions physico-chimiques du matériau dans un état aussi proche que possible que celui d'une hydratation avancée.



**Figure II-1 Cycle de vie des échantillons bas-pH**

#### II.1.2.2. Dégradation des échantillons

En sortie de cure endogène, les éprouvettes sont recouvertes de résine Synolite 0257 sur les parties extrêmes de l'éprouvette pour assurer la propagation de la dégradation de manière radiale (Figure II-2). Préalablement, les résidus de colle issus du papier aluminium adhésif sont retirés pour assurer une bonne adhérence de la résine sur l'éprouvette. En effet, une étude préliminaire a montré que lorsque la résine est directement appliquée, sans retirer les résidus de

colle du papier aluminium adhésif, elle se décolle des éprouvettes en même temps que les résidus adhésifs lors de l'immersion des échantillons.

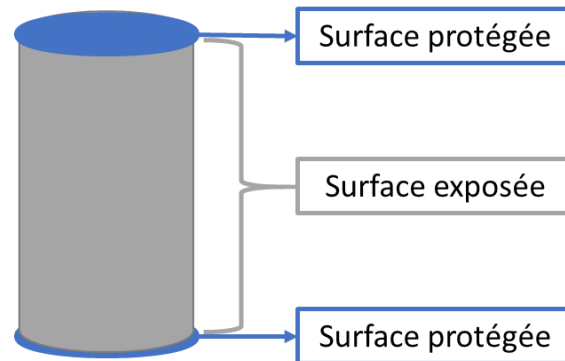
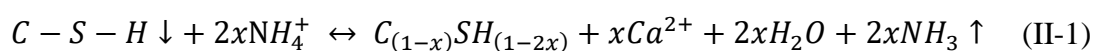


Figure II-2 Schéma des échantillons avant mise en lixiviation

Suite à ce recouvrement, les éprouvettes sont immergées dans une solution de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) concentrée à 6 mol/L ou dans une solution d'eau déminéralisée avec un rapport Surface dégradée/Volume solution égal à 6  $\text{m}^{-1}$ . Le pH de la solution est suivi et celle-ci est renouvelée lorsqu'elle dépasse le seuil de 8,5 alors que le pH initial de la solution avec les éprouvettes immergées est d'environ 7. Cette solution a été préférée à l'injection d'acide car [Perlot, 2005] a observé que l'injection d'acide était en excès de quelques millilitres par rapport à ce qui est nécessaire. Cet excès peut fortement baisser localement la valeur du pH (2 ou 3) ce qui entraînerait une modification de la dégradation. A chaque renouvellement, un dosage en calcium de la solution est effectué pour évaluer le relargage de  $\text{Ca}^{2+}$  des échantillons. La solution est aussi agitée afin d'éviter tout ralentissement de la cinétique de dégradation.

La dégradation par immersion dans une solution de nitrate d'ammonium permet d'accélérer le processus de lixiviation. En effet, le nitrate d'ammonium est un acide contrairement au ciment hydraté qui est une base ce qui va entraîner sa neutralisation et donc la déstabilisation des hydrates. Ainsi, on aura la formation d'espèces très solubles qui vont conduire à la dissolution du calcium. Cependant ces réactions chimiques conduisent aussi à la formation d'un gaz ( $\text{NH}_3$ ) toxique qui implique la prise en compte de précautions de sécurité lors de la manipulation (couvercle de protection, utilisation de masque et de gants lors des renouvellements de solution, manipulation dans des zones aérées) (Eq.2).



Ainsi, l'essai par nitrate d'ammonium nous permet d'obtenir des épaisseurs dégradées (neutralisées/décalcifiées) suffisamment importantes pour pouvoir observer macroscopiquement l'impact de la dégradation sur les propriétés physiques et mécaniques (comme nous le verrons au chapitre III) de liants bas-pH (évolution de la porosité notamment). L'essai de dégradation en utilisant de l'eau déminéralisée, qui est beaucoup moins agressive que la solution de nitrate d'ammonium, permettra de comparer les mécanismes de dégradation pour deux solutions agressives différentes.

## II.2. Analyse de la solution lixiviante

### II.2.1. Méthodologie

A chaque renouvellement de solution, un prélèvement de la solution est effectué de manière à quantifier la quantité des ions lixiviés. Pour cela, les prélèvements sont filtrés puis analysés à l'ICP (inductively coupled plasma ou spectrométrie à plasma à couplage inductif) qui permet de doser simultanément la quasi-totalité des éléments. L'analyse a pour but de déterminer la concentration en calcium, magnésium, aluminium et silicium dans la solution.

### II.2.2. Résultats expérimentaux

Les résultats des dosages pour les deux formulations sont présentés en fonction de la racine carrée du temps dans la Figure II-3 pour les ions calcium et dans la Figure II-4 pour le magnésium, l'aluminium et le silicium. Le flux lixivié est ramené à la surface des échantillons exposés à la dégradation chimique.

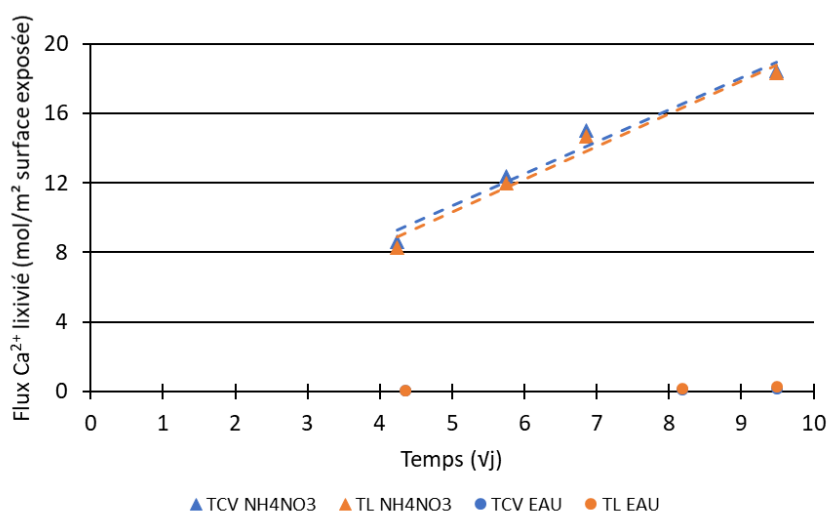


Figure II-3 Flux de calcium lixivié lors des dégradations chimiques

## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

L'évolution du flux de calcium lixivié présente une évolution linéaire en fonction de la racine carrée du temps, la décalcification des échantillons est donc pilotée par un phénomène diffusif comme pour des liants ordinaires [Adenot, 1992 ; Carde *et al*, 1997 ; Tognazzi, 1998]. De plus, au vu des quantités lixiviées pour chacun des ions, ce sont les ions calcium qui sont majoritairement lixiviés pour les deux types de formulations et d'attaque. La comparaison avec des résultats sur CEM I est complexe car très dépendante des conditions d'essais (concentration solution agressive, rapport S/V, ...). Cependant, le Tableau II-2 présente les résultats d'études antérieures. Les liants bas-pH présentent un flux de calcium très inférieur à ceux de liants ordinaires type CEM I peu importe le type de solution agressive.

**Tableau II-2 Comparaison des flux lixiviés de différents liants**

Formulation	Flux $\text{Ca}^{2+}$ (mol/m <sup>2</sup> /√j)	Conditions d'essais	Référence
T <sub>L</sub>	1,89	[NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ] = 6 mol/L; S/V = 6 m <sup>-1</sup>	
	0,035	Eau déminéralisée (S/V = 6 m <sup>-1</sup> )	
T <sub>CV</sub>	1,84	[NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ] = 6 mol/L; S/V = 6 m <sup>-1</sup>	
	0,022	Eau déminéralisée (S/V = 6 m <sup>-1</sup> )	
CEM I (E/C = 0,4)	5,83	Eau pure (S/V = 8 m <sup>-1</sup> ); pH maintenu par résine échangeuse d'ions ou ajout [HNO <sub>3</sub> ] = 0,5 mol/L	[Adenot, 1992]
CEM I (E/C = 0,4)	1,14	Eau pure; pH maintenu par résine échangeuse d'ions	[Bourdette, 1994]
CEM I (E/C = 0,4)	34	[NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ] = 6 mol/L; S/V = 8 m <sup>-1</sup>	[Danèse, 1997]
CEM I (E/C = 0,5)	0,6	Eau pure (S/V = 25 m <sup>-1</sup> ); pH maintenu par résine échangeuse d'ions ou par ajout d'acide	[Tognazzi, 1998]
Mortier CEM I (E/C = 0,4)	15	[NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ] = 6 mol/L; S/V = 36 m <sup>-1</sup>	
CEM I (E/C = 0,2)	1,52	Eau pure; pH maintenu à 7 par ajout de [HNO <sub>3</sub> ] = 0,5 mol/L	
CEM I + 30% FS (E/C = 0,2)	0,65		[Matte et al, 1999]
Mortier CEM I (E/C = 0,4)	10	[NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ] = 6 mol/L; S/V = 3 m <sup>-1</sup>	[Le Bellégo, 2001]
37,5% CEM I + 32,5% FS + 30% CV	0,24	Eau déminéralisée (S/V = 3,6 m <sup>-1</sup> ); pH maintenu à 7 par ajout [HNO <sub>3</sub> ] = 0,25 mol/L	[Codina, 2007]
20% CEM I + 32,5 % FS + 47,5 % L	0,24		

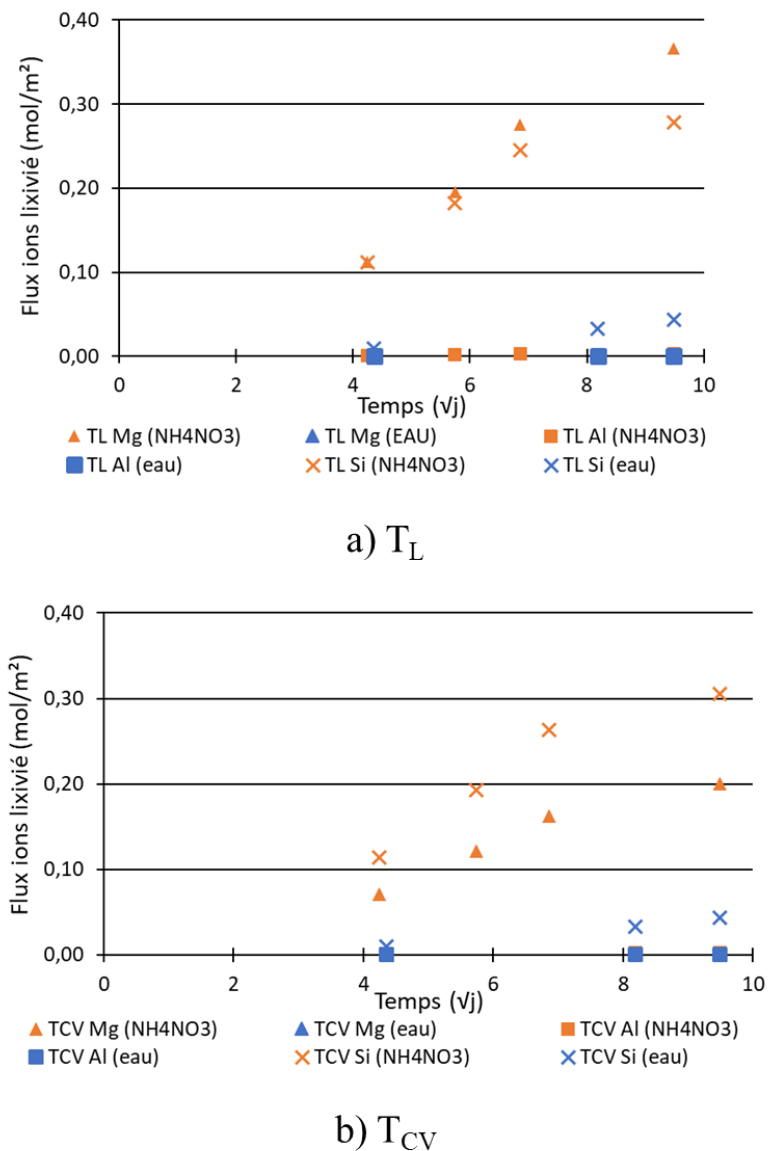


Figure II-4 Flux des ions lixiviés lors des dégradations chimiques

Concernant les ions non majoritaires, on remarque que les ions aluminiums ne se lixivient pas vu le très faible flux observé pour les deux types de dégradation. Les études de [Leung Pah Hang, 2015] et [El Bitouri, 2015] montrent que l'aluminium est incorporé presque entièrement dans les C-A-S-H. Au cours de la dégradation, l'évolution du rapport A/S du solide ne montre pas de modifications significatives. Ainsi, dans les zones très décalcifiées, l'aluminium contenu dans les C-A-S-H pourrait rester fixé au solide.

De plus, on remarque une augmentation de la concentration en silicium au cours du temps qui est identique en quantité pour les deux formulations et pour chaque type de dégradation (nitrate d'ammonium et eau déminéralisée). Cette évolution peut être expliquée par une dissolution partielle du solide en surface lors des dégradations chimiques (gel de silice ou particules

anhydres résiduelles). Cependant les quantités restent très faible et cette dissolution partielle pourra être négligée dans les processus de dégradation. Ce phénomène pourrait aussi expliquer les valeurs du flux de lixiviation des ions magnésiums. La dissolution partielle du solide plus grande dans le cas du nitrate d'ammonium entraîne une plus grande quantité d'ions magnésium relargué en solution.

En conclusion, l'ion calcium reste l'ion lixivié prépondérant comparé aux autres ions et ceux en utilisant une solution de nitrate d'ammonium. Ce résultat a été observé sur des ciments ordinaires (type CEM I) [Carde *et al*, 1997], [Chen *et al*, 2006].

### **II.3. Analyse de l'évolution du solide**

Afin de caractériser l'évolution du solide au cours de la dégradation, nous avons réalisé une analyse macroscopique du solide, en fonction de l'épaisseur dégradée, à l'aide de deux méthodes différentes. L'utilisation d'indicateurs de pH colorés, pour la première, et une analyse MEB/EDS selon un protocole particulier pour la seconde. De plus, les analyses MEB/EDS ont permis de caractériser l'évolution de la microstructure du solide au cours de cette même dégradation chimique.

#### *II.3.1. Méthodologie*

Classiquement dans la littérature l'évolution de l'épaisseur dégradée se fait par mesure du pH du matériau en pulvérisant un indicateur coloré. En plus de cette méthode, nous avons réalisé une analyse MEB/EDS de manière à caractériser de manière plus fine la dégradation des liants bas-pH.

##### **II.3.1.1. Analyse par indicateur coloré**

Le test classique consiste à pulvériser de la phénolphtaléine qui a pour particularité d'être incolore mais qui vire au rose lorsque le pH du solide est supérieur à 8,5-9,5. Comme les matériaux bas-pH que nous étudions peuvent avoir un pH proche de celui dans la zone de virage de la phénolphtaléine un mélange d'indicateurs colorés a été utilisé pour s'assurer d'obtenir des résultats. Nous avons ainsi retenu le Rainbow Indicator pH, celui-ci ayant pour particularité de pouvoir couvrir une large gamme de pH (5 à 13), contrairement à la phénolphtaléine, avec plusieurs changements de couleur selon la variation de pH (Figure II-5). Une présentation des indicateurs est proposée dans l'ANNEXE D : Indicateurs colorés de pH.

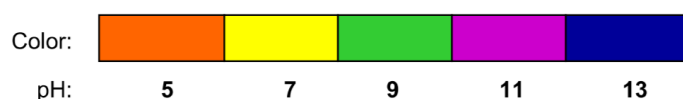


Figure II-5 Gamme de couleur de l'indicateur coloré Rainbow Indicator selon la valeur du pH

Ainsi, à chaque échéance, l'indicateur sera pulvérisé pour mesurer l'épaisseur dégradée du matériau afin de pouvoir appréhender de façon globale les épaisseurs de dégradation du matériau.

### II.3.1.2. Analyse MEB/EDS

Les analyses avec un microscope électronique à balayage sont effectuées sur des sections préalablement polies, à l'aide de disques abrasifs lubrifiés avec de l'éthanol pour éviter l'éventuelle hydratation parasite de grains anhydres résiduels. Ceci pour atteindre un état de surface où les irrégularités sont inférieures à quelques  $\mu\text{m}$ . La surface est ensuite métallisée au carbone pour la rendre conductrice.

Ces observations sont réalisées avant lixiviation pour caractériser l'état sain du matériau et à plusieurs échéances pendant la dégradation des échantillons (15 jours, 45 jours, 90 jours, 120 jours). Pour les analyses après lixiviation, les échantillons sont retirés de la solution de nitrate d'ammonium et lavés plusieurs fois à l'eau déminéralisée pour éviter la formation de nitro-aluminate de calcium qui pourrait entraîner la fissuration de l'éprouvette, puis l'échantillon est séché pendant 24h à  $50^{\circ}\text{C}$  et enfin poli. L'objectif de ces différentes étapes est de faciliter la mise en place du vide dans la cellule du microscope électronique à balayage.

Le protocole d'analyse est basé sur celui de [El Bitouri, 2015]. Chaque zone d'analyse correspond à une zone de  $350\mu\text{m} \times 550\mu\text{m}$  avec un grossissement  $\times 300$ . Sur chacune des zones, 5 profils sont effectués avec 100 points par profil pour quantifier les éléments majeurs (figure 4a). Un profil mesure environ  $350\mu\text{m}$  et la poire d'interaction pour chaque point du profil est d'environ  $2\mu\text{m}^3$ . Ces mesures nous permettent ainsi de réaliser des histogrammes de répartition statistiques des rapports C/S dans chaque formulation. Dans le cas des matériaux en cours de dégradation, les zones retenues sont disposées sur un même rayon et espacées de manière homogène depuis le bord de l'échantillon vers son centre (figure 4b). Ce protocole nous permet d'observer l'évolution des rapports C/S en fonction de l'évolution de la dégradation du matériau sain (au cœur de l'échantillon) au matériau le plus dégradé (au bord de l'échantillon en contact avec la solution de dégradation).



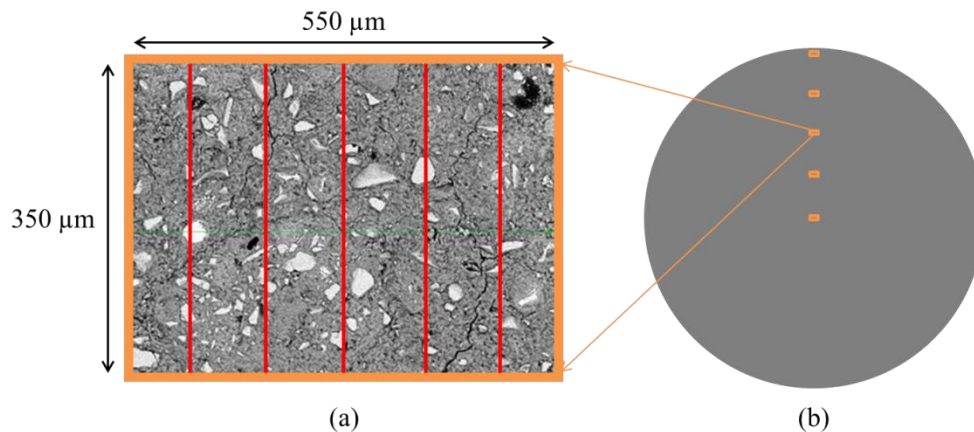


Figure II-6 Protocole d'analyse MEB/EDS

Afin d'évaluer en particulier l'évolution de la microstructure au démarrage de la dégradation (de façon dissociée du phénomène de diffusion de la solution agressive), une étude plus fine de l'évolution des rapports C/S des phases solides est faite sur 5 zones très proche de la surface Figure II-7, zones dans lesquelles les gradients de concentrations sont les plus élevés.

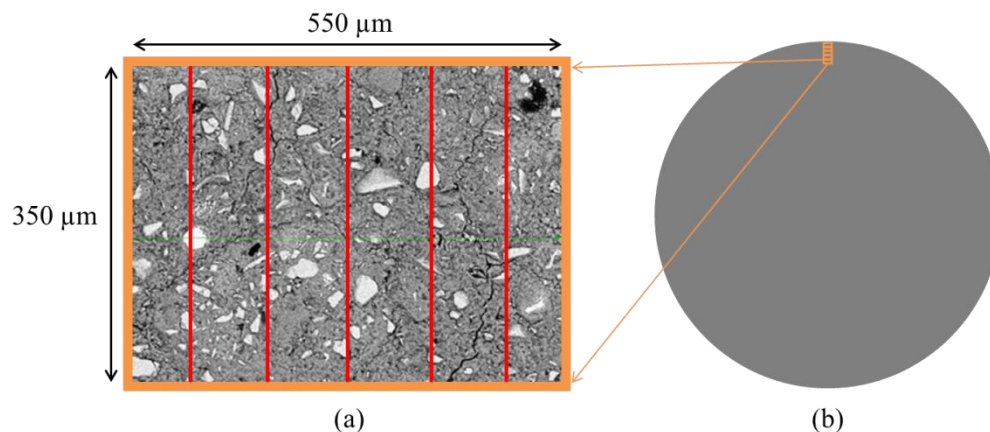


Figure II-7 Protocole d'analyse MEB/EDS pour les zones de transition

Dans le cas de la dégradation à l'eau déminéralisée, les faibles épaisseurs dégradées entraînent une modification du processus d'analyse. En effet, [Codina *et al*, 2007] mesure une épaisseur dégradée de 1 mm maximum pour les liants bas-pH après 4 mois d'essai. Cette faible valeur ne nous permettrait pas de réaliser une analyse détaillée de l'évolution de la microstructure à l'aide de la procédure précédemment décrite (1 profil mesure 350 µm soit 1/3 de l'épaisseur dégradée à l'eau déminéralisée). Ainsi, pour obtenir un nombre suffisant de points d'analyse, des profils orthoradiaux seront effectués pour caractériser l'évolution de la dégradation dans le matériau dégradé à l'eau déminéralisée (Figure II-8).

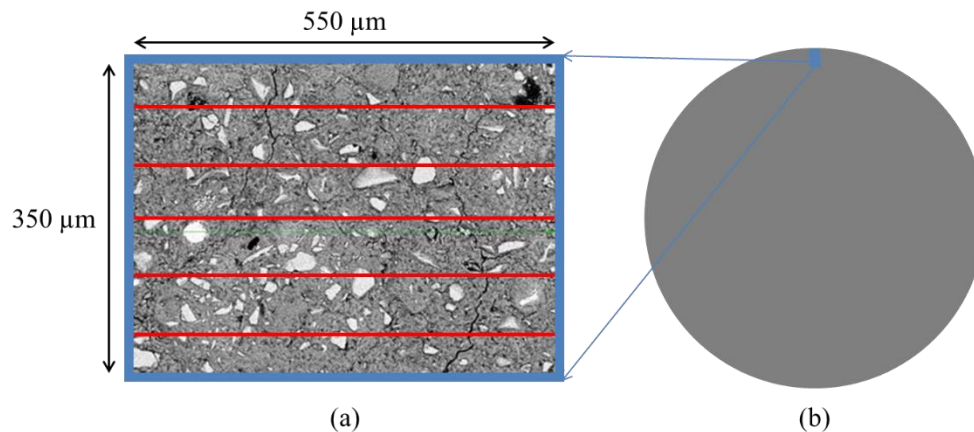


Figure II-8 Protocole d'analyse MEB/EDS pour la dégradation à l'eau

Pour chaque point d'analyse, nous calculerons le rapport C/S associé ce qui nous permettra de déterminer un C/S moyen associé à chaque profil réalisé et à chaque zone investiguée. De plus, nous pourrons observer la distribution des rapports C/S à l'aide d'histogrammes. Ainsi, nous pourrons déterminer des courbes de distribution des rapports C/S pour identifier les différentes familles de C-S-H et analyser leur évolution au cours de la dégradation.

### II.3.2. Analyse des matériaux sains

Les points expérimentaux obtenus par notre protocole d'analyse sont utilisés pour calculer la distribution des rapports C/S allant de 0 à 1,5 avec un pas de 0,02. La Figure II-9 présente, pour la formulation T<sub>L</sub>, une comparaison de la distribution des rapports C/S de notre matériau sain en fin de cure avec ceux d'un matériau équivalent provenant d'une étude antérieure [El Bitouri, 2015]. On observe une distribution des rapports C/S équivalente entre des échantillons ayant subi une cure à 40 °C pendant 3 mois et un même matériau ayant été placé en cure endogène pendant 6 mois à 20 °C [El Bitouri *et al*, 2016]. Donc, on accélère bien le phénomène de rééquilibrage interne en augmentant la température de cure comme le montrait [Bach *et al*, 2012].

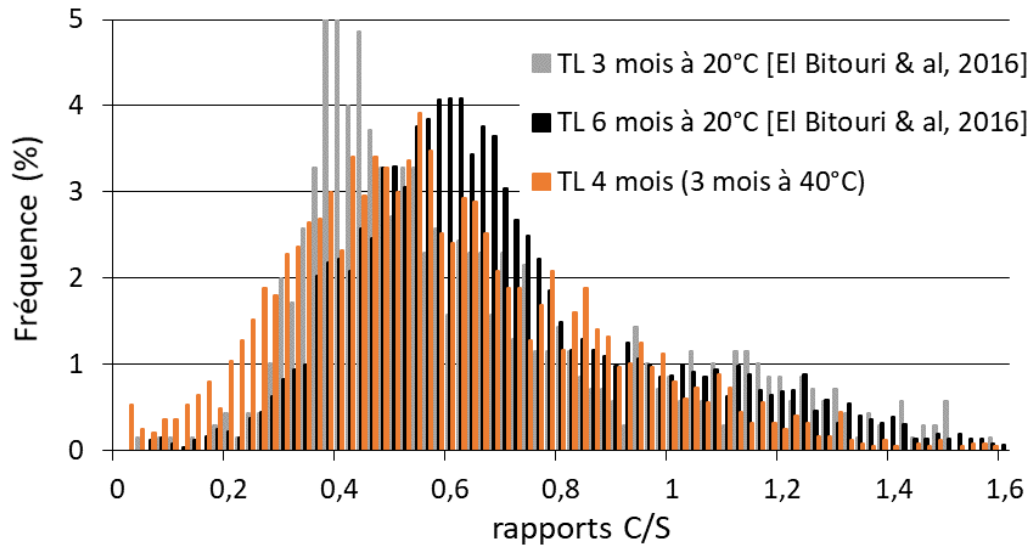


Figure II-9 Comparaison des modes de cure sur la distribution des rapports C/S

Afin d'expliquer au mieux la distribution des rapports C/S dans nos deux formulations nous avons utilisé des lois de distributions normales (Figure II-10). Celles-ci sont définies de manière à ce que la somme des différents groupes puisse représenter la distribution observée dans le matériau global, ce qui permet une déconvolution de la courbe globale.

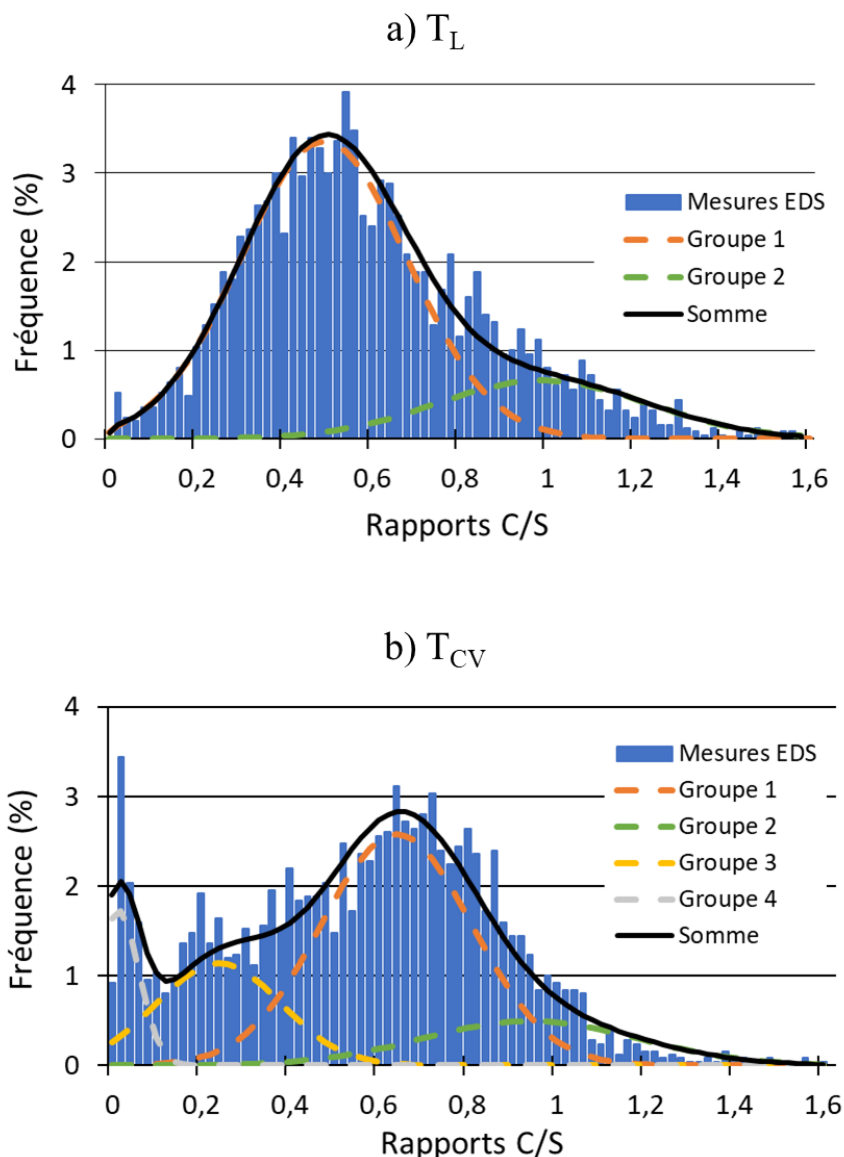


Figure II-10 Distribution des rapports C/S du matériau sain

Dans le cas du liant  $T_L$ , la distribution des rapports C/S se fait selon deux groupes, le premier (centré sur le rapport C/S 0,5) correspond au mélange de la fumée de silice encore anhydre et des C-S-H à faible rapport C/S obtenus par le phénomène d'hydratation à long terme (courbe orange). Le second groupe (centré sur le rapport C/S 1) correspond aux C-S-H obtenus par l'hydratation initiale de la fumée de silice, du clinker et des laitiers de haut-fourneaux ainsi qu'aux restes de laitiers de hauts-fourneaux anhydre (courbe verte).

Dans le cas du liant  $T_{CV}$ , on retrouve également les deux mêmes groupes identifiés pour le liant  $T_L$  ainsi que deux groupes supplémentaires. Le troisième groupe (courbe jaune), centré autour du rapport C/S 0,25, peut être attribué aux mêmes éléments que ceux identifiés pour le premier groupe (courbe orange) mais à un stade moins avancé, ainsi ce ne serait qu'une étape transitoire

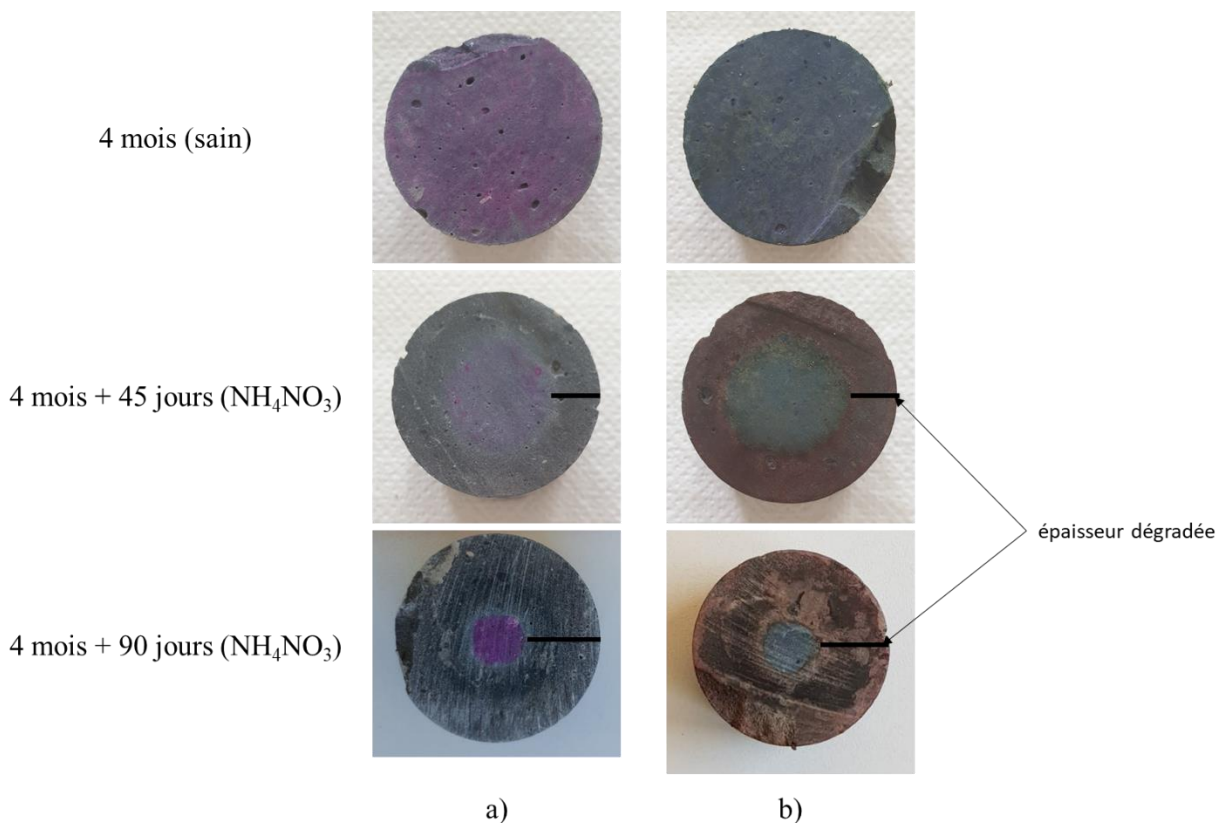
## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

traduisant des cinétiques réactionnelles moins rapides que pour la formulation au laitier. L'avancement des réactions d'hydratation conduirait au regroupement de ces deux groupes (jaune et orange). Enfin le dernier groupe (courbe grise), centré autour du rapport C/S 0,05, peut être attribué à de la fumée de silice et à des cendres volantes encore anhydres n'ayant pas encore été concernées par les phénomènes d'hydratation à long terme.

Finalement, on peut en déduire que le liant T<sub>CV</sub> possède une cinétique d'hydratation plus faible que celle du liant T<sub>L</sub> mais que les phénomènes mis en jeu restent similaires pour les deux formulations.

### *II.3.3. Evolution de l'épaisseur dégradée*

L'épaisseur dégradée a été identifiée à l'aide de plusieurs indicateurs colorés, la phénolphtaléine et l'indicateur universel Rainbow-pH. Les résultats sont respectivement présentés, pour T<sub>L</sub> et T<sub>CV</sub>, dans la Figure II-11 et dans la Figure II-12. Lors de l'échéance de 15 jours, la pulvérisation des 2 indicateurs colorés n'a donné aucun résultat, cette échéance est donc exclue dans l'analyse.



**Figure II-11 Evolution de l'épaisseur dégradée de T<sub>L</sub> par indicateurs colorés (a- phénolphtaléine, b- Rainbow-pH)**

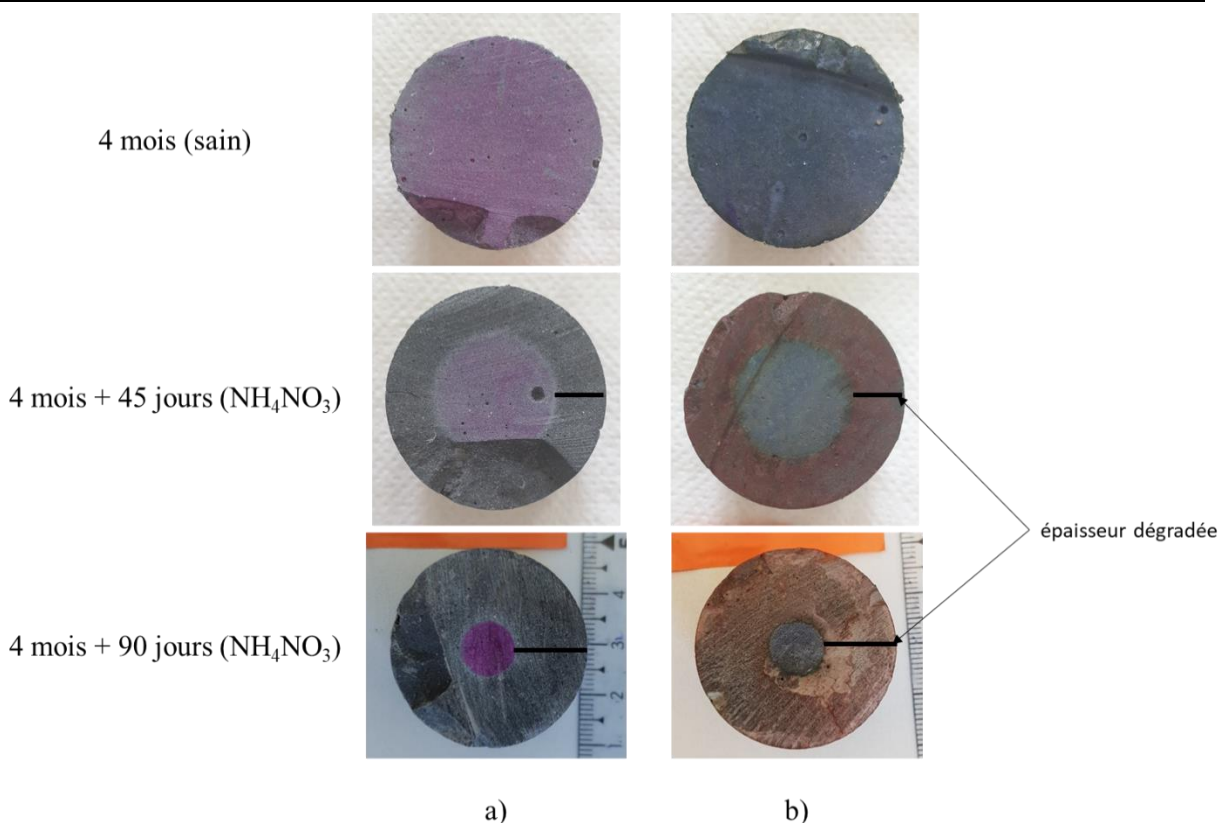


Figure II-12 Evolution de l'épaisseur dégradée de Tcv par indicateurs colorés (a- phénolphtaléine, b- Rainbow-pH)

Dans le cas de l'indicateur Rainbow on observe seulement deux couleurs contre 5 normalement. Une des couleurs (bleu) indique un pH 13 qui représente le matériau sain, et l'autre couleur (rouge) indique un pH 5 qui représente le matériau dégradé. L'absence des autres couleurs pourrait s'expliquer par la couleur du support qui est d'un gris plus foncé que pour des matériaux ordinaires ou du fait que la zone de transition de pH est très faible. Pour les deux formulations, on observe la même évolution de l'épaisseur dégradée avec les deux indicateurs (Tableau II-3). La limite entre le pH du matériau sain et le matériau neutralisé se situe dans les mêmes ordres de grandeur. Pour le cas de la phénolphtaléine, il se situe après la zone de virage soit un pH supérieur à 10 et, dans le cas de l'indicateur Rainbow-pH, il se situe dans la gamme de couleur présentant un pH entre 11 et 13. Ainsi, pour les deux formulations, on peut conclure qu'à 45 jours la dégradation concerne 70 % du volume de l'échantillon et à 90 jours elle concerne plus de 90 % du volume de l'échantillon.

Tableau II-3 Evolution de l'épaisseur dégradée par indicateurs colorés

	45 jours $\text{NH}_4\text{NO}_3$	90 jours $\text{NH}_4\text{NO}_3$
$T_L$ (mm)	$7,5 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,7$
$T_{CV}$ (mm)	$7,5 \pm 0,2$	$12,2 \pm 0,2$

En plus de cette observation par indicateurs colorés, nous avons utilisé nos analyses MEB/EDS pour mesurer l'épaisseur dégradée en analysant l'évolution des rapports C/S. Cette méthode permet, en plus de déterminer l'épaisseur dégradée, d'observer comment les rapports C/S évoluent selon la dégradation et donne donc plus d'informations sur les mécanismes associés à cette dégradation.

La Figure II-13 présente l'évolution des rapports C/S moyen le long du rayon du matériau après 15 jours d'immersion dans le nitrate d'ammonium. Sur l'axe des abscisses, 0 mm correspond au bord de l'échantillon en contact avec la solution agressive et 16 mm correspond au cœur de l'échantillon. Un point correspond au rapport C/S moyen d'une zone d'investigation (350 µm x 500 µm) soit la moyenne de 500 points d'analyse (100 points pour chacun des 5 profils dans la zone, voir II.3.1.2).

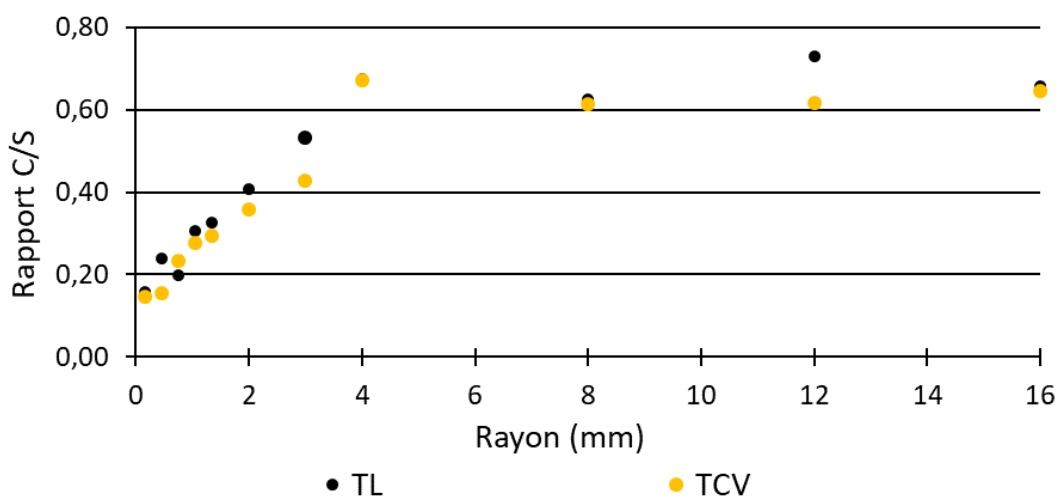


Figure II-13 Evolution du rapport C/S le long du rayon après 15 jours de dégradation

L'épaisseur dégradée correspond à la zone où le rapport C/S descend sous la valeur saine qui est comprise entre 0,6 et 0,7. Après 15 jours de dégradation, l'épaisseur dégradée définie par analyse MEB/EDS est de 4 mm pour les deux formulations. Cette analyse a été effectuée pour chacune des échéances (15 jours, 45 jours, 90 jours et 120 jours) et les résultats sont répertoriés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 Evolution de l'épaisseur dégradée par analyse MEB/EDS

	15 jours NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	45 jours NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	90 jours NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
T <sub>L</sub> (mm)	4	8	13
T <sub>CV</sub> (mm)	4	8	13

Enfin, nous avons tracé l'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction de la racine carrée du temps pour nos différentes analyses (MEB/EDS + indicateurs colorés) (Figure II-14).

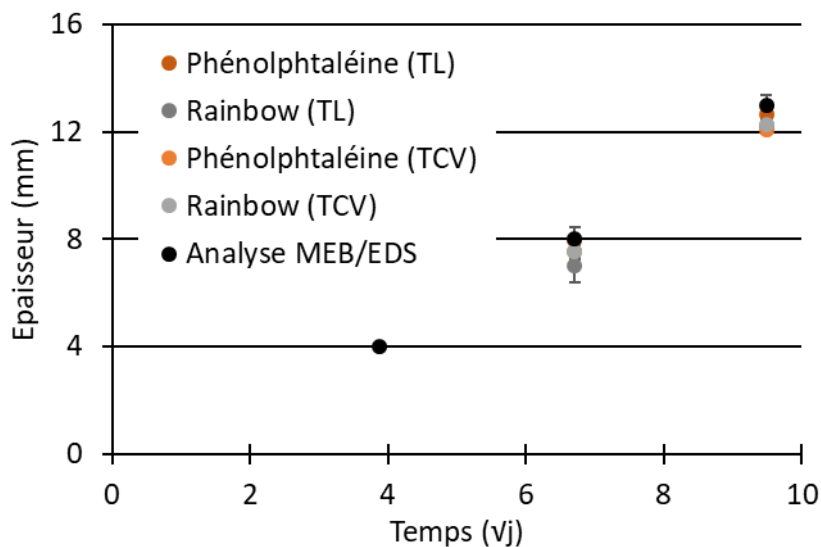


Figure II-14 Evolution de l'épaisseur dégradée selon les différentes techniques d'analyses

Premièrement, les résultats pour les trois types d'analyses sont similaires ce qui nous permet d'assurer l'évolution de l'épaisseur dégradée. Deuxièmement, comme observé avec le flux cumulé de calcium lixivié (II.2.2), dans le cas d'une attaque au nitrate d'ammonium, l'épaisseur dégradée évolue de manière linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Ces résultats, identiques aux liants classiques confirment le caractère diffusif du contrôle de l'évolution de la dégradation des liants bas-pH et donc l'hypothèse de l'équilibre chimique local [Adenot, 1992], [Gérard, 1996], [Carde *et al*, 1997], [Tognazzi, 1998].

#### II.3.4. Etude des cinétiques de dégradation

A partir des épaisseurs dégradées nous avons calculé la cinétique d'avancée du front de dégradation des matériaux bas-pH en fonction de la racine carrée du temps. Elle est obtenue par régression linéaire de l'évolution de l'épaisseur dégradée. L'épaisseur dégradée correspond à celle obtenue avec les indicateurs colorés mais aussi à celle obtenue par analyse MEB-EDS en sommant la zone totalement lixivié et la zone en cours de dégradation. On déduit donc une cinétique de dégradation de  $1,26 \pm 0,04$  mm/ $\sqrt{j}$  pour la formulation T<sub>L</sub> et de  $1,25 \pm 0,03$  mm/ $\sqrt{j}$  pour la formulation T<sub>CV</sub>.

Nous avons comparé nos résultats avec d'autres issus de la littérature pour différents ciments ([Carde, 1996], [Danèse, 1997], [Tognazzi, 1998], [Heukamp *et al*, 2001], [Moranville *et al*,



2004], [Perlot, 2005] et [Kamali *et al*, 2008]) (Tableau II-5). Ces cinétiques représentent l'avancée de l'épaisseur dégradée en fonction de la racine carrée du temps obtenues en analysant le front de dissolution de la Portlandite et/ou par utilisation de phénolphthaléine, celles-ci sont dépendantes des conditions opératoires mises œuvre pour chacune des études (en particulier des conditions d'exposition à la solution agressive). De manière à être le plus explicite les cases colorées en vert correspondent aux études ayant les conditions opératoires les plus proches de nos essais, ceci du point de vue de l'agressivité de la solution (rapport S/V) mais aussi des délais de renouvellement. Ainsi, pour des conditions opératoires identiques les liants bas-pH de notre étude possèdent une cinétique de dégradation significativement plus faible que celles pour des CEM I (1,26 mm/ $\sqrt{j}$  pour T<sub>L</sub> et 1,25 mm/ $\sqrt{j}$  T<sub>CV</sub> contre 2,0 mm/ $\sqrt{j}$  pour un CEM I [Tognazzi, 1998]).

Plus généralement, les liants bas-pH présentent une cinétique de dégradation plus faible que les autres liants (CEM I, CEM II et CEM III). Les cas où les cinétiques sont proches peuvent être dus aux différences dans les conditions opératoires. Par exemple, pour [Carde, 1996], bien que les cinétiques de dégradation soient proches (1,4 mm/ $\sqrt{j}$  pour un CEM I E/C = 0,5 contre 1,26 mm/ $\sqrt{j}$  pour le liant T<sub>L</sub> et 1,26 mm/ $\sqrt{j}$  pour le liant T<sub>CV</sub>), les conditions d'agressivité pourraient être plus faibles étant donné le renouvellement deux fois moins fréquent dans son cas. Il manque l'information du rapport S/V pour pouvoir confirmer cette hypothèse.

Tableau II-5 Comparaison des cinétiques de dégradation par nitrate d'ammonium

Conditions opératoires	Renouvellement de solution	Matériau d'étude	Cinétique de dégradation (mm/√t)	Référence
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = 6 mol/L	Tous les 30 jours	CEM I/E/C = 0,5	1,40	[Carde, 1996]
		CEM I/E/C = 0,3	1,10	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = 6 mol/L & S/V = 8 m <sup>-1</sup>	Tous les jours	CEM I/E/C = 0,4	1,90	[Danèse, 1997]
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = 6 mol/L & S/V = 8 m <sup>-1</sup>	pH = 8,5	CEM I/E/C = 0,4	2,00	[Tognazzi, 1998]
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = 6 mol/L & S/V = 1 m <sup>-1</sup>	pH = 9,25	CEM I/E/C = 0,5	2,00	[Heukamp et al, 2001]
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = 6 mol/L & T = 20°C	Pas de renouvellement	CEM I/E/C = 0,4	0,64	[Moranville et al, 2004]
		CEM I/E/C = 0,4	1,56	
		CEM I/E/C = 0,25	1,17	
		CEM II/A E/C = 0,5	1,49	
		CEM III/A E/C = 0,4	1,42	
		CEM II/A E/C = 0,25	0,872	
		CEM III/A E/C = 0,5	1,285	[Kamali et al, 2008]
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = 6 mol/L & T = 20°C & essais durant 19 jours	Essai sur 19 jours sans renouvellement	CEM III/A E/C = 0,4	1,009	
		CEM III/A E/C = 0,25	0,849	
		CEM V/A E/C = 0,5	1,354	
		CEM V/A E/C = 0,4	1,032	
		CEM V/A E/C = 0,25	0,826	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = 6 mol/L & S/V = 6 m <sup>-1</sup>	pH = 8,5 (soit tous les 15 jours)	T <sub>cv</sub> (E/L = 0,5)	1,26	-
		T <sub>L</sub> (E/L = 0,5)		

II.3.5. Evolution des fronts de dégradation

II.3.5.1. Evolution des fronts de dégradation pour une lixiviation accélérée

Comme présenté dans la Figure II-13 nous avons réalisé de nouvelles analyses MEB/EDS après 45 jours, 90 jours et 120 jours de dégradation (Figure II-15). Ces analyses ont pour objectif d'observer l'évolution des rapports C/S, le long du rayon de l'échantillon, en fonction du temps d'exposition à la dégradation chimique.

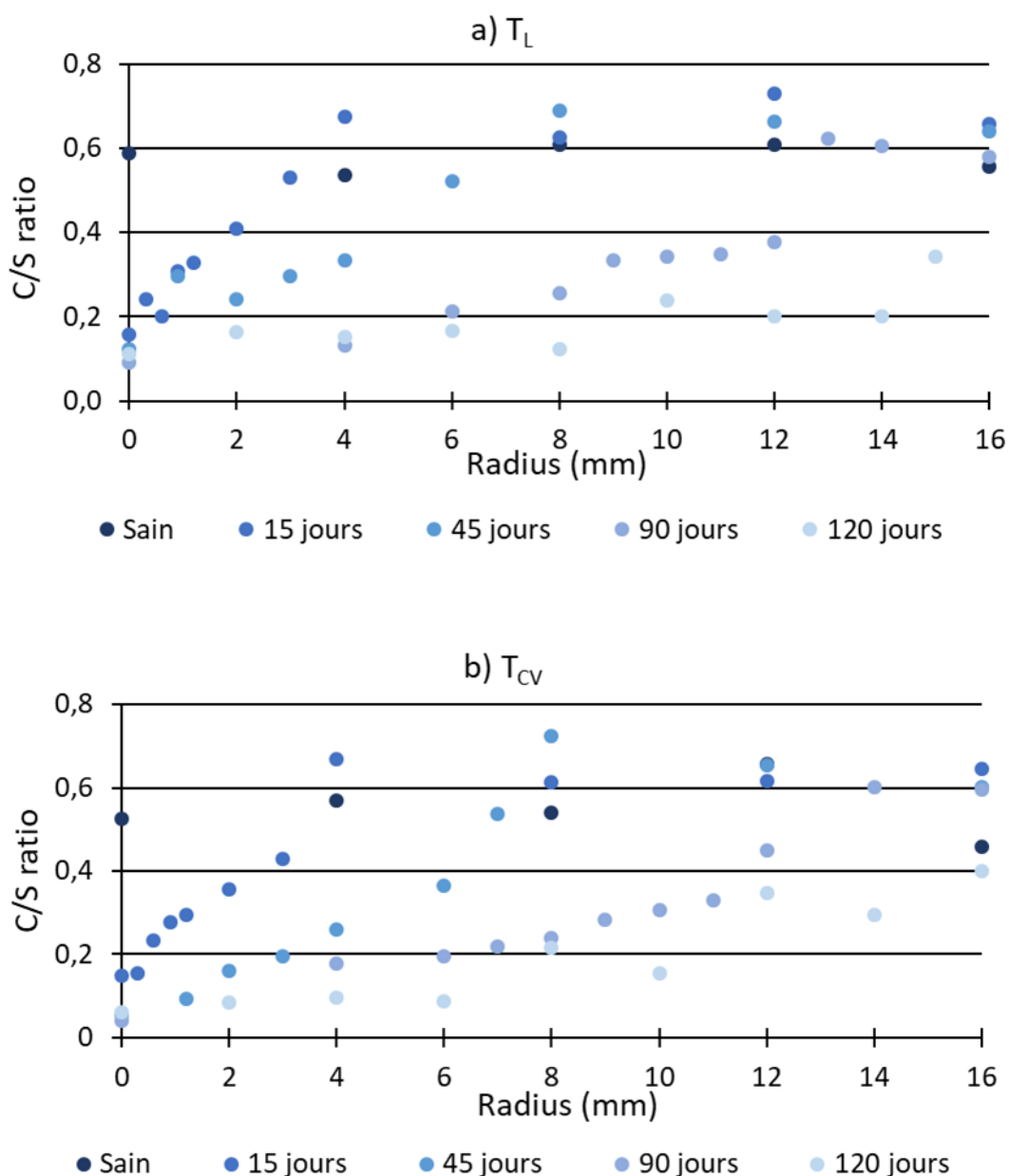


Figure II-15 Evolution du rapport C/S le long du rayon en fonction du temps d'exposition à la dégradation

L'évolution des rapports C/S dans le cas des deux formulations est similaire. Elle peut se séparer en 3 zones différentes (Figure II-16) : la première zone correspond au matériau sain, la seconde zone correspond à une décroissance linéaire du rapport C/S et la troisième zone correspond à une zone totalement lixiviée où la cinétique d'évolution des rapports C/S est très faible. Cette troisième zone apparaît lorsque le rapport C/S atteint la valeur d'environ 0,1.

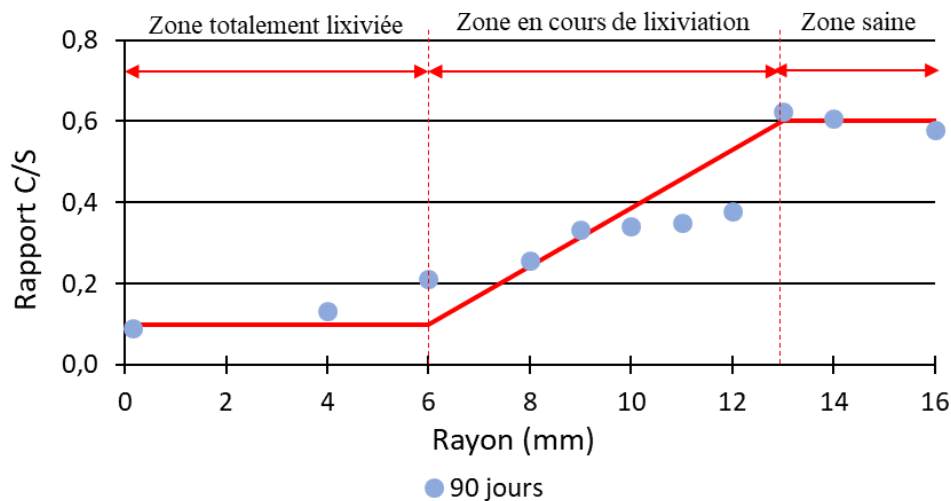


Figure II-16 Représentation des différentes zones pour  $T_L$  après 90 jours de dégradation

La décroissance linéaire est due à la décalcification des C-S-H, ce résultat est également observé dans le cas d'une pâte composée de ciment et de 20% de fumée de silice par [Carde et François, 1999]. Cette évolution linéaire est observée lorsque le matériau n'est pas composé de portlandite comme c'est le cas pour des liants bas-pH. De plus, pour les deux formulations, cette zone de décroissance linéaire s'étend sur 4 mm après 15 jours de dégradation. Pour  $T_L$ , après 45 jours de dégradation, elle s'étend sur 7 mm, après 90 jours de dégradation c'est la même valeur. Pour  $T_{CV}$ , elle s'étend sur 6 mm après 45 jours et sur 7 mm après 90 jours. Ainsi, l'évolution de cette zone de décroissance linéaire reste assez similaire pour les deux formulations.

La dernière zone est composée par des C-S-H aux C/S inférieur à 0,1. A partir de cette valeur limite de 0,1 la cinétique de décalcification des C-S-H devient très faible. Cette épaisseur du matériau totalement dégradé est d'autant plus grande que le temps de dégradation est long. Pour  $T_L$ , cette zone s'étend, respectivement, sur 1 mm, 6 mm, 14 mm après 45 jours, 90 jours et 120 jours de dégradation. Pour  $T_{CV}$ , elle s'étend, respectivement, sur 2 mm, 6 mm et 10 mm après 45 jours, 90 jours et 120 jours de dégradation.

## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

De plus, chaque rapport C/S représentant la moyenne de 500 points, la comparaison de la distribution de ces rapports pour un même rapport C/S moyen (à différentes échéances) a été effectuée. Pour cela, nous avons tracé les histogrammes représentant la fréquence d'apparition de chaque rapport C/S. Les résultats pour le liant T<sub>L</sub> sont présentés dans la Figure II-17 et les résultats pour le liant T<sub>CV</sub> sont présentés dans la Figure II-18.

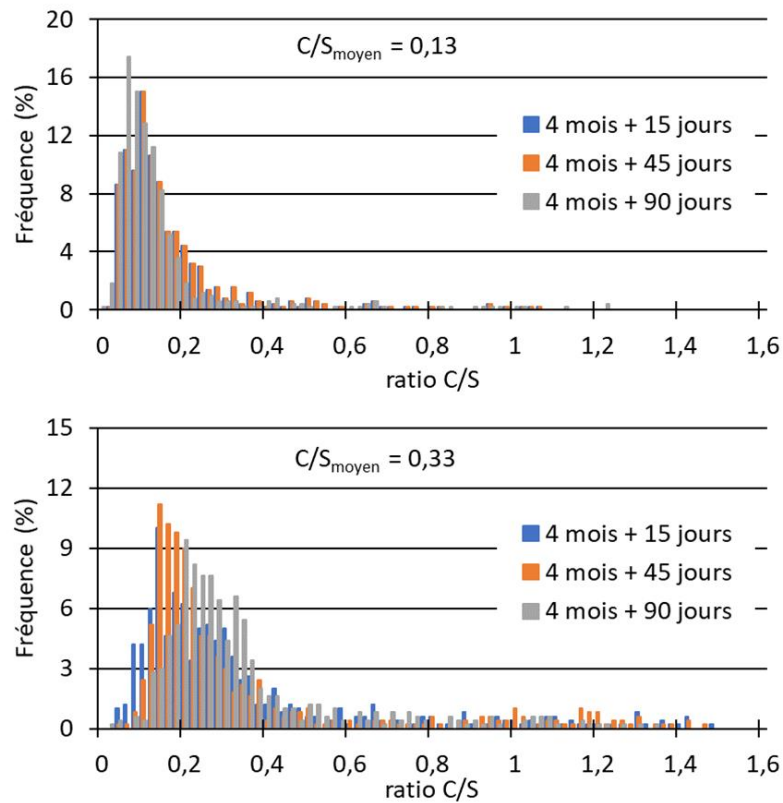


Figure II-17 Comparaison de la distribution des rapports C/S pour un même C/S moyen à différentes échéances (T<sub>L</sub>)

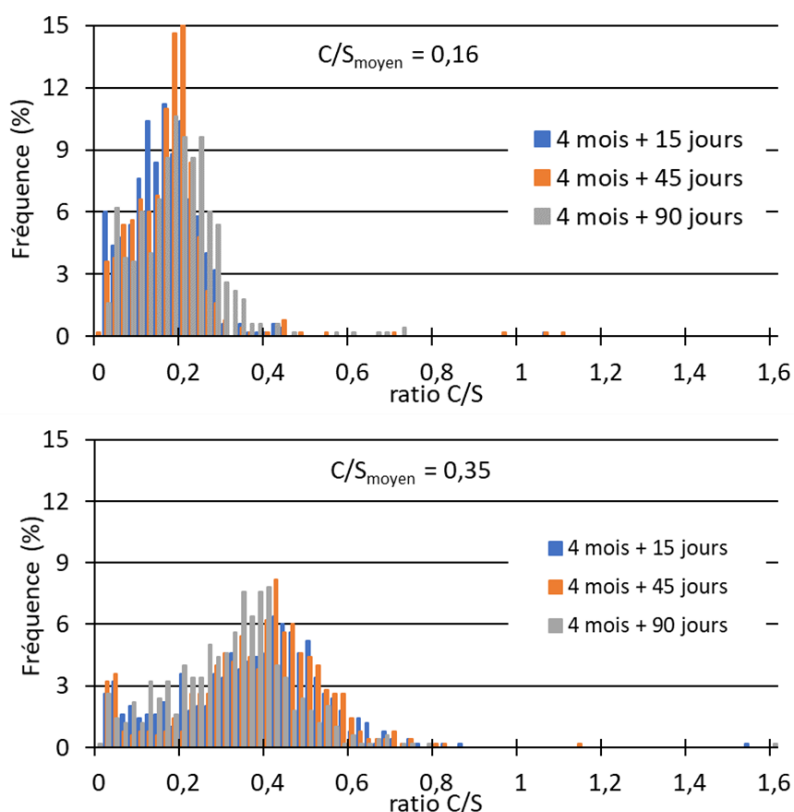


Figure II-18 Comparaison de la distribution des rapports C/S pour un même C/S moyen à différentes échéances ( $T_{cv}$ )

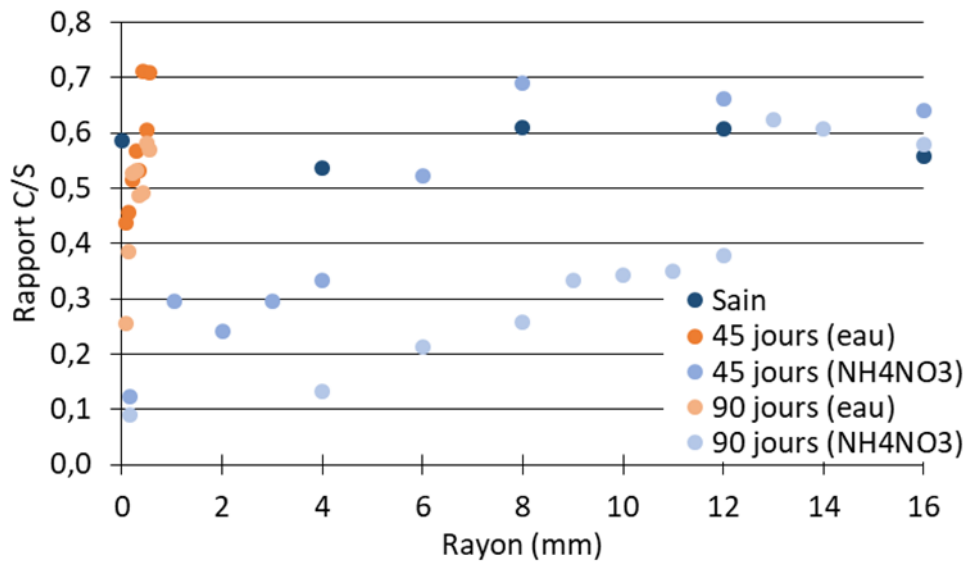
Dans le cas des deux formulations, on remarque que malgré des échéances différentes, la distribution des rapports C/S est identique pour un C/S moyen identique. La dégradation est donc homogène au cours du temps et correspond à l'avancée de fronts de dégradation.

On observe un comportement parallèle entre les deux formulations bas-pH (zonation de l'épaisseur dégradée, avancée de fronts de dégradation) et qui ne diffère pas par rapport à des liants classiques (Figure I-17). Les mécanismes de dégradations, bien qu'avec des cinétiques différentes, sont de même nature.

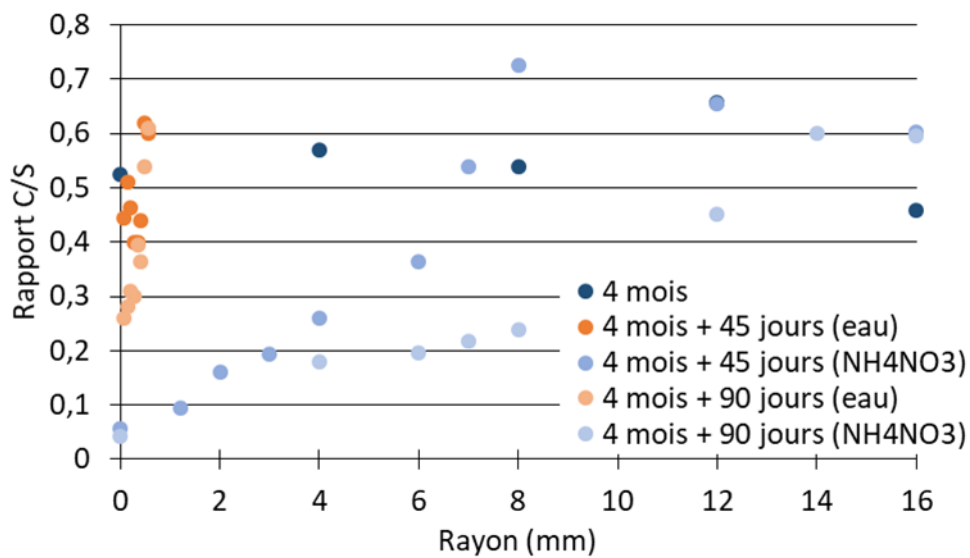
### II.3.5.2. Comparaison entre dégradation à l'eau et dégradation accélérée

Dans cette partie, nous comparerons deux méthodes de dégradation. La première correspond à une dégradation au nitrate d'ammonium et la seconde méthode correspond à une dégradation à l'eau déminéralisée. Le même protocole a été respecté pour les deux types de dégradation et correspond à celui présenté dans la partie II.1.2.2 à ceci près que dans le cas de la dégradation au nitrate d'ammonium, les résultats sont la moyenne de 500 points analysés alors que pour la dégradation à l'eau ce sont la moyenne de 100 points analysés. Cet écart s'explique par la grande différence d'épaisseur dégradée est donc l'impossibilité de réaliser autant de points

Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique d'analyses dans le cas de la dégradation à l'eau. Les résultats pour les formulations  $T_L$  et  $T_{CV}$  sont présentés dans la Figure II-19.



a)  $T_L$

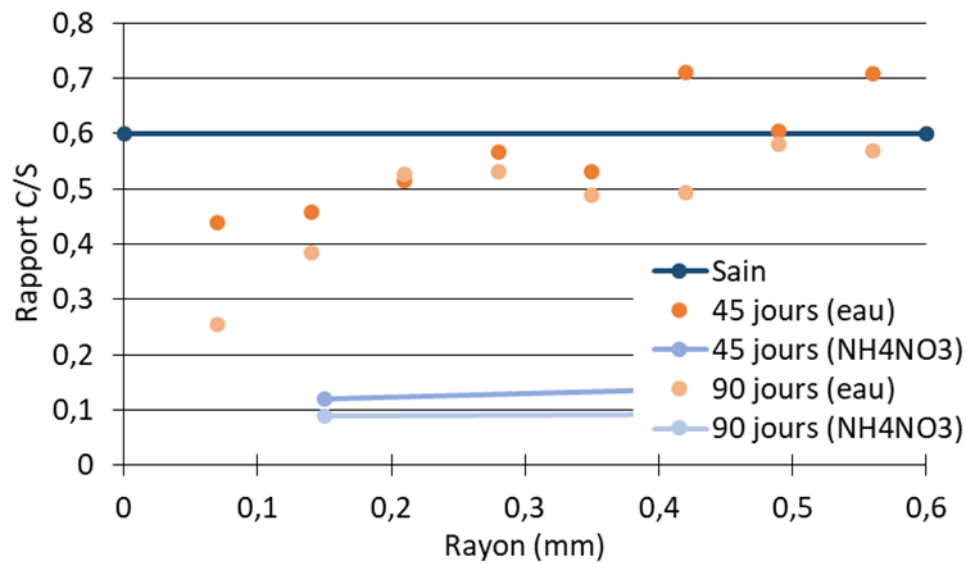


b)  $T_{CV}$

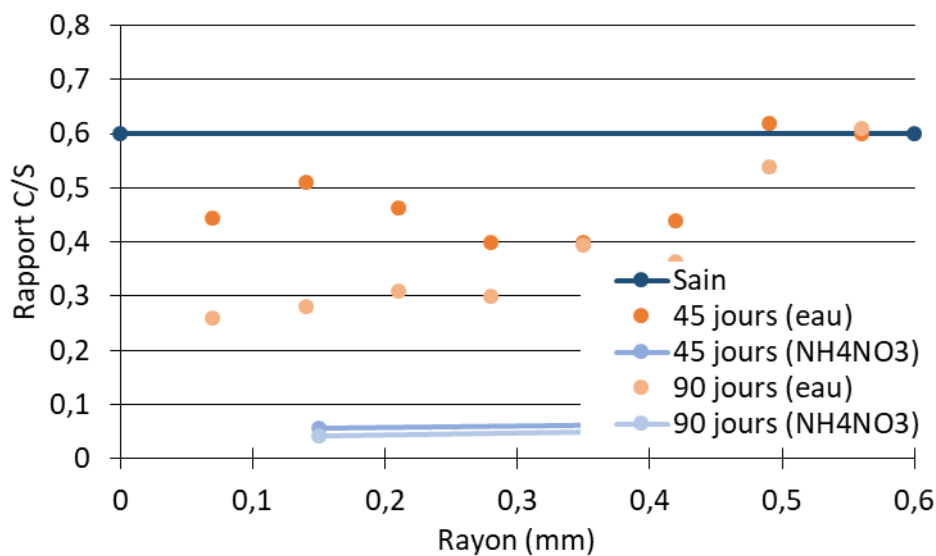
Figure II-19 Comparaison entre dégradation à l'eau et dégradation au nitrate d'ammonium

On remarque, comme attendu, que pour des échéances équivalentes la dégradation au nitrate entraîne des épaisseurs considérablement plus importantes que lors de la dégradation à l'eau

Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique déminéralisée. La Figure II-20 présente l'évolution des rapports C/S tout au long de l'épaisseur dégradée à l'eau déminéralisée.



a)  $T_L$



b)  $T_{CV}$

Figure II-20 Evolution des rapports C/S selon le rayon pour la dégradation à l'eau pure

On peut voir que l'évolution du rapport C/S est plus complexe à déterminer dans le cas de la dégradation à l'eau déminéralisée. En effet, comme l'épaisseur dégradée est plus petite, nous n'avons pu réaliser une moyenne des rapports C/S sur une zone entière d'investigation, ainsi les rapports C/S présentés sont une moyenne sur 100 points contrairement aux rapports C/S



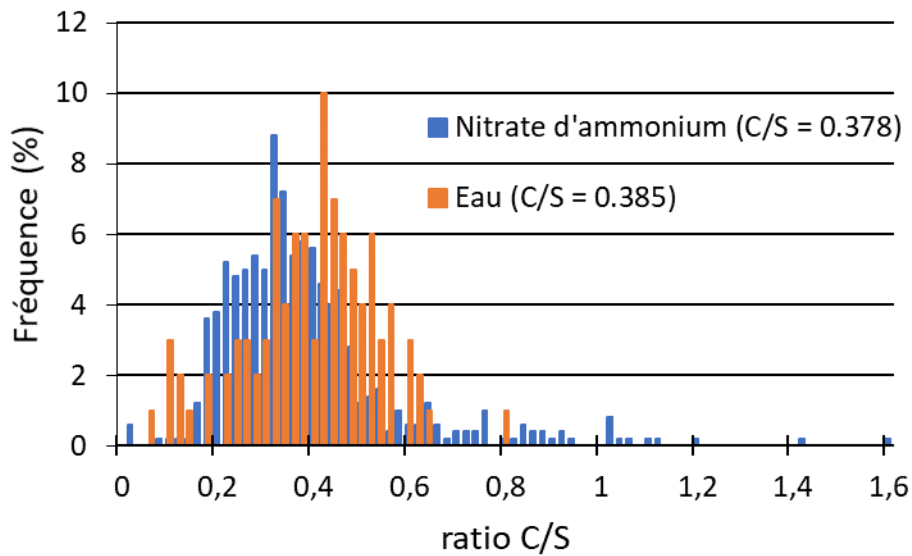
## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

pour la dégradation au nitrate d'ammonium où ils étaient une moyenne sur 500 points. Ainsi, comme il existe moins de points d'analyse, les résultats peuvent être plus sensibles aux particularités des zones d'étude. Cependant, le facteur le plus limitant reste le fait que la dégradation à l'eau déminéralisée est beaucoup plus faible que celle au nitrate d'ammonium. En effet, même si la phénoménologie reste identique, la dégradation beaucoup plus importante avec le nitrate d'ammonium permet de faciliter l'analyse des épaisseurs dégradées. En effet, dans le cas de la dégradation à l'eau, pour une zone d'investigation on aura à la fois du matériau sain et du matériau dégradé, alors que, pour une dégradation au nitrate d'ammonium la zone investiguée est homogène.

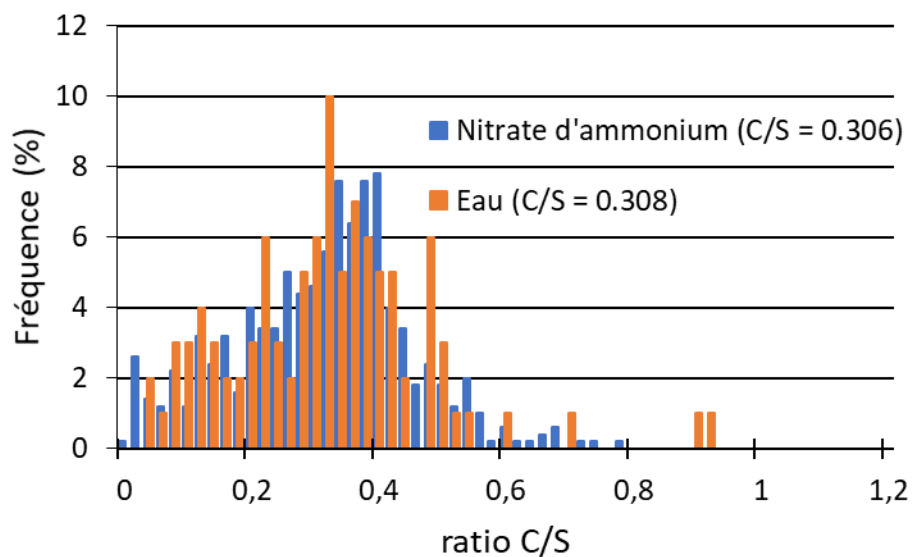
Dans le cas des deux formulations, on observe une seule zone, en cours de dégradation, correspondant à la décroissance des rapports C/S. Cependant, en comparant le rapport C/S au contact de la solution agressive pour les deux types d'attaques, on remarque que le C/S à la surface est plus faible pour l'attaque au nitrate. Ainsi, en surface il existe un temps de rééquilibrage non négligeable entre la solution agressive et la surface du solide en contact avec cette même solution agressive.

Cependant, la difficulté d'analyse de l'évolution du rapport C/S moyen le long du rayon est due au faible nombre de point d'analyse pour chaque C/S moyen et à la cohabitation dans un espace très restreint des zones d'hydratation, de neutralisation et de décalcification. Pour la formulation T<sub>CV</sub>, la présence de cendres volantes résiduelles peut aussi complexifier l'analyse de l'évolution du rapport C/S.

Nous avons ensuite comparé, pour un même rapport C/S moyen, la distribution des rapports C/S dans le cas d'une dégradation au nitrate d'ammonium d'une part et d'une dégradation à l'eau d'autre part (Figure II-21). On remarque que la distribution est sensiblement équivalente, ce qui nous permet de déduire que les mécanismes de dégradation sont équivalents pour les deux types de dégradation.



a) T<sub>L</sub>



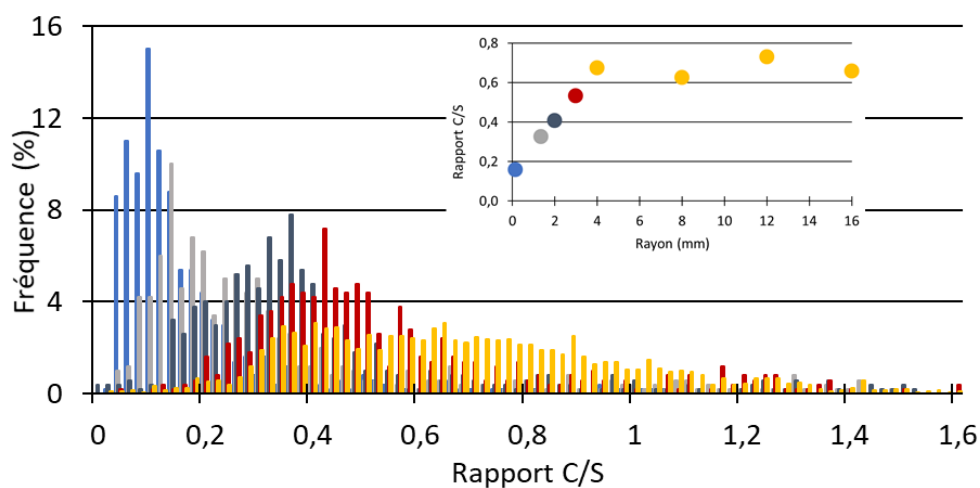
b) T<sub>CV</sub>

Figure II-21 Comparaison de la distribution des rapports C/S pour les deux types de dégradation

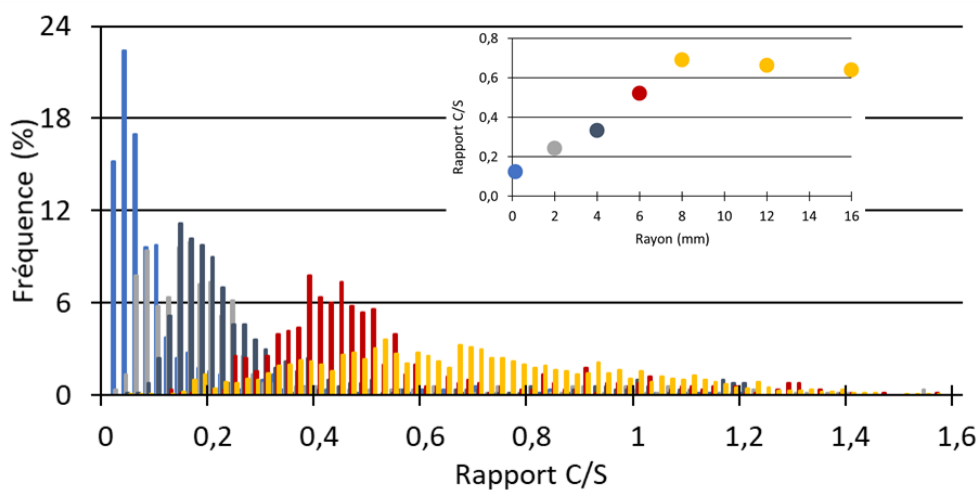
### II.3.6. Evolution de la distribution des rapports C/S

A partir de la Figure II-15 nous avons analysé l'évolution de la distribution des rapports C/S au cours de la dégradation. L'objectif est de caractériser le comportement face à une dégradation chimique des différents groupes identifiés dans la partie II.3.2. Pour cela, nous comparons la distribution des rapports C/S pour des rapports C/S moyen de la zone d'investigation différents. Les résultats sont présentés dans la Figure II-22 pour T<sub>L</sub> et dans la Figure II-25 pour T<sub>CV</sub>.

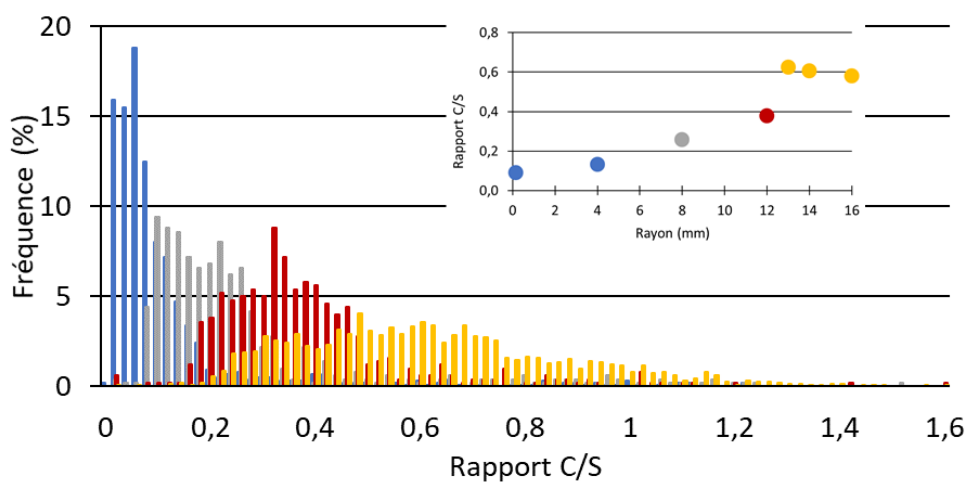
II.3.6.1. Cas du liant T<sub>L</sub>



a) 4 mois + 15 jours



b) 4 mois + 45 jours



c) 4 mois + 90 jours

Figure II-22 Evolution de la distribution des rapports C/S le long du rayon (T<sub>L</sub>)

## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

Au fur et à mesure de l'exposition à la dégradation, on observe une diminution progressive des rapports C/S pour n'obtenir, au bout de 90 jours, que des rapports C/S de très faibles valeurs ( $C/S < 0,1$ ) correspondant à un mélange de gel de silice et de phases légèrement calcifiées. De même, on remarque que les histogrammes permettent, quand le rapport C/S moyen est grand, de différencier plusieurs familles de C-S-H comme cela a pu être détaillé dans la partie II.3.2 pour le matériau sain.

La connaissance des histogrammes de répartitions des rapports C/S à différents états de dégradation (donc à différentes distances de la surface pour une même échéance) permet d'identifier les modes de distributions correspondant à différentes familles minéralogiques. Ces résultats sont présentés pour la zone saine, pour une zone intermédiaire (à 4 mm de la surface en contact avec la solution agressive) et pour une zone très proche de la surface (à 0,15 mm de la surface) sur la Figure II-23 en utilisant les résultats après 45 jours de dégradation au nitrate d'ammonium.

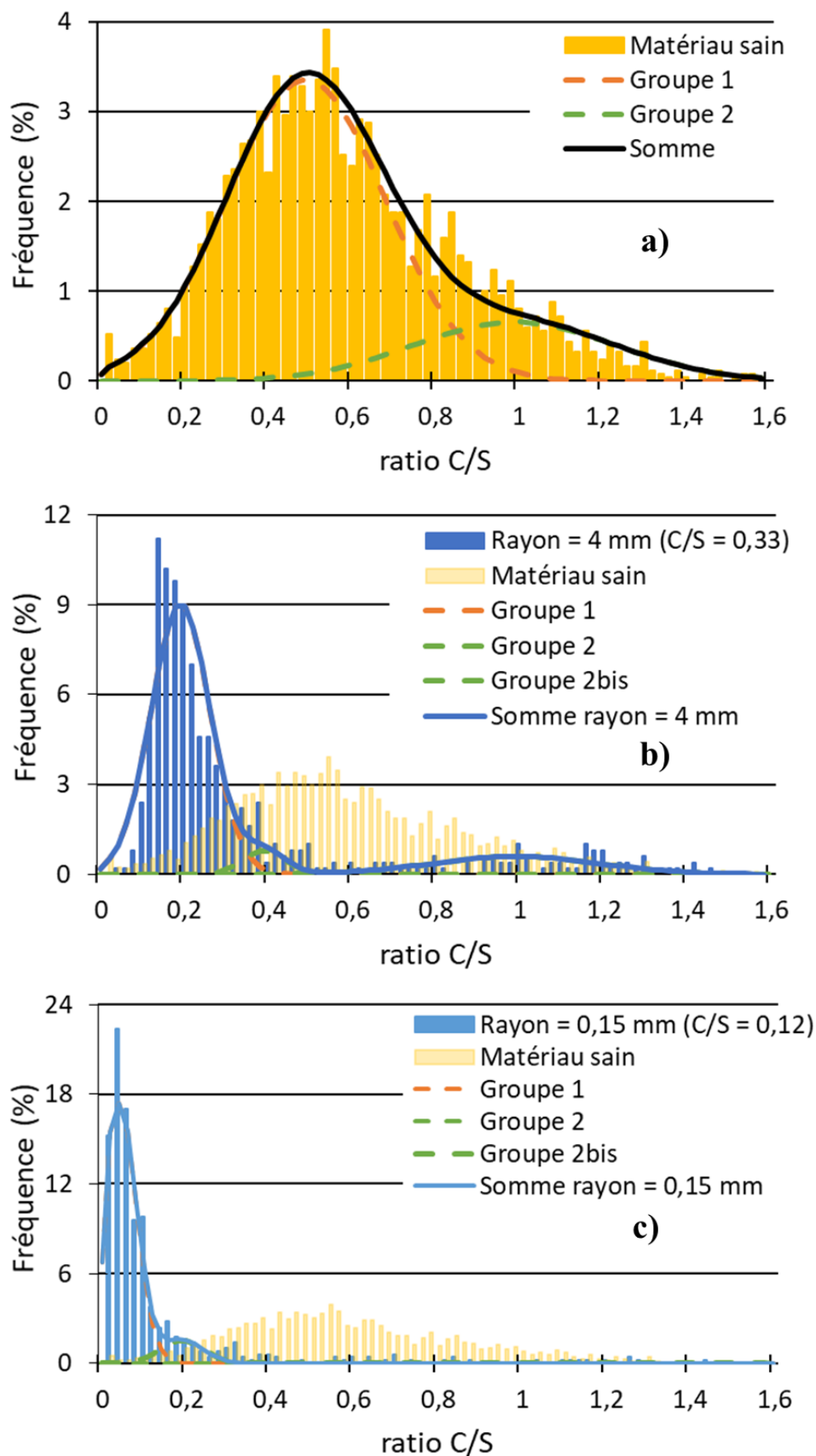


Figure II-23 Evolution de la distribution des rapports C/S le long du rayon après 45 jours d'immersion dans le nitrate d'ammonium (Ti)

Premièrement, avec la Figure II-23a, on remarque que la zone saine possède une distribution similaire à celle identifiée dans la partie II.3.2. Ceci confirme que nous sommes dans un système chimique « mature » et stable et que les modifications qui seront observées aux autres profondeurs (0,15 mm et 4 mm) seront principalement dues aux effets de la dégradation chimique sur la matrice solide.

Lorsque l'on se place à 4 mm du bord de l'échantillon (Figure II-23b), le rapport C/S moyen de la zone investiguée est de 0,33. Ainsi, en comparaison avec le matériau sain nous avons une diminution de moitié du rapport C/S moyen. On observe, avec l'analyse de la distribution des rapports C/S, la décalcification du groupe 1 qui est composé d'un mélange de la fumée de silice anhydre et des nouveaux C-S-H issus des phénomènes de rééquilibrages internes. En effet, ce groupe est maintenant centré autour du rapport C/S de 0,2 et il est moins dispersé que pour le matériau sain. Le second groupe, composé des hydrates issus de l'hydratation des 28 premiers jours et des laitiers anhydres, s'est séparé en 2 avec d'un côté les anhydres (groupe 2 bis) qui reste centré autour du rapport C/S 1 et de l'autre les hydrates (groupe 2) qui se sont décalcifiés et dont le groupe est maintenant centré autour de 0,3. Cependant, au vu du poids de ce groupe (seulement 5%), il pourrait, plutôt que de représenter les hydrates formés avant 28 jours, être une simple particularité de la zone. En effet, le groupe 1 pourrait incorporer ce gel de silice étant donné que pour un C/S moyen de 0,24, le groupe 2 n'est plus distinguable et donc les hydrates court-terme sont totalement décalcifiés et/ou incorporés au groupe 1 qui est centré autour du rapport C/S 0,15 (Figure II-24). Les hydrates court-terme seraient donc totalement décalcifiés et il ne serait que sous la forme de gel de silice. On aurait donc seulement deux groupes : le premier correspondant au mélange de fumée de silice et des nouveaux C-S-H et le second correspondant aux restes d'anhydres non décalcifiés.

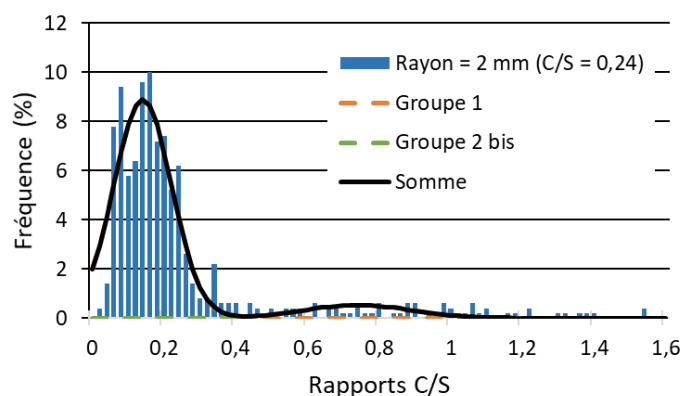
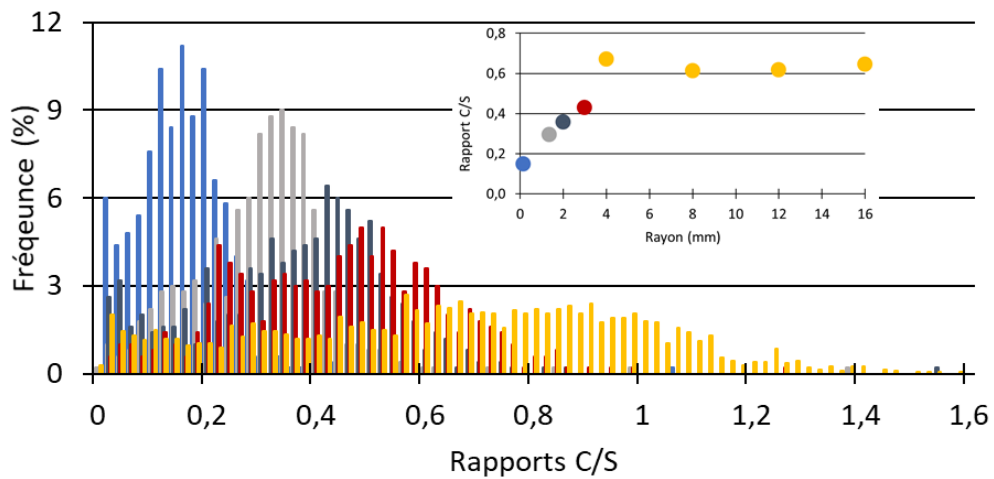


Figure II-24 Distribution des rapports C/S pour un C/S moyen de 0,24

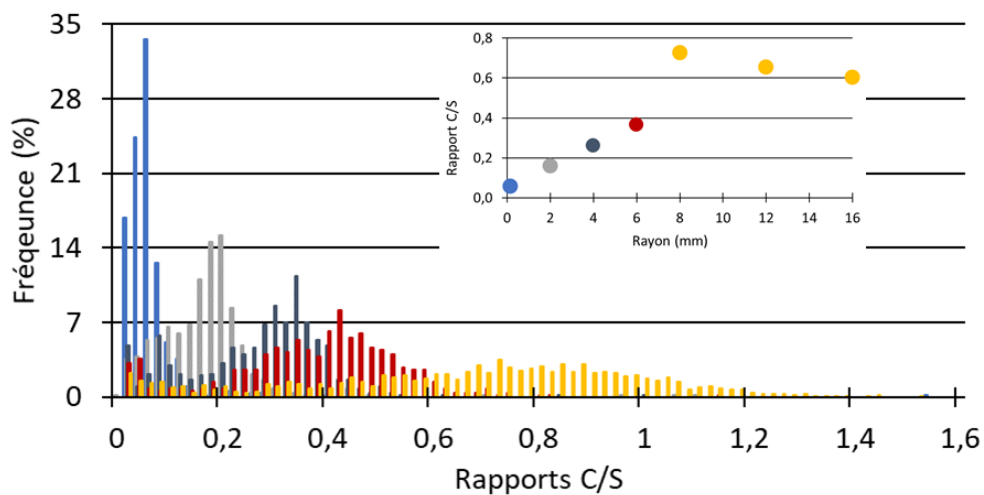
Lorsque l'on se place au bord de l'échantillon (proche de la zone de contact entre le solide et la solution agressive) (Figure II-23c), le rapport C/S moyen de la zone est égal à 0,12. Le groupe 1 a continué à se décalcifier et se retrouve maintenant centré autour du rapport C/S 0,1. Le groupe 2 n'est plus identifiable et il ne subsiste que le groupe 2 bis centré autour de 0,2 mais avec un poids par rapport au groupe 1 très faible (respectivement 10 % et 90 %). Donc, au vu de l'intensité de chaque pic au-delà du rapport C/S ( $< 2\%$  pour 500 points d'analyse), ces points d'analyse représentent plutôt une particularité de la zone plutôt qu'un état global de la microstructure. Ainsi, on peut considérer les anhydres comme totalement dissous pour un C/S moyen de 0,12.

En conclusion, la cinétique de décalcification des hydrates issus de l'hydratation avant 28 jours est la plus importante et induit leur totale décalcification quand le rapport C/S moyen de la microstructure est d'environ 0,33. La cinétique de dissolution des anhydres semblent se faire en 2 phases. Une première phase où l'on est en présence d'une faible dissolution des anhydres (Figure II-23b) comme on remarque une faible évolution du groupe correspondant aux anhydres malgré une diminution de moitié du C/S moyen de la zone. La seconde phase consiste en une augmentation de la cinétique de dissolution des anhydres jusqu'à leur totale dissolution pour un C/S moyen de la microstructure de 0,12. Enfin, les hydrates issus des phénomènes de rééquilibrage ont une cinétique de décalcification plus lente.

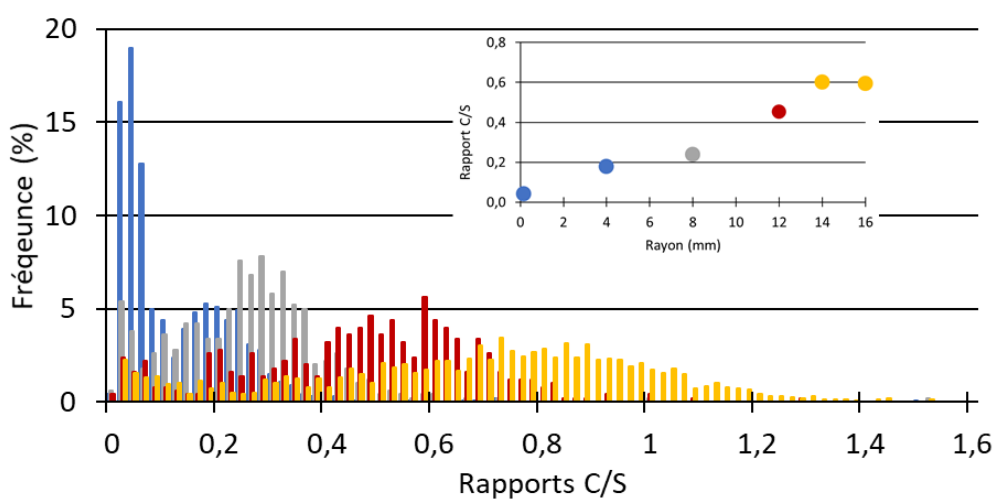
II.3.6.2. Cas du liant T<sub>CV</sub>



a) 4 mois + 15 jours



b) 4 mois + 45 jours



c) 4 mois + 90 jours

Figure II-25 Evolution de la distribution des rapports C/S le long du rayon (T<sub>CV</sub>)



## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

Nous avons procédé à la même analyse pour la formulation T<sub>CV</sub>. Comme pour la formulation T<sub>L</sub>, on observe qu'à l'état sain la distribution des rapports C/S est dispersée et permet de différencier différentes familles de C-S-H. Cependant, au cours de la dégradation chimique, la distribution des rapports C/S va se resserrer jusqu'à obtenir en surface des rapports C/S avec une faible valeur ( $<0,1$ ) qui correspond à un mélange de gel de silice et de phases légèrement calcifiées.

Les histogrammes de répartitions des rapports C/S à différents états de dégradation (donc à différentes distances de la surface pour une même échéance) sont présentés pour la zone saine, pour une zone intermédiaire (à 4 mm de la surface en contact avec la solution agressive) et une zone très proche de la surface (à 0,15 mm de la surface) sur la Figure II-26. De même que pour la formulation T<sub>L</sub>, c'est l'échéance à 45 jours de dégradation qui a été utilisée.

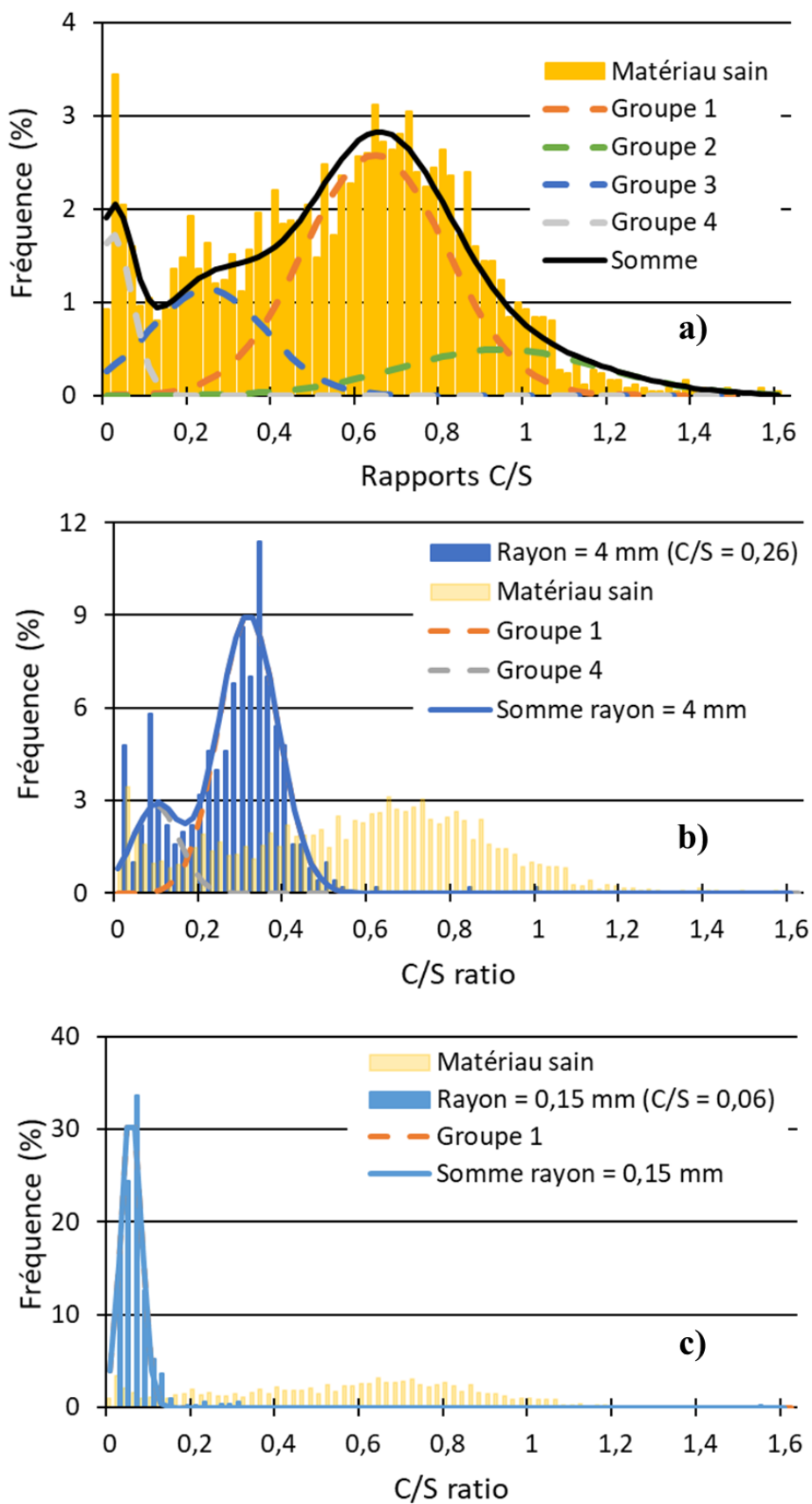


Figure II-26 Evolution de la distribution des rapports C/S le long du rayon après 45 jours d'immersion dans le nitrate d'ammonium ( $T_{cv}$ )

Comme avec la formulation T<sub>L</sub>, avec la Figure II-26a, on remarque que la zone saine possède une distribution similaire à celle identifiée dans la partie II.3.2 . On peut donc réaffirmer l'hypothèse que nous sommes dans un système chimique « mature » et stable et que les modifications observées aux autres profondeurs (0,15 mm et 4 mm) seront principalement dues aux effets de la dégradation chimique sur la matrice solide.

Lorsque l'on analyse une zone située à 4 mm du bord de l'échantillon (Figure II-26b), on remarque que le C/S moyen de cette zone est maintenant de 0,26 soit une diminution de plus de la moitié par rapport à celui du matériau sain (0,6). De plus, on observe seulement 2 groupes différents de rapport C/S alors qu'il en existait 4 dans le cas du matériau sain. Le premier groupe identifiable (centré autour de C/S = 0,3) correspond au groupe 1 du matériau sain soit aux C-S-H, issus des phénomènes de rééquilibrages à long terme, qui sont en cours de décalcification. Le second groupe identifiable (centré autour de C/S = 0,1) peut être associé à un mélange du groupe 3 et 4 identifié sur le matériau sain. Ce second groupe serait donc un mélange des C-S-H qui se sont décalcifiés de la fumée de silice anhydre qui n'est pas encore dissoute. Enfin, le groupe correspondant aux hydrates issus de l'hydratation avant 28 jours semble être totalement décalcifié car il n'est plus identifiable. On remarque aussi que la dispersion des rapports C/S a diminué. Par exemple, le groupe des C-S-H issus du rééquilibrage à long terme s'étend de 0,1 à 0,5 pour le matériau dégradé alors que dans le matériau sain ce groupe est scindé en 2 et s'étend de 0 à 1,2.

Lorsque l'on analyse une zone en contact avec la solution de nitrate d'ammonium (rayon = 0,15 mm) (Figure II-26c), on observe que le rapport C/S moyen est de 0,06 alors qu'il est de 0,6 pour le matériau sain. L'analyse de la distribution des rapports C/S montre maintenant 1 seul groupe de rapport C/S contre 2 groupes à 4 mm de profondeur et 4 groupes pour le matériau sain. Ce groupe, centré autour de 0,06, correspond au mélange des C-S-H formés lors du rééquilibre interne du matériau qui n'ont pas encore été totalement décalcifiés et du gel de silice issu de la décalcification des C-S-H formés à 28 jours. A ce rapport C/S moyen, les hydrates formés à 28 jours sont totalement décalcifiés (il ne subsiste que du gel de silice) et les anhydres sont entièrement dissous.

Pour conclure, on remarque que l'évolution de la distribution des rapports C/S au cours de la dégradation est pilotée par des mécanismes similaires pour chaque formulation. Le premier correspond à une décalcification rapide des hydrates formés à 28 jours comme ils sont très difficilement identifiables dès lors que le C/S moyen de la zone dégradé est diminué de moitié

par rapport au C/S moyen sain. Le second correspond à une dissolution des anhydres qui se déroule en 2 phases, une première phase entre le C/S moyen sain et la moitié du C/S moyen sain, et une seconde phase quand le C/S moyen est inférieur à la moitié du C/S moyen sain. Lors de la première phase la décalcification se fait de manière extrêmement lente alors que la seconde phase présente une cinétique de dissolution plus rapide. La dissolution des anhydres est totale lorsque le rapport C/S moyen arrive à une valeur d'environ 0,1. Le dernier mécanisme en jeu correspond à une progressive décalcification des C-S-H issus des phénomènes de rééquilibrage dont la cinétique est plus faible que pour celle des hydrates formés à 28 jours. Finalement, la cinétique de dégradation des C-S-H est donc dépendante du rapport C/S initial, plus celui-ci est grand plus la cinétique de décalcification sera grande.

#### **II.4. Modélisation de l'évolution physico-chimique des liants bas-pH**

L'objectif de cette partie est de prendre en compte les différentes réactions locales afin de prévoir le comportement des matériaux bas-pH soumis à une dégradation chimique de matériaux soumis à une lixiviation. L'étude bibliographique a mis en avant qu'une spécificité importante des liants à fort taux de substitution, comme les bas-pH, est qu'un rééquilibrage chimique se poursuit plusieurs mois et années après le coulage, conduisant à un complément d'hydratation et à une évolution des stœchiométries des hydrates même en conditions endogènes.

Pour prédire correctement la dégradation de ces matériaux au cours du temps il apparaît donc essentiel d'utiliser un modèle d'évolution chimique qui puisse prendre en compte de façon continue l'évolution interne en conditions endogènes et l'effet d'une attaque par une solution agressive.

Au niveau macroscopique, les échanges de calcium entre phases se font à travers le calcium contenu dans la solution interstitielle (capable de diffuser d'une espèce à une autre) [Gérard, 1996 ; Mainguy *et al*, 2000 ; Sellier *et al*, 2011 ; El Bitouri, 2015]. L'évolution chimique des matériaux sera donc gérée macroscopiquement par l'équation de conservation de la masse de calcium en solution en environnement saturé (ce qui sera le cas dans toute notre étude). Cette équation est valide à la fois pour la dégradation à l'eau mais aussi pour la dégradation accélérée au nitrate d'ammonium et repose sur deux phénomènes :

- D'une part, un échange local entre le calcium de la solution interstitielle capillaire et les phases solides issues de la dissolution ou décalcification du solide. Ceci est pris en compte par un terme source noté  $S_{\overline{Ca}}$
- D'autre part, un échange macroscopique entre deux zones présentant un gradient de concentration en calcium (flux de calcium noté  $\vec{\phi}_{\overline{Ca}}$ )

$$\frac{\partial(\varphi\overline{Ca})}{\partial t} = -div[\vec{\phi}_{\overline{Ca}}] + S_{\overline{Ca}} \quad (II-2)$$

Avec :

- $\varphi$  la porosité du matériau
- $t$  le temps
- $\overline{Ca}$  la concentration de calcium dans la solution interstitielle capillaire

En conditions endogènes (comme l'hydratation à long terme des liants bas-pH), la concentration en calcium dans la solution va piloter les réactions de dissolution/précipitation (ou décalcification/recalcification) d'espèces solides, à travers le terme source.

$$S_{\overline{Ca}} = \sum_i S_{\overline{Ca}_i} = \sum_i \frac{\partial Ca_s^i}{\partial t} \quad (II-3)$$

#### II.4.1. Approche microscopique-macroscopique pour la modélisation des échanges de calcium entre la solution interstitielle et les phases solides

Il existe trois approches différentes pour simuler les échanges de calcium entre la solution interstitielle et le solide :

- La première consiste à utiliser les courbes d'équilibre en fonction du calcium (I.2.3.2). La particularité de cette approche et qu'elle considère les échanges solide/liquide comme instantanés, cela a l'avantage de permettre une gestion numérique simplifiée et de prendre en compte les effets thermiques notamment. Cependant, cette approche ne permet pas de reproduire les phénomènes de rééquilibrage à long terme observés sur les liants bas-pH.
- La seconde consiste à utiliser les constantes thermodynamiques ainsi qu'une loi de cinétique des réactions de dissolution/précipitation (I.2.3.1). Cette approche permet de reproduire précisément les échanges et la formation des phases solides stables, tout en prenant en considération d'autres effets comme la température. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une base de données thermodynamiques intégrant les constantes

cinétiques pour les phases d'intérêt. Le problème de cette approche vient de la gestion des C-S-H dont la décalcification doit être décrite par paliers et non de manière continue, réactions pour lesquelles on ne dispose pas des constantes cinétiques.

- La dernière approche est basée sur une cinétique de dissolution gérée par l'écart entre la concentration de la phase principale en solution (le calcium dans notre cas) et la concentration de cette même phase à l'équilibre (I.2.3.3). Cette méthode permet de reproduire l'évolution macroscopique du matériau mais aussi d'intégrer un temps caractéristique qui permet de gérer les cinétiques d'échanges.

C'est cette dernière approche que nous avons décidé d'adopter. Cependant, de manière à pouvoir simuler les phénomènes de rééquilibrage à long terme et la dégradation chimique due à la lixiviation nous proposons une nouvelle expression du temps caractéristique de manière à reproduire les évolutions de la microstructure observées dans la partie II.3. La Figure II-27 présente les réactions de dissolution/précipitation mis en jeu lors de l'évolution de la microstructure.

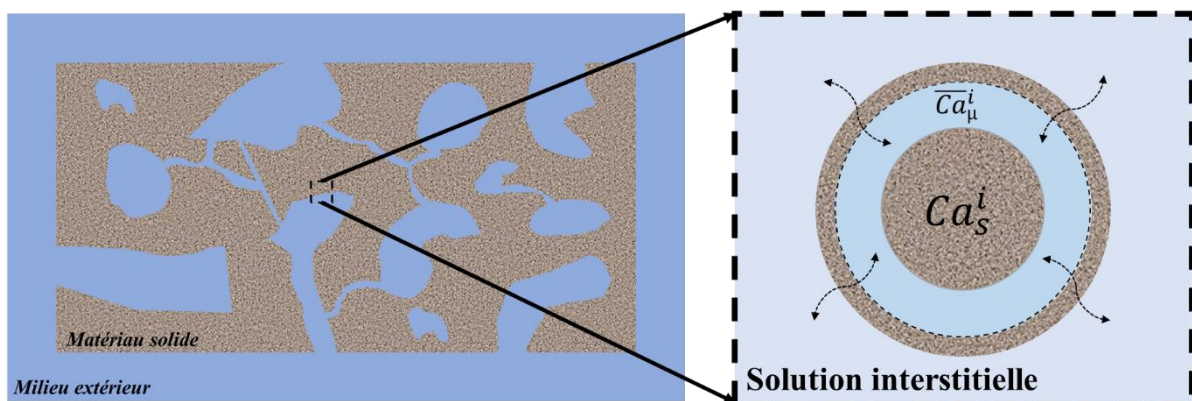


Figure II-27 Schéma de principe des réactions de dissolution/précipitation

Dans cette approche on distingue la concentration en calcium dans la solution interstitielle capillaire (à l'échelle macroscopique) (notée  $\overline{Ca}$ ) de la concentration en calcium contenue dans la nano et microporosité de la phase solide  $i$  considérée (notée  $\overline{Ca}_\mu^i$ ).

Le solide est en équilibre thermodynamique avec cette concentration  $\overline{Ca}_\mu^i$ . Cependant, il existe un gradient à l'échelle microscopique entre cette concentration à l'équilibre avec la phase solide et la concentration dans la porosité capillaire voisine.

La dissolution ou précipitation du solide est donc pilotée par la courbe d'équilibre thermodynamique mais aussi par la vitesse d'échange entre les deux échelles de porosité qui

est liée à l'écart de concentration  $\bar{C}a - \bar{C}a_{\mu}^i$ . On définit, ainsi, l'équation II-5 où le temps caractéristique  $\tau^i$  représente l'effet de la microstructure locale sur le temps de rééquilibrage entre les deux concentrations. Dans cette équation,  $\frac{\partial Ca_s^i}{\partial \bar{C}a_{\mu}^i}$  est gérée par les courbes d'équilibre thermodynamique de la phase solide considérée.

$$\frac{\partial Ca_s^i}{\partial t} = \frac{\partial Ca_s^i}{\partial \bar{C}a_{\mu}^i} \times \frac{1}{\tau^i} \times (\bar{C}a - \bar{C}a_{\mu}^i) \quad (\text{II-5})$$

#### II.4.2. Identification des courbes d'équilibre thermodynamiques

Pour définir ces courbes d'équilibres on considère le cas où la concentration de calcium en solution microscopique est égale à la concentration de calcium en solution macroscopique.

##### II.4.2.1. Calcium anhydre

Dans le cas du calcium anhydre provenant du clinker ou du laitier, on considère que l'on va avoir une dissolution ou une précipitation du solide. L'équilibre est défini pour une concentration de calcium en solution à l'équilibre de 22 mmol/L.

Cependant, dans un souci numérique, afin d'éviter toute indétermination, on considère que la dissolution/précipitation se fait sur une petite plage de  $\bar{C}a_{\mu}^i$  proche du  $\bar{C}a$  à l'équilibre. Cette méthode a déjà été utilisée par [El Bitouri, 2015] et est habituellement utilisée dans les codes de transports géochimique en introduisant une cinétique de réaction.

##### II.4.2.2. Cas des C-S-H

Les C-S-H étant la phase majoritaire du matériau, il est nécessaire de les décrire le plus précisément possible pour assurer la qualité du modèle.

De plus, [Roosz *et al*, 2018] montrent que les C-S-H vont évoluer (par évolution du calcium dans l'interfeuille) de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique. Il n'y a pas de phénomène de dissolution/précipitation. Ainsi, lors d'une dégradation chimique, les C-S-H se décalcifient de manière progressive.

Pour prendre en compte cette décalcification progressive, l'approche thermodynamique consiste à définir plusieurs paliers de C-S-H avec des rapports C/S différents, [Lothenbach *et al*, 2011], [Soive *et al*, 2017]. Dans notre étude, nous utiliserons une courbe d'équilibre d'évolution du rapport C/S en fonction de la concentration de calcium en solution de manière à avoir une évolution continue des C-S-H (Figure II-28).

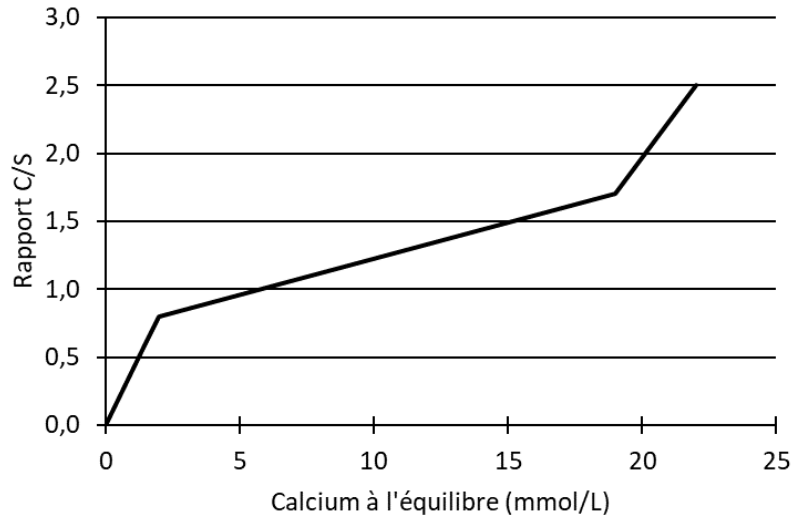


Figure II-28 Courbe d'équilibre de l'évolution du rapport C/S en fonction de la concentration de calcium en solution

Dans le cas des aluminates, on considère une dissolution/précipitation linéaire définie par une concentration de calcium à l'équilibre entre 2 et 19 mmol/L.

#### II.4.3. Cinétique de microdiffusion

Lors des essais de dégradation à l'eau on a pu remarquer qu'au bord de l'échantillon l'équilibre entre les phases solides et le calcium dans la solution n'est pas instantané puisque l'on remarque qu'après 90 jours de dégradation en eau déminéralisée le rapport C/S moyen des phases solides en surface atteint toujours environ 0,25 (Figure II-29).

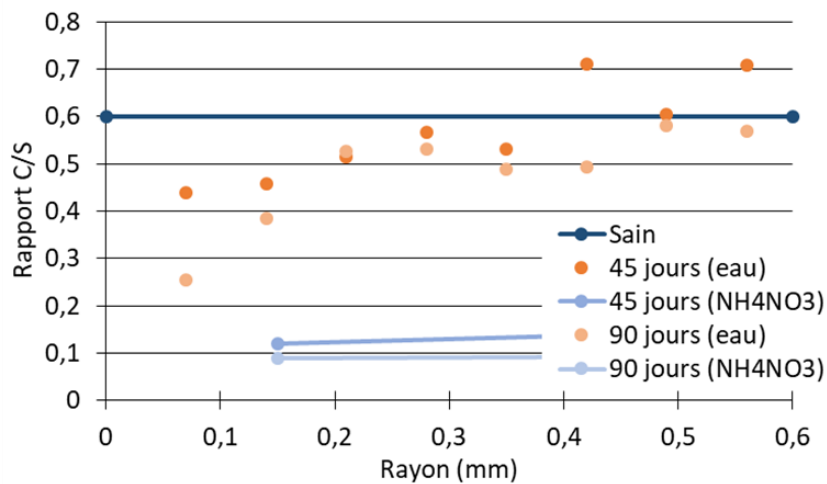


Figure II-29 Evolution des rapports C/S pour la dégradation à l'eau (TL)



Comme expliqué en introduction à la présentation du modèle, ce temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique s'explique par la nécessité d'une microdiffusion à travers la microstructure afin que la solution puisse atteindre les sites des phases solides.

Cette microdiffusion va être influencée par les écarts de concentrations entre la solution à l'échelle microstructurale (au voisinage de chaque phase solide  $\overline{Ca}_\mu^i$ ) et la solution interstitielle  $\overline{Ca}$ , mais aussi de la microstructure de la pâte au voisinage du solide considéré. Cet effet de la microstructure est géré par l'introduction d'un temps caractéristique dans l'équation II-5.

Comme expliqué précédemment, le modèle d'équilibre chimique est utilisé à partir de 28 jours. Il part donc d'un état d'hydratation à 28 jours que l'on nommera court-terme pour lequel on a des phases hydratées et une part importante de phases anhydres résiduelles.

Les temps caractéristiques initiaux du modèle de rééquilibrage doivent donc traduire l'effet de cette microstructure. Les hydrates auront donc un temps caractéristique  $\tau_\mu$  représentant la microstructure moyenne des phases hydratées.

Les anhydres (et donc les phases potentiellement capables d'avoir une hydratation complémentaire à long terme) vont pouvoir échanger avec la solution capillaire à condition de « franchir » cette première barrière hydratée. Leur temps caractéristique est donc le produit du temps caractéristiques des hydrates  $\tau_\mu$  et de leur propre cinétique  $\tau_{inn}$ .

Au cours du temps, les échanges de calcium entre les phases solides et la solution vont conduire à des modifications des microstructures qui vont affecter ces temps caractéristiques. Ces évolutions sont pilotées ici par la quantité de calcium contenue dans les phases solides puisque pouvant être prise comme indicateur de la structure des phases.

Les temps caractéristiques sont donc définis comme suit :

- Pour les hydrates produits par l'hydratation court-terme :

$$\tau = \tau_\mu \left( \frac{C}{S} \right)_m = \tau_\mu^0 \times e^{k_{csh} \times \left( \frac{C}{S_m} - \frac{C^0}{S_m} \right)} \quad (\text{II-6})$$

- Pour les anhydres :

$$\tau = \tau_\mu^0 \times e^{k_{csh} \times \left( \frac{C}{S_m} - \frac{C^0}{S_m} \right)} \times \tau_{inn}^0 \times e^{k_{anhydre} \times \left( \frac{C}{S} - \frac{C}{S_0} \right)} \quad (\text{II-7})$$

- Pour les hydrates formés par la poursuite d'hydratation à long terme :

$$\tau = \tau_{\mu}^0 \times e^{k_{csh} \times \left( \frac{C}{S_m} - \frac{C^0}{S_m} \right)} \times \tau_{inn}^0 \times e^{k_{CSH} \times \left( \frac{C}{S} - \frac{C}{S_0} \right)} \quad (\text{II-8})$$

#### II.4.4. Application du modèle au liant $T_L$

Le modèle a été appliqué au liant  $T_L$  avec pour objectif de comparer les résultats de la simulation avec les résultats expérimentaux obtenus pour les essais de dégradation à l'eau. Pour cela, nous simulerons les phénomènes de rééquilibrage sur 6 mois. Cette durée correspond à celle atteinte expérimentalement à l'aide d'une cure en température comme présenté dans la partie II.3.2. A partir de 6 mois, nous simulerons les évolutions de la microstructure en contact avec la solution interstitielle. La concentration de calcium en solution  $\overline{Ca}$  est donc prise comme égale à zéro. La comparaison entre le modèle et les essais expérimentaux nous permettra de valider le temps caractéristique mis en place dans cette étude.

##### II.4.4.1. Données d'entrées du modèle

Pour pouvoir appliquer notre modèle au liant de formulation  $T_L$  nous avons d'abord déterminé ses données d'entrées. Celles-ci correspondent aux résultats du modèle d'hydratation multiphasique développé au LMDC par [Kolani, 2012] pour les liants composés et appliqué au liant bas-pH  $T_L$  par [El Bitouri, 2015]. Ainsi, le Tableau II-6 représente les différentes phases qui seront mis en jeu dans notre modélisation.

**Tableau II-6 Données d'entrées du modèle**

Composant	Phase solide	Formation C-S-H	Nombre de moles silicium (mol/m <sup>3</sup> pâte)	Nombre de moles calcium (mol/m <sup>3</sup> pâte)	Rapport C/S à 28 jours
Clinker	C-S-H	Court-terme	761	1294	1,7
	SiO <sub>2</sub>	Long-terme	82	0	0
	CaO	Long-terme	0	303	
Laitier	C-S-H	Court-terme	1356	1614	1,19
	SiO <sub>2</sub>	Long-terme	1944	0	0
	CaO	Long-terme	0	2608	
Fumée de silice	C-S-H	Court-terme	702	807	1,15
	SiO <sub>2</sub>	Long-terme	5191	0	0
	Aluminates		0	423	

On dénombre 9 phases solides dans notre matériau issus de 4 types de composant. Trois phases solides sont issues du clinker, des C-S-H formés lors de l'hydratation court-terme (que l'on nommera hydrates court-terme), du calcium anhydre et de la silice anhydre (sous forme de C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S). Les laitiers de haut-fourneau entraînent la formation de trois phases solides de même type que celles issues du clinker. La fumée de silice entraîne la formation de deux phases solides,

Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique des C-S-H formés durant l'hydratation court-terme et de la silice anhydre. Enfin, la dernière phase solide correspond aux aluminates formés durant l'hydratation court terme.

Comme présenté dans la partie II.4.2, on définit une courbe d'équilibre pour chaque C-S-H. On a donc six courbes de même allure, qui ne sont différenciées que par la quantité initiale de calcium solide de chacune des phases (Figure II-30). L'équilibre des anhydres et des aluminates est défini respectivement dans le Tableau II-7 et le Tableau II-8.

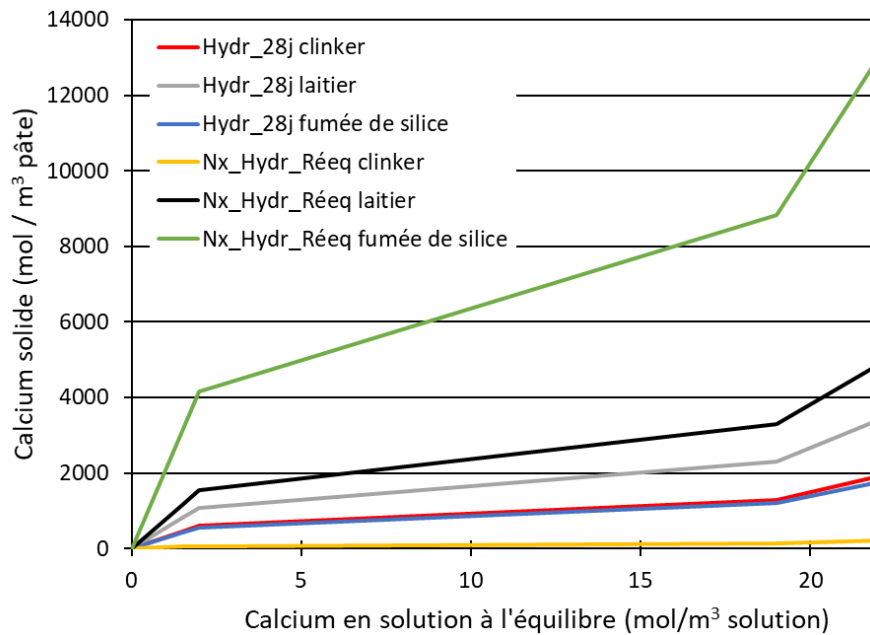


Figure II-30 Courbes d'équilibres des C-S-H

Tableau II-7 Equilibre des anhydres

$Ca_u$ (mol/m <sup>3</sup> de solution)	Calcium issu du clinker anhydre (mol/m <sup>3</sup> pâte)	Calcium issu du laitier anhydre (mol/m <sup>3</sup> pâte)
0	0	0
2	1	1
20	2	2
22	303	2608

Tableau II-8 Equilibre des aluminates

$Ca_u$ (mol/m <sup>3</sup> de solution)	Calcium issus des aluminates (mol/m <sup>3</sup> pâte)
0	0
2	1
19	422
22	423

Le modèle de cinétique de rééquilibrage chimique entre phases solides présente 5 paramètres :

- Le temps caractéristique initial des phases hydratées présentes à 28 jours ( $\tau_{\mu}^0$ )
- Le temps caractéristique initial des anhydres ou des phases néoformées au cours du rééquilibrage  $\tau_{inn}^0$ , ces phases étant considérées comme « inner » c'est-à-dire « noyées » dans des phases issues de l'hydratation court-terme
- Les paramètres pilotant l'influence des variations microstructurales des phases sur les temps caractéristiques ( $k_{CSH}$ ,  $k_{anhydre}^{laitier}$ ,  $k_{anhydre}^{clinker}$ )

L'effet de l'évolution de la microstructure induite par la poursuite d'hydratation des phases anhydres du laitier et du clinker a été identifié dans [El Bitouri, 2015] et les  $k_{anhydre}^{laitier}$ ,  $k_{anhydre}^{clinker}$  sont donc connus.

Il reste ainsi, 3 paramètres à identifier : les temps caractéristiques de référence  $\tau_{\mu}^0$ ,  $\tau_{inn}^0$  ainsi que le paramètre pilotant l'influence des variations de microstructure des hydrates  $k_{CSH}$ .

Pour caler ces paramètres, nous utilisons les résultats de l'évolution du rapport C/S en surface lors d'une dégradation à l'eau explicité dans la Figure II-29.

Pour simuler les essais expérimentaux, comme expliqué dans l'introduction on considère un temps de rééquilibrage de 6 mois. Ce temps est choisi car il correspond à un rééquilibrage de 6 mois à 20 °C qui est équivalent au rééquilibrage issu du conditionnement de nos échantillons de 3 mois à 40 °C (II.3.2). A la fin de ces 6 mois, on reproduit l'évolution de la dégradation de la surface en contact avec la solution agressive en imposant une concentration de calcium en solution égale à zéro.

Premièrement, le modèle prédit un C/S moyen du matériau sain de 0,67 qui est proche de la valeur observée expérimentalement de  $0,63 \pm 0,05$ . Le faible écart pourrait être dû à la poire d'interaction de l'EDS (environ  $2-3 \mu\text{m}^3$ ) qui ferait baisser le rapport C/S en prenant en compte un volume de silice anhydre en plus de celui de l'hydrate. La Figure II-31 compare l'évolution du ratio rapport C/S moyen sur le rapport C/S moyen initial au cours du temps prédit par le modèle avec celui observé lors des essais de dégradation à l'eau.

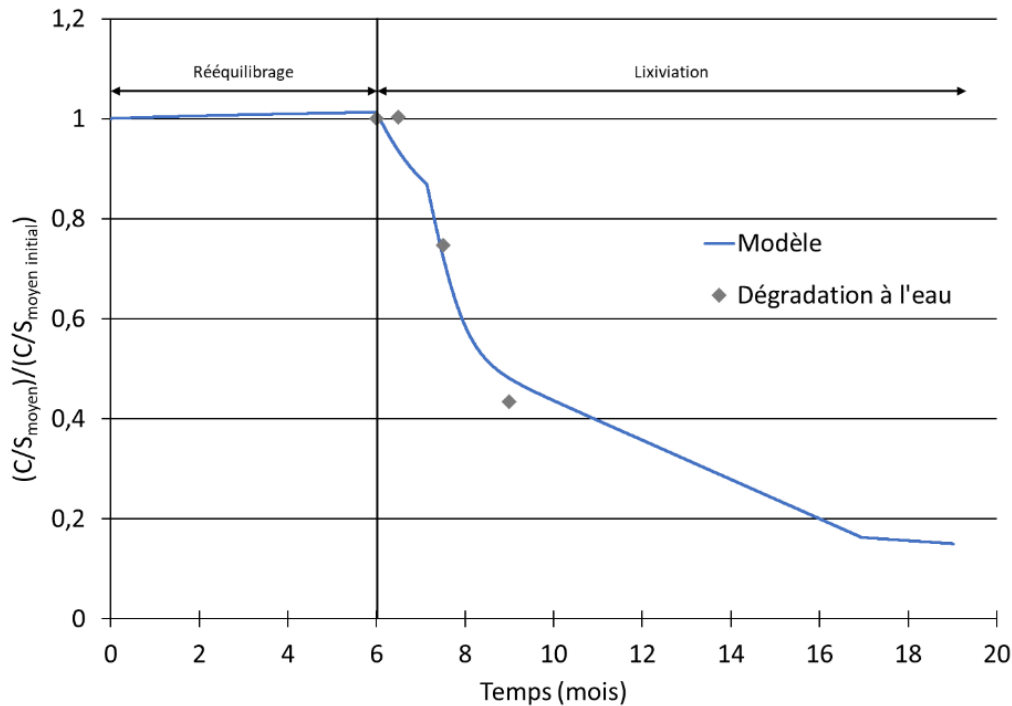


Figure II-31 Evolution du ratio C/S moyen sur C/S moyen initial

L'identification des paramètres de cinétiques (Tableau II-9) permet de reproduire correctement l'évolution au cours du temps des rapports C/S moyens de la zone en surface (en contact direct avec l'eau).

Tableau II-9 Valeur des paramètres de calage

$\tau_{\mu}^0$ (h)	$\tau_{inn}^0$ (h)	$k_{CSH}$	$k_{anhydre}^{laitier}$	$k_{anhydre}^{clinker}$
1000	50	1	20	10

La cinétique de décalcification peut être découpée en 3 phases distinctes. La première consiste en une cinétique de décalcification très rapide durant les 3 premiers mois jusqu'à ce que le C/S moyen soit divisé par 2 c'est-à-dire un C/S moyen d'environ 0,33. A partir de 9 mois, la cinétique de décalcification ralentit et devient linéaire en fonction du temps jusqu'à ce que le rapport C/S moyen est diminué d'environ 85% soit un C/S d'environ 0,1. A partir de cette valeur, la cinétique de décalcification devient très faible. La même baisse de cinétique est observée expérimentalement lorsque le C/S moyen des zones investiguées atteignaient cette valeur limite de 0,1 (II.3.5).

II.4.4.2. Simulation de l'évolution de la microstructure

Comme nous l'avons montré dans la partie II.3.5.2, nos deux types de dégradation (au nitrate d'ammonium et à l'eau déminéralisée) présentent les mêmes mécanismes de dégradation. Ainsi, nous pouvons utiliser les résultats du nitrate d'ammonium afin de réaliser une analyse qualitative de l'évolution de la dégradation au cours du temps. De plus, pour comparer la répartition des hydrates nous utiliserons les histogrammes issus de l'essai de dégradation au nitrate d'ammonium (à même rapport C/S moyen que pour les résultats à l'eau) car ceux-ci reposent sur plus de points que pour la dégradation à l'eau et représente donc plus précisément la microstructure du matériau.

La Figure II-32a et la Figure II-32b présentent respectivement l'évolution des hydrates au cours du temps et l'évolution de la dissolution des anhydres et des aluminates au cours du temps. Le calcul du rapport C/S des hydrates formés lors du rééquilibrage issus du laitier anhydre et du clinker anhydre sont calculés en fonction de la silice qui n'est plus lié à l'espèce anhydre suite à la dissolution partielle de la phase.

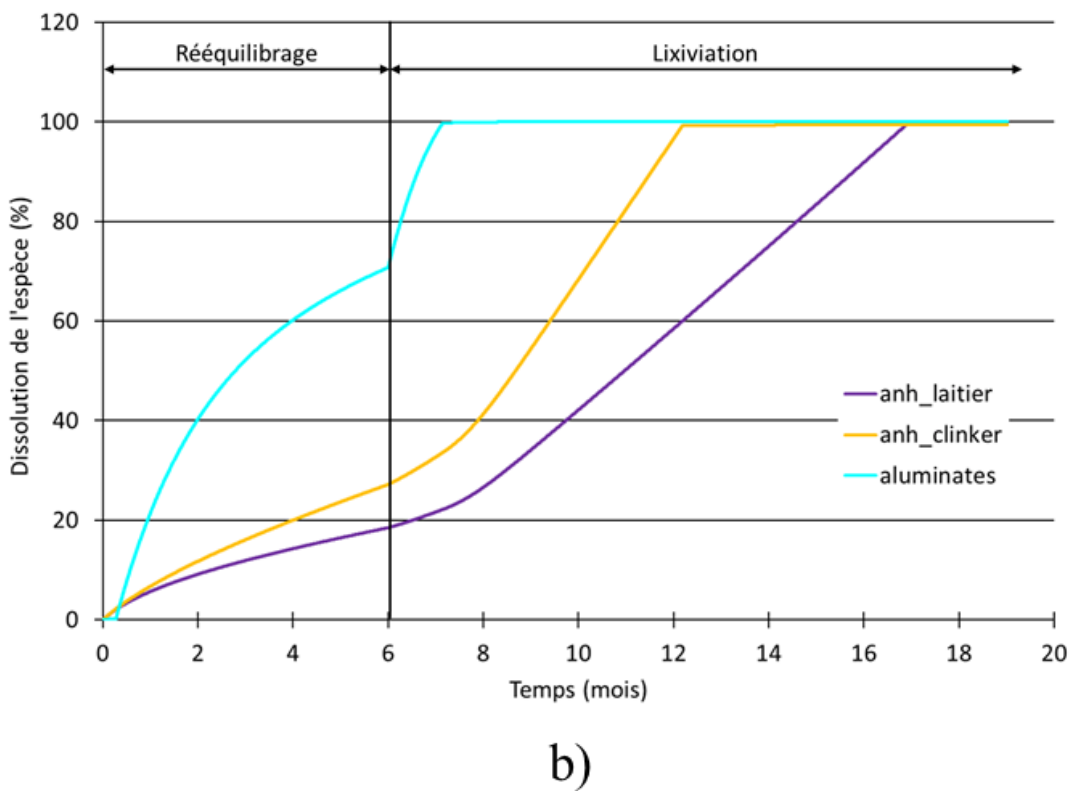
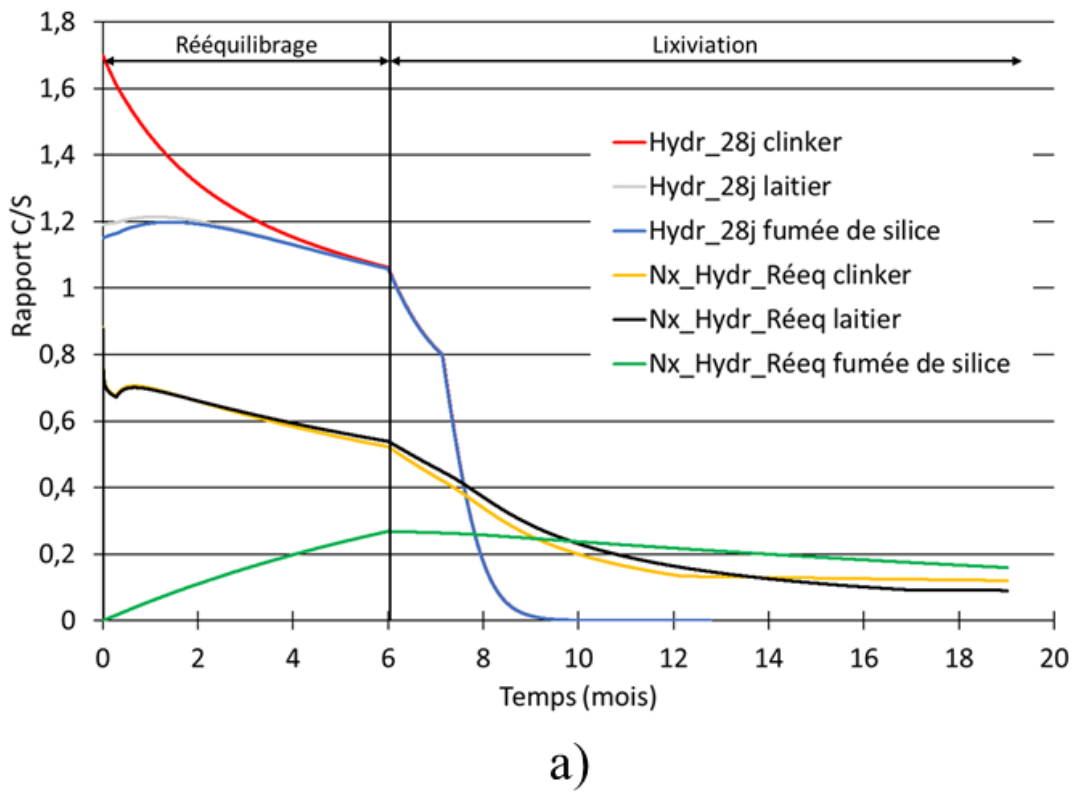


Figure II-32 Evolution des phases solides des hydrates (a), des anhydres et aluminates (b)

## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

Lors de la phase de rééquilibrage on observe que, durant le premier mois, les hydrates court-terme issus du laitier et de la fumée de silice continuent à s'hydrater. Cependant, au bout d'un mois (et directement pour les hydrates du clinker), le calcium diffuse des sites les plus concentrés (hydrates court-terme) vers les sites les moins concentrés (silice anhydre) et conduit à la formation de nouveaux C-S-H issus de la silice anhydre. La décalcification de ces hydrates, causée par le rééquilibrage chimique, se fait de manière à ce qu'au bout de 5 mois ces hydrates présentent le même rapport C/S et la même cinétique de rééquilibrage indépendamment de la phase considérée.

Pour les hydrates long-terme, l'hydratation de la fumée de silice entraîne la formation de nouveaux C-S-H avec, au bout de 6 mois, un rapport C/S de 0,3. L'hydratation des laitiers et du clinker à long terme forme des C-S-H avec un rapport C/S de 0,8 qui se décalcifient ensuite au cours du rééquilibrage. Ils atteignent un rapport C/S de 0,5 au bout de 6 mois de rééquilibrage. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la dissolution des anhydres libèrent peu de calcium mais aussi peu de silice. Ainsi, au début les hydrates formés ont un rapport C/S de 0,8 mais au fur et à mesure de la dissolution des anhydres, de plus en plus de silice anhydre va être disponible pour la formation de nouveaux hydrates. C'est cette augmentation de la quantité de silice disponible et réactive qui va entraîner une diminution du rapport C/S des hydrates formés initialement.

Pour les anhydres, leur dissolution est progressive au cours du temps avec environ 20 % des laitiers anhydres qui sont dissous après 6 mois et presque 30 % du clinker anhydre qui est dissous même si cette espèce représente une très faible quantité.

Les aluminates, quant à eux, sont rapidement consommés et environ 70 % de l'espèce a disparu au bout de 6 mois.

Lors de la dégradation, en comparant la Figure II-31 et la Figure II-32, on peut définir quelles espèces pilotent la décalcification. Pour la première phase de décalcification importante elle est due à la décalcification des hydrates court-terme. La seconde phase, linéaire, avec une cinétique plus faible, est due à la dissolution des anhydres résiduels. La troisième phase, avec une cinétique de décalcification très lente, est due aux hydrates long-terme et donc au rééquilibrage interne dans le liant hydraté.

De plus, le changement de pente de la décalcification dans le cas des hydrates court-terme est dû au changement de pente de la courbe d'équilibre défini pour ces phases. Ce changement de



penne a aussi un impact sur la dissolution des anhydres car à partir de cette modification la dissolution des anhydres devient linéaire en fonction du temps.

A partir de ces résultats nous avons comparé la proportion de chaque espèce avec les résultats expérimentaux. Pour cela nous avons tracé les histogrammes de distribution des rapports C/S pour les C/S moyen obtenus en surface lors de la dégradation. Comme les mécanismes des dégradations sont identiques pour une solution de nitrate d'ammonium ou à l'eau et que plus de points d'analyses sont disponibles pour les essais au nitrate d'ammonium nous utiliserons les résultats issus de ces essais. Les histogrammes sont représentés dans la Figure II-33a pour un rapport C/S moyen de 0,41 proche de celui observé pour la dégradation à l'eau (0,44) et dans la Figure II-33b pour un rapport C/S moyen 0,24 proche de celui observé pour la dégradation à l'eau (0,25).

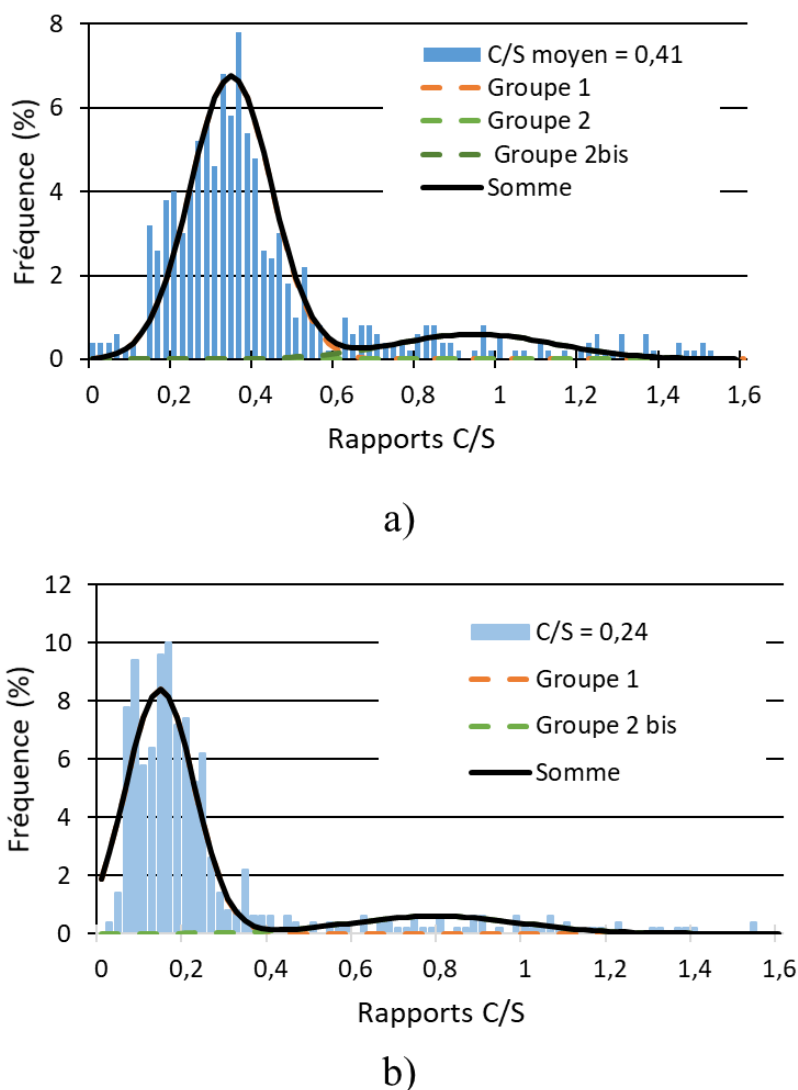


Figure II-33 Distribution des rapport C/S des C/S moyen expérimentaux à la surface

## Chapitre II : Comportement physico-chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique

Pour rappel, le groupe 1 représente le mélange de fumée de silice anhydre et des nouveaux C-S-H issus des phénomènes de rééquilibres internes. Le groupe 2 correspond aux hydrates formés durant l'hydratation court-terme et le groupe 2 bis correspond aux anhydres (clinker et laitier) (II.3.6).

Le poids de chaque groupe et leur C/S moyen identifiés expérimentalement est donné dans le Tableau II-10. La proportion chaque espèce calculée par le modèle est présentée dans le Tableau II-11.

**Tableau II-10 Proportion des groupes identifiés expérimentalement pour le C/S moyen de surface expérimental**

		Groupe 1	Groupe 2	Groupe 2bis
C/S <sub>moy</sub> = 0,41	Proportion (%)	85	0	15
	C/S	0,35		0,95
C/S <sub>moy</sub> = 0,24	Proportion (%)	85	0	15
	C/S	0,2		0,7

**Tableau II-11 Proportion de chaque espèce prédit par le modèle pour le C/S moyen expérimental**

		C/S <sub>moy</sub> = 0,44		C/S <sub>moy</sub> = 0,25	
		Proportion (%)	C/S	Proportion (%)	C/S
Hydr_28 jours	Clinker (%)	7,6	0,23	7,6	0
	Laitier (%)	13,5	0,23	13,5	0
	Fumée de silice (%)	7,0	0,23	7	0
Nx_Hydr_Réeq	Clinker (%)	0,3	0,35	0,8	0,14
	Laitier (%)	5,0	0,38	11,3	0,16
	Fumée de silice (%)	51,7	0,26	51,7	0,22
Anhydre	Clinker (%)	0,5	3,7	0,0	3,7
	Laitier (%)	14,4	1,3	8,0	1,3

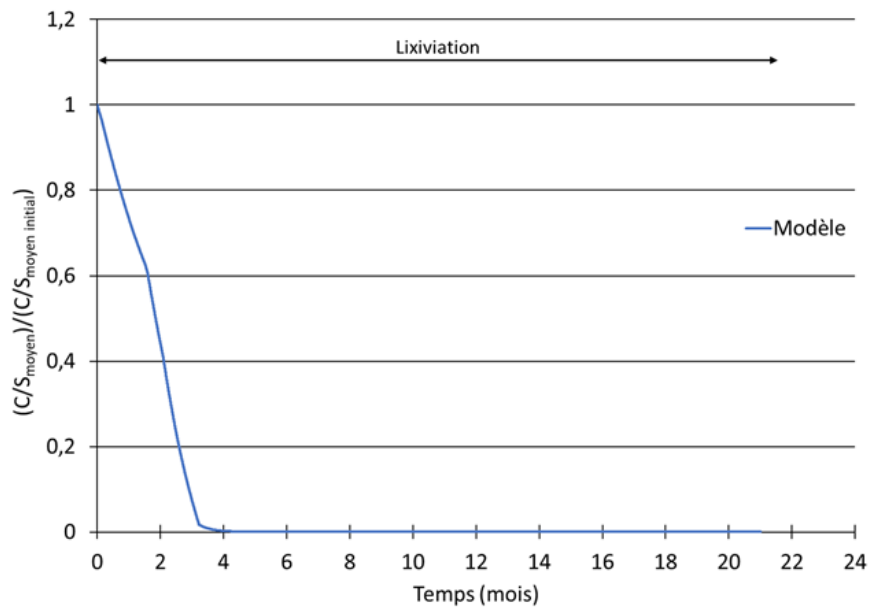
Les résultats du modèle et les groupes identifiés sont très similaires. En effet, pour le C/S moyen de 0,41 expérimentalement, on observe le groupe 1 autour du rapport C/S 0,35 et représente 85 % des espèces et le groupe 2bis autour du rapport C/S 0,95 représentant 15 % des espèces. Ces résultats se retrouvent avec le modèle où l'ensemble des hydrates court-terme et long-terme représente 85 % des espèces et présente un rapport C/S moyen de 0,26. Les 15 % restants sont dus aux laitiers anhydres et aux traces de clinker anhydre avec un rapport C/S moyen de 1,3. Les faibles écarts aux niveaux des rapports C/S moyen s'explique par la poire d'interaction des analyses EDS de 2-3  $\mu\text{m}^3$ . Ainsi, chaque point d'analyse est en fait un mélange d'hydrates et d'anhydres, ce qui va légèrement modifier le rapport C/S mesuré. Ainsi, expérimentalement,

on mesure un C/S moyen du groupe 1 légèrement supérieur au modèle à cause d'anhydres présents dans la poire d'interaction. De même, on mesure un C/S moyen légèrement inférieur pour le groupe 2 à cause d'hydrates de faibles rapport C/S présents dans la poire d'interaction.

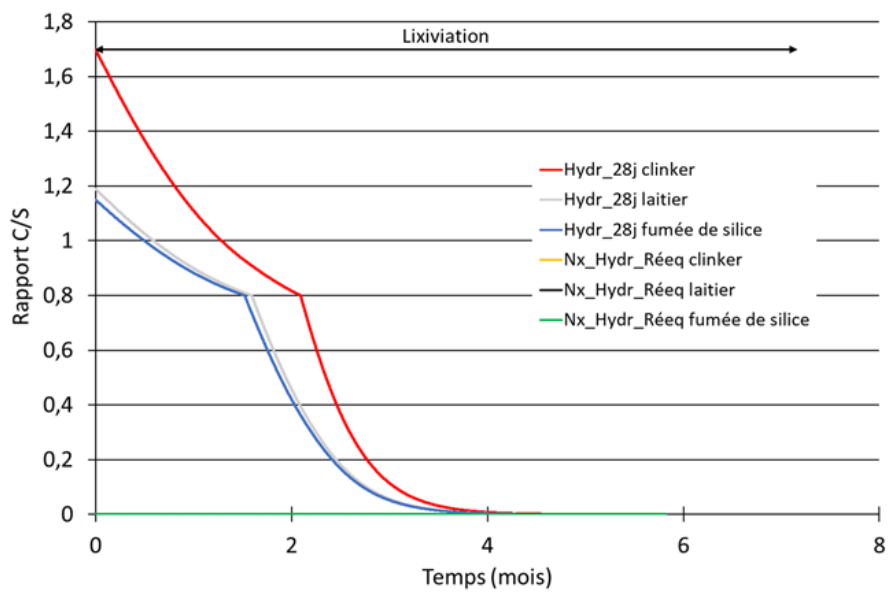
Pour le rapport C/S moyen de 0,24 le modèle prédit que 92 % des espèces sont des hydrates court terme (sous la forme de gel de silice) et long terme et 8 % sont des laitiers anhydres. Le rapport C/S moyen, prédit par le modèle, de chacun de ces groupes est respectivement de 0,15 et 1,3. L'écart entre les résultats s'expliquent aussi par la poire d'interaction de l'EDS. En effet, selon les observations expérimentales le groupe des anhydres possèdent toujours le même poids mais voit son rapport C/S diminué. Pour un point d'analyse à l'EDS, un volume donné représente le laitier anhydre avec un C/S de 1,3 et le volume restant analysé est occupé soit par des hydrates court terme et/ou long terme soit par du vide. Au cours de la dégradation, dans la poire d'analyse le volume de laitier diminue et est remplacé soit par une nouvelle porosité soit par des hydrates court terme et/ou long terme ce qui fait baisser le rapport C/S moyen du point EDS analysé. Afin de confirmer les résultats expérimentaux ils seraient intéressants de réaliser des essais avec une poire d'interaction plus faible que pour celle de l'EDS.

Finalement, nous avons évalué l'impact du temps de rééquilibrage sur les cinétiques de décalcification. Pour cela, nous avons simulé une dégradation dès la fin de l'hydratation court-terme (pas de rééquilibrage) et une dégradation après 24 mois de rééquilibrage. Pour le cas d'un temps de rééquilibrage égal à 0, l'évolution du ratio C/S moyen sur C/S moyen initial est présenté dans la Figure II-34a et l'évolution des C-S-H est présenté dans la Figure II-34b. Les mêmes évolutions sont présentées dans la Figure II-35 pour un temps de rééquilibrage de 24 mois.

Cette étude paramétrique de l'influence du pré-vieillessement du matériau avant la mise en dégradation met en évidence l'avantage des liants à fort taux de substitution pour les ouvrages de stockage. En effet, la poursuite d'hydratation à long terme, possible grâce à la présence d'une grande quantité de fumée de silice n'ayant pas réagi à 28 jours, va permettre de réduire les cinétiques de dégradation à l'eau pure. Les nouveaux hydrates produits par ce rééquilibrage long terme sont créés au sein de la pâte déjà hydratée et leur cinétique d'évolution chimique est fortement ralentie par le fait que le gradient est moindre avec la solution agressive (C/S plus bas) mais surtout par l'effet de la plus grande difficulté à diffuser vers ces hydrates prisonniers de ceux issus de l'hydratation court-terme. Ainsi, une pâte ayant vieilli 24 mois en endogène présente une baisse de rapport C/S bien moins importante que celle exposée dès 28 jours.

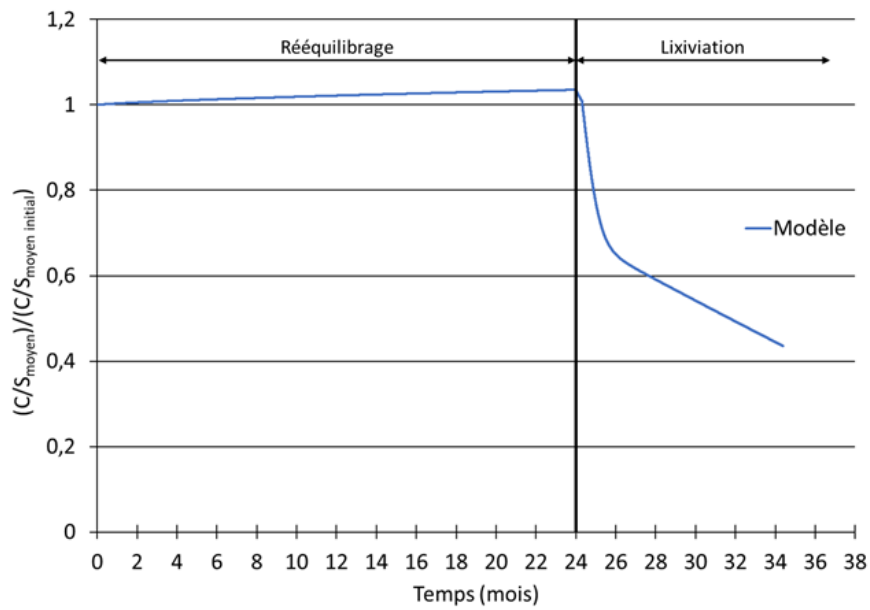


a)

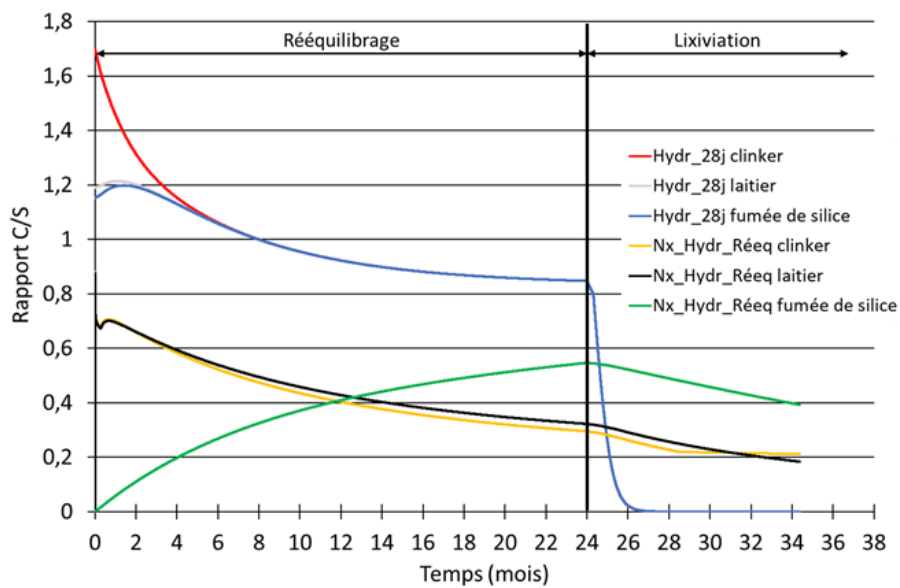


b)

Figure II-34 Simulation d'une dégradation suite à une exposition à l'eau pure dès 28 jours



a)



b)

Figure II-35 Simulation d'une dégradation suite à une exposition à l'eau pure après 24 mois en cure endogène

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit et analysé une campagne expérimentale dans l'objectif de caractériser les mécanismes de dégradation inhérents aux liants bas-pH. Pour cela nous avons mis en place un protocole de dégradation accélérée des liants bas-pH à l'aide d'une solution de nitrate d'ammonium concentré à 6 mol/L et un rapport S/V égal à 6 m<sup>-1</sup> ainsi qu'un protocole de dégradation à l'eau déminéralisée.

L'analyse de la solution lixiviante a permis de confirmer que le calcium était l'ion majoritairement impacté dans le cas d'une lixiviation au nitrate d'ammonium comme cela avait été montré par des études antérieures pour des liants classiques [Carde *et al*, 1997], [Chen *et al*, 2006]. Cette analyse a permis de mettre en évidence que les liants bas-pH ont une cinétique de dégradation plus faible que celles des liants ordinaires. Ceci a d'ailleurs été confirmé par la comparaison des évolutions de l'épaisseur dégradée des liants bas-pH par rapport à celle des liants ordinaires. Deux méthodes différentes ont été utilisées, la pulvérisation d'indicateurs colorés (phénolphthaléine ou rainbow indicator) et la mesure de l'évolution des rapports C/S dans le matériau par analyse MEB/EDS. Ces deux méthodes ont donné des résultats similaires.

Les analyses EDS ont permis de mettre en évidence l'évolution des rapports C/S au cours de la dégradation dans l'épaisseur du matériau. Celle-ci peut être découpée en trois zones distinctes : une première zone représentant le matériau sain avec un rapport C/S donné par la composition des matières premières. Une seconde zone où le rapport C/S décroît de manière linéaire depuis le rapport C/S sain du matériau jusqu'à une valeur limite de 0,1. A partir de cette valeur limite, le rapport C/S décroît avec une cinétique extrêmement lente, cette zone représente le matériau totalement dégradé. Ainsi, lorsque le matériau est totalement dégradé celui-ci est uniquement composé d'un gel de silice présentant un très faible rapport C/S. De plus, l'analyse de l'évolution de la distribution des rapports C/S (par observation MEB/EDS) a permis de mettre en évidence l'évolution de la microstructure du matériau en fonction de l'évolution de son rapport C/S moyen. La cinétique de dégradation est différente selon le type d'hydrate. En effet, plus le rapport C/S moyen initial est grand plus la cinétique de décalcification sera grande. Les anhydres quant à eux se dissolvent de manière progressive au cours de la dégradation du matériau.

A partir de ces résultats expérimentaux, nous avons développé un modèle capable de décrire non seulement les évolutions chimiques des liants bas-pH en condition endogène mais aussi en

---

condition exogène. Ce modèle est utilisé en série avec le modèle de [Buffo-Lacarrière *et al*, 2007], [Kolani, 2012] qui décrit l'évolution de l'hydratation durant les 28 premiers jours. Le modèle d'évolution chimique est notamment défini par un temps caractéristique prenant en compte le phénomène de microdiffusion du calcium au sein du matériau. La cinétique de microdiffusion dépend des écarts de concentrations de calcium entre la solution à l'échelle microstructurale (au voisinage de chaque phase solide) et la solution interstitielle mais aussi de la microstructure de la pâte au voisinage du solide considéré.

Dans le chapitre III, nous caractériserons l'impact de la dégradation chimique, décrite dans ce chapitre, sur l'évolution du comportement mécanique des liants bas-pH. Nous utiliserons ensuite les résultats obtenus et ceux issus de ce chapitre sur l'évolution de l'épaisseur dégradée de manière à proposer une loi d'évolution du comportement mécanique des liants bas-pH.

---

**Chapitre III : Comportement mécanique des  
liants bas-pH sous dégradation chimique**

---





**III. Chapitre III : Comportement mécanique des liants bas-pH sous dégradation chimique ..... 141**

Introduction .....	145
III.1. Matériaux & conditions d'exposition .....	146
III.1.1. Formulation et confection des éprouvettes.....	146
III.1.1.1. Pâte de ciment.....	146
III.1.1.2. Béton .....	146
III.1.2. Conditionnement des éprouvettes.....	149
III.1.2.1. Conservation des échantillons .....	149
III.1.2.2. Dégradation des échantillons .....	149
III.2. Evolution des propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment bas-pH en cours de dégradation.....	151
III.2.1. Evolution de la porosité.....	151
III.2.1.1. Méthodologie .....	151
III.2.1.1.1. Porosité à l'eau.....	151
III.2.1.1.2. Porosité accessible au mercure .....	152
III.2.1.2. Evolution de la porosité accessible à l'eau .....	153
III.2.1.2.1. Observations expérimentales .....	153
III.2.1.2.2. Loi d'évolution de la porosité en fonction de la dégradation .....	154
III.2.1.3. Evolution de la porosité accessible au mercure .....	158
III.2.2. Comportement mécanique en compression.....	161
III.2.2.1. Méthodologie .....	161
III.2.2.2. Résultats sur matériau sain.....	162
III.2.2.3. Résultats sur matériau en cours de dégradation .....	164
III.2.2.4. Analyse des essais et lien avec l'avancement de la réaction.....	166
III.2.2.4.1. Evolution du rapport moyen dans la zone dégradée .....	167
III.2.2.4.2. Loi d'évolution du module dans la zone dégradée .....	168
III.2.2.5. Simulation du comportement en compression des essais en cours de dégradation .....	170
III.2.2.5.1. Identification du comportement en compression des zones dégradées et en cours de dégradation .....	170
III.2.2.5.2. Analyse du comportement des éprouvettes dégradées lors de l'essai de compression	174
III.3. Evolution du comportement mécanique des bétons bas-pH.....	179

---

Chapitre III : Comportement mécanique des liants bas-pH sous dégradation chimique

---

<i>III.3.1. Méthodologie des essais mécaniques</i> .....	179
<i>III.3.1.1. Essai de compression</i> .....	179
<i>III.3.1.2. Résistance en traction directe</i> .....	181
<i>III.3.1.3. Essai de déformations différées</i> .....	181
<i>III.3.2. Evolution des propriétés mécaniques instantanées</i> .....	184
<i>III.3.2.1. Evolution de Rc</i> .....	184
<i>III.3.2.2. Evolution de la résistance en traction directe et en flexion 3 points</i> .....	188
<i>III.3.3. Evolution du comportement différé des bétons bas-pH</i> .....	189
Conclusion.....	192

## Introduction

Dans le chapitre II nous avons présenté la caractérisation de l'évolution chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique. Cependant, dans le cadre du projet Cigéo, cette dégradation chimique sera couplée à une mise en charge causée par la convergence du milieu géologique sur les ouvrages. Ainsi, il apparaît nécessaire de déterminer l'impact de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques des bétons. Etant donné que la cinétique de lixiviation à l'eau est très faible, il est nécessaire, pour observer des modifications du comportement mécanique, d'accélérer les phénomènes de dégradation chimique. Pour cela, nous réaliserons une lixiviation au nitrate d'ammonium comme abordé dans le chapitre II.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser expérimentalement l'évolution du comportement mécanique des matériaux bas-pH au cours de la décalcification. En effet, comme on a pu le voir lors du chapitre II, l'évolution chimique se distingue de celle des liants « classiques » par l'absence de portlandite et est donc contrôlée par les C-S-H. Une nouvelle étude expérimentale est donc nécessaire pour développer des lois d'évolutions capables de prédire les modifications du comportement mécanique.

Pour les deux premières parties de ce chapitre nous resterons à l'échelle de la pâte afin de pouvoir identifier les lois d'évolutions relatives au comportement chimique du liant hydraté. La première partie de ce chapitre consistera à définir une loi d'évolution de la porosité des liants à fort taux de substitution du clinker au cours de la dégradation chimique. Pour cela, des essais de porosité à l'eau et de porosité accessible au mercure seront effectués à différentes échéances.

Dans la seconde partie, nous identifierons les modifications du comportement mécanique en compression de pâtes de liant bas-pH soumises à une dégradation chimique. Pour cela, des essais de compression en déplacement ont été réalisés. A partir de ces essais, nous proposerons des lois d'évolution du comportement mécanique en compression des liants bas-pH. De même, nous comparerons nos résultats avec ceux issus de la littérature afin de caractériser la résistance des liants bas-pH à la dégradation chimique.

Dans la dernière partie, nous caractériserons expérimentalement l'impact de la dégradation chimique sur le comportement mécanique de bétons bas-pH. Nous réaliserons des essais de compression et de traction directe en déplacement pour caractériser les modifications du comportement mécanique. Un essai de fluage en immersion sera aussi effectué dans le but d'observer l'évolution du comportement différé des bétons bas-pH sous dégradation chimique.

### **III.1. Matériaux & conditions d'exposition**

La campagne expérimentale est réalisée sur les formulations présentées dans le chapitre II, à savoir,  $T_L$  et  $T_{CV}$ . Cette campagne est effectuée à la fois sur pâte de ciment et aussi sur béton.

#### *III.1.1. Formulation et confection des éprouvettes*

##### **III.1.1.1. Pâte de ciment**

Des pâtes de ciment issues des formulations  $T_{CV}$  et  $T_L$  ont été confectionnées. Leur confection suit la même méthodologie que celle exposée dans le chapitre II et dont le détail peut être retrouvé dans la partie II.1.1.

Les échantillons sont moulés dans des tubes en polypropylène hermétiquement fermé de 3,3 cm de diamètre et 7 cm de hauteur. Ils sont ensuite démoulés après 24h et sont rectifiés au bout de 21 jours pour obtenir des surfaces planes aux extrémités ainsi qu'un élancement de 2 (Figure III-1a).

##### **III.1.1.2. Béton**

Deux formulations de béton issues des travaux [Leung Pah Hang, 2015] ont été utilisées dans notre étude. Les caractéristiques de ces deux formulations sont développées ci-après.

Les deux liants utilisés sont identiques à ceux des pâtes de ciment ( $T_L$  et  $T_{CV}$ ) dont les spécificités ont été détaillées dans le chapitre II (II.1.1).

Pour mettre au point les deux formules de référence pour les bétons bas-pH, [Leung Pah Hang, 2015] s'est conformé au cahier des charges de l'ANDRA (I.1.2.1). La composition de chacune de ces formulations est présentée dans le Tableau III-1

Tableau III-1 Composition des bétons bas-pH pour 1 m<sup>3</sup> de béton avec les masses des constituants en kg

	TCV	TL
<b>Liant</b>	375	380
<i>Ciment</i>	140,6	76,0
<i>Fumée de silice</i>	121,9	123,5
<i>Cendres volantes</i>	112,5	-
<i>Laitier de hauts fourneaux</i>	-	180,5
<b>Sable 0/4 mm</b>	845	855
<b>Gravillons 4/12 mm</b>	938	949
<b>Eeff/L</b>	0,4	0,4
<b>Eau efficace</b>	150	152
<b>Superplastifiant (%)</b>	1,5	1,5

Pour les deux formulations les granulats utilisés sont des granulats de la carrière du Boulonnais. Deux types de granulats sont utilisés : un sable 0/4 mm et un gravillon 4/12 mm lavés et concassés dont les principales propriétés physico-chimiques sont explicitées dans le Tableau III-2 et dont les fiches techniques sont données en ANNEXE C : Fiches techniques des constituants des bétons..

Tableau III-2 Caractéristiques principales des granulats

Propriétés	Sable 0/4 mm	Gravillon 4/12 mm
Nature	Calcaire viséen dur compact	
Etat	Lavé & Concassé	
Proportion de fines (%)	7	-
Absorption de l'eau (%)	0,5	0,6
Masse volumique réelle (t/m <sup>3</sup> )	2,65	2,69

Ce choix de granulats s'explique pour les nombreux avantages qu'ils présentent. Leur nature calcaire permet une meilleure affinité chimique avec la pâte de ciment, leur module de compressibilité est aussi plus proche de celui de la pâte comparée au module de granulats siliceux. Enfin, ils limitent le risque d'alcali-réaction, tout comme le fait que les bétons bas-pH possèdent une faible teneur en alcalin. Le fait que les granulats soient lavés permet une meilleure adhérence entre les granulats et le liant lors du malaxage avant l'introduction d'eau.

Le superplastifiant est utilisé pour son effet réducteur d'eau mais aussi pour son action dispersante qui va permettre une meilleure hydratation et donc conduire à de meilleures performances mécaniques. Pour choisir le superplastifiant [Garcia et Verdier, 2009] se sont reposés sur 2 critères. Le superplastifiant doit garantir une durée pratique d'utilisation, ou DPU, de 2 heures mais il ne doit pas entraîner une quantité d'air occlus à l'état frais au-delà de 3%.

### Chapitre III : Comportement mécanique des liants bas-pH sous dégradation chimique

Dans les spécifications requises pour ces matériaux il existe une limitation de la présence de matières organiques. Ainsi, la quantité d'adjuvant est limitée à 1,5 % massique.

Le superplastifiant choisi est le Chryso Fluid Optima 175 au regard des critères énoncés précédemment mais aussi de sa bonne compatibilité avec la fumée de silice. Ces caractéristiques sont présentées dans le Tableau III-3. La fiche technique est donnée dans l'ANNEXE C : Fiches techniques des constituants des bétons.

Tableau III-3 Caractéristiques du superplastifiant

Propriétés	Chryso Fluid Optima 175
Nature	Liquide
Densité	1,055 ± 0,010
pH	6 ± 1
Extrait sec (%)	30,5 ± 1,5

Plusieurs types d'échantillons sont confectionnés chacun étant destiné à un type d'essai. Tous les échantillons pour une même formulation sont issus de la même gâchée afin d'éviter toute variation due aux manipulations. Le protocole retenu est celui défini par [Leung Pah Hang, 2015]. Les granulats sont rentrés au moins 24 heures à l'avance et conservés dans une salle à 20°C ± 1°C. Les granulats ne doivent pas être saturés en eau de manière à éviter un excès d'eau non contrôlé et à optimiser le rôle de l'eau de gâchage. Cela permettra d'éviter les floculats et assurer une bonne maniabilité du mélange à l'état initial. Le protocole de malaxage est ensuite défini comme suit :

- Humidification préalable du malaxeur.
- De manière à limiter la perte de fines en début de malaxage les matériaux sont introduits dans un ordre précis : la totalité des gravillons, la moitié de la quantité du sable, la totalité du liant cobroyé et enfin le reste de quantité de sable.
- Malaxage anhydre durant 1 minute et 30 secondes.
- Ajout de la moitié d'eau de gâchage et malaxage pendant 1 minute afin de saturer les granulats et d'éviter l'absorption du superplastifiant par le granulat.
- Ajout du reste d'eau de gâchage mélangé avec la totalité du superplastifiant et malaxage pendant 5 minutes.

La durée totale de malaxage correspond à 7 minutes et 30 secondes pour assurer la bonne fluidification du béton. En sortie de malaxeur l'affaissement au cône d'Abrams est réalisé ainsi qu'une mesure de la teneur en air occlus.

Suite aux vérifications de l'état frais, les bétons sont disposés dans des moules des géométries différentes :

- Les éprouvettes de résistance en compression sont moulées dans des moules cartons 11x22 cm (Figure III-1b)
- Les éprouvettes de fluage sont moulées dans des moules cylindriques plastiques de dimension 11,8x23,6 cm avec une réservation au centre pour la mise en place du capteur LVDT (Figure III-1c)
- Les éprouvettes de traction directe sont moulées dans des moules prismatiques de dimension 10x10x50 cm<sup>3</sup> (Figure III-2)

A 21 jours, les éprouvettes cylindriques sont rectifiées à l'aide d'une rectifieuse automatique et les éprouvettes de traction directe sont sciées de manière à obtenir des éprouvettes de 10x10x20 cm<sup>3</sup>. Les éprouvettes prismatiques destinées à la traction directe subissent 2 sciages de manière à créer deux encoches en demi-lune de 2 cm de rayon en vis-à-vis au milieu de la longueur de l'échantillon (Figure III-2).

### *III.1.2. Conditionnement des éprouvettes*

#### III.1.2.1. Conservation des échantillons

La conservation des échantillons est la même pour les pâtes de ciment que pour les bétons. Celle-ci correspond à celle explicitée dans le chapitre II (II.1.2.1) à savoir : 28 jours de conservation en cure humide dans une salle à 20°C et 95% HR puis 4 mois en cure endogène à 40°C dans le but d'accélérer les phénomènes d'hydratation et d'obtenir un matériau avec des caractéristiques équivalentes à 6 mois de cure à 20°C [El Bitouri, 2015].

#### III.1.2.2. Dégradation des échantillons

Tout comme les échantillons utilisés pour la caractérisation de l'évolution chimique, les éprouvettes cylindriques de caractérisation mécanique en dégradation sont recouvertes par de la résine Synolite 0257 à l'aide du même protocole que celui énoncé dans le chapitre II pour les essais de porosité.

Pour les essais mécaniques, afin d'éviter que la dégradation chimique entraîne une modification des zones d'appui de la presse sur les échantillons, toutes les éprouvettes (pâte et béton) sont en partie protégées par la résine Synolite 0257. Ainsi, pour les éprouvettes cylindriques, la dégradation est concentrée sur le 1/3 central de l'éprouvette (Figure III-1). Pour les éprouvettes



prismatiques, la dégradation est concentrée sur les encoches réalisées (Figure III-2). La surface bleue représente la surface protégée par la résine et la surface grise représente la surface exposée à la dégradation

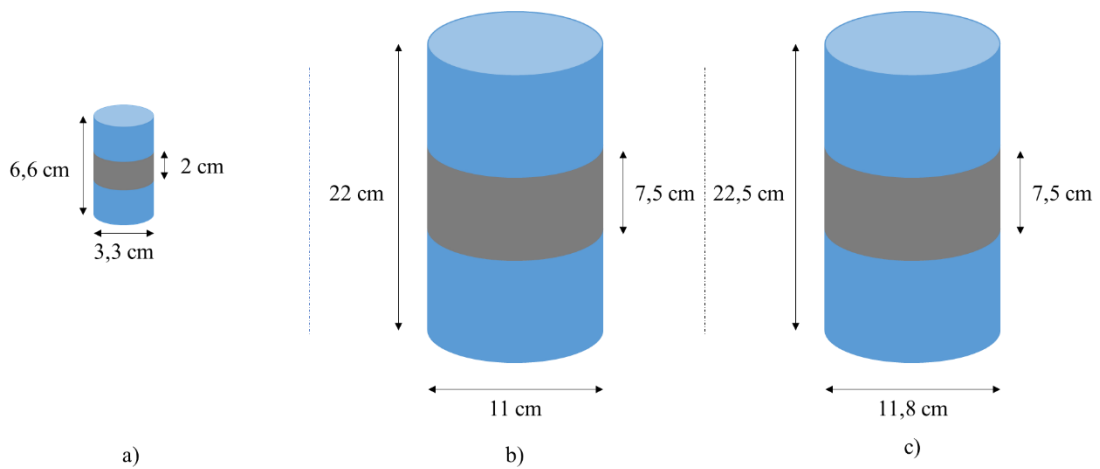


Figure III-1 Préparation des éprouvettes cylindriques avant dégradation (a) pâte de ciment (b) béton (c) béton fluage

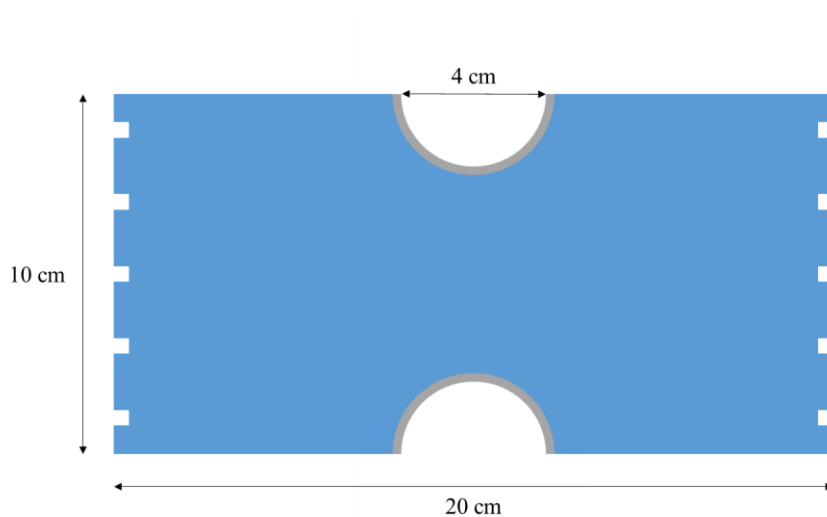


Figure III-2 Préparation des éprouvettes prismatiques avant dégradation

Les échantillons ainsi préparés sont donc immergés, après la cure, dans une solution de nitrate d'ammonium ayant les mêmes caractéristiques que présentées dans le chapitre II (II.1.2.2).

## III.2. Evolution des propriétés physiques et mécaniques des pâtes de ciment bas-pH en cours de dégradation

### III.2.1. Evolution de la porosité

#### III.2.1.1. Méthodologie

Lors du chapitre II, nous avons observé que la dégradation chimique se fait par fronts de dissolution/précipitation. La microstructure du matériau, donc sa porosité, est différente selon son état de dégradation. Expérimentalement, il est complexe de caractériser la porosité de manière locale. Nous avons réalisé des essais nous permettant de déterminer la porosité globale du matériau. A partir de ces essais, par analyse inverse, nous avons défini des lois d'évolution pour définir la porosité locale du matériau.

Comme pour chaque échéance nous avons un front de dégradation, donc, le matériau est hétérogène (coexistence de matériau sain et dégradé), il est très complexe de caractériser la porosité de manière locale. Ainsi, nous avons réalisé des essais sur des tranches de matériau englobant tout le rayon. A partir de ces résultats globaux, nous avons défini des lois d'évolution qui par analyse inverse nous ont permis de remonter à la propriété locale du matériau.

#### III.2.1.1.1. Porosité à l'eau

La porosité à l'eau est déterminée à l'aide de la procédure de la recommandation [AFPC-AFREM, 1997] en adoptant quelques modifications sur la taille de l'échantillon. Les échantillons utilisés correspondent à la partie non utilisée pour les analyses MEB/EDS (Figure III-3).

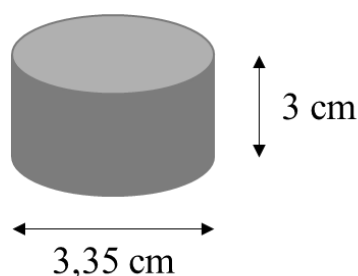


Figure III-3 Schéma de principe des échantillons pour les essais de porosité à l'eau

Les échantillons sont placés sous vide dans un dessiccateur durant 4 heures avant d'être saturés en eau sous vide et ceux pendant au moins 24 heures. A la sortie de la mise sous vide plusieurs pesées sont effectuées : une pesée hydrostatique, une pesée à l'air avant de placer les

échantillons dans une étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse. Celle-ci est atteinte quand la masse ne diffère pas de plus de 0,05% pour deux pesées successives espacées de 24h. A l'aide des différents résultats de pesée, on peut définir la porosité accessible à l'eau (Eq. III-1) :

$$\emptyset = \frac{V_{vide}}{V_{app}} = \frac{m_{sat}^{air} - m_s}{m_{sat}^{air} - m_{sat}^{hyd}} \quad (III-1)$$

Avec :

- $\emptyset$  la porosité accessible à l'eau en %
- $m_s$  la masse sèche de l'échantillon en g
- $m_{sat}^{air}$  la masse saturée par pesée à l'air en g
- $m_{sat}^{hyd}$  la masse saturée mesurée par pesée hydrostatique en g

#### III.2.1.1.2. Porosité accessible au mercure

L'évolution de la distribution de la taille des pores en fonction de l'état d'avancement de la dégradation est mesurée à l'aide de l'essai de porosimétrie au mercure. L'essai consiste à l'introduction de mercure par application d'une pression croissante, dans un matériau totalement sec. La mesure du volume de mercure injecté correspond au volume des vides. L'appareil utilisé est un AutoPore IV 9500 avec une pression de mercure injecté allant de 0.001 à 430 MPa qui permet d'investiguer des pores de dimension de 400  $\mu\text{m}$  jusqu'à des pores de 3 nm. La pression appliquée est reliée à la taille des pores par la relation de Washburn-Laplace (Eq. III-2) :

$$P = \frac{4\gamma \cos \theta}{d} \quad (III-2)$$

Avec :

- $P$  la pression d'intrusion de mercure (Pa)
- $\gamma$  la tension de surface du mercure (N/m)
- $\theta$  est l'angle de contact entre le solide et le mercure ( $^\circ$ )
- $d$  est le diamètre du pore (m).

Les échantillons sont découpés en disque d'épaisseur 5 mm et séchés à 60°C pendant 24h. La Figure III-4 présente l'échantillon placé dans le pénétromètre (en rouge). Il s'agit d'une tranche qui permet de mesurer la distribution des pores et la porosité du matériau selon le rayon de manière globale.

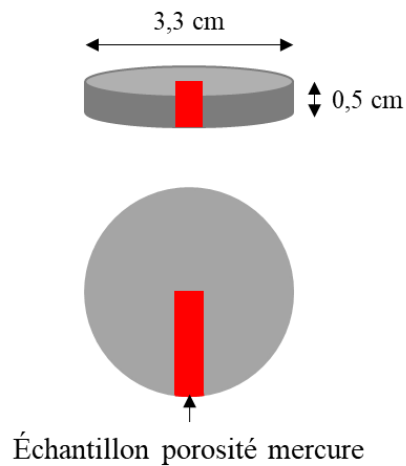


Figure III-4 Schéma de principe des échantillons pour les essais de porosimétrie mercure

### III.2.1.2. Evolution de la porosité accessible à l'eau

#### III.2.1.2.1. Observations expérimentales

Les résultats des essais de porosité à l'eau sont présentés dans le Tableau III-4. Les résultats sont une moyenne de 3 essais excepté pour l'échéance à 15 jours où le résultat correspond à un seul échantillon.

Tableau III-4 Evolution de la porosité accessible à l'eau des pâtes de ciment hydratés au cours de la dégradation

	Sain	15 jours	45 jours	90 jours	120 jours
$T_L$	$50,4 \pm 1,5$	50,7	$55,5 \pm 0,5$	$58,5 \pm 0,4$	$60,3 \pm 0,3$
$T_{CV}$	$49,2 \pm 0,7$	51,1	$56,5 \pm 0,2$	$59,9 \pm 0,3$	$61,0 \pm 0,4$

L'évolution de la porosité est identique pour les deux formulations, celle-ci évolue d'environ 50 % pour le matériau sain à 60 % pour le matériau dégradé soit une augmentation d'environ 20 %.

La Figure III-5 compare l'évolution de la porosité des liants bas-pH avec celle obtenue par [Carde et al, 1997] sur des pâtes de ciment CEM I. Pour cela, le gain de porosité au cours du temps est tracé en fonction du rapport entre la section dégradée et la section totale de l'échantillon.

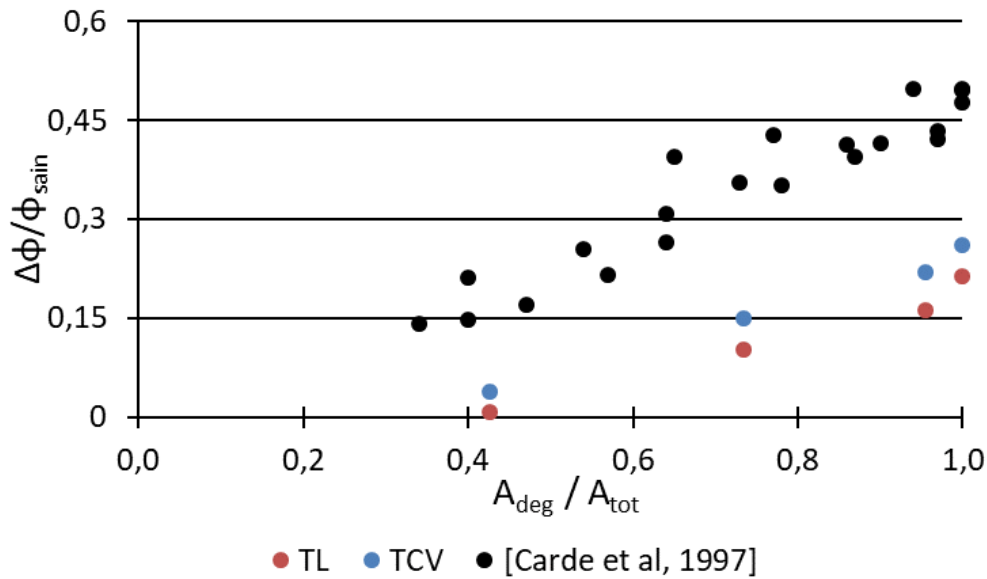


Figure III-5 Evolution de la porosité accessible à l'eau en fonction de la section dégradée

Comme pour les liants classiques type ciment Portland, la porosité des liants bas-pH sous dégradation chimique évolue de manière linéaire en fonction de l'évolution de la section dégradée. Cependant, la variation de porosité est moins importante pour les liants substitués comparé aux liants classiques, dans un état de dégradation comparable.

Dans son étude [Carde et al, 1997] émet l'hypothèse que le gain de porosité est principalement dû à la dissolution de la portlandite car le gain de porosité pour un matériau totalement lixivié correspond au pourcentage de Portlandite dans la pâte CEM I étudiée. La diminution des rapports C/S des C-S-H aurait un effet peu significatif sur l'évolution de la porosité. Cependant, dans le cas des liants bas-pH, il existe un gain de porosité certes plus faible que celui observé dans le cas de pâte CEM I mais il reste significatif, de l'ordre des 10 % (soit 1/5 de la porosité à l'état sain). La Portlandite est une phase absente des liants bas-pH et le gain de porosité ne peut être attribuable qu'aux autres hydrates présents, dont majoritairement les C-S-H.

#### III.2.1.2.2. Loi d'évolution de la porosité en fonction de la dégradation

Les essais expérimentaux nous donnent accès à une porosité moyenne de l'échantillon. Pour pouvoir déterminer l'évolution de la porosité locale en fonction de l'état de dégradation on réalise une analyse inverse pour déterminer une loi d'évolution.

Comme l'ont montré les analyses de rapports C/S (II.3), la présence d'un front de dégradation dans l'éprouvette ne permet pas d'accéder ni aux propriétés physiques de la zone totalement

dégradée (où seul le gel de silice subsiste) ni aux propriétés de zones intermédiaires (pour des rapports C/S en cours de dégradation). En effet, les essais expérimentaux ne nous donnent accès qu'à une propriété moyenne sur tout l'échantillon.

L'analyse de l'effet de la dégradation chimique sur la porosité se fait donc par homogénéisation sur des résultats macroscopiques, en utilisant une loi d'évolution de la porosité dans la zone dégradée. La dégradation dans les matériaux bas-pH conduisant à une décalcification progressive des C-S-H, la porosité va évoluer en fonction des rapports C/S des C-S-H de la zone considérée.

Premièrement, nous avons simulé l'évolution de la porosité à l'aide de la quantité d'hydrates et de leurs caractéristiques en fonction de l'état de dégradation. Pour cela, nous avons utilisé les résultats de [Roosz et al, 2018] afin de définir l'évolution du volume molaire des C-S-H en fonction de leur rapport C/S (Tableau III-5). On suppose que cette évolution est linéaire ce qui nous permet de déterminer le volume molaire pour un C-S-H de rapport C/S nul.

Tableau III-5 Evolution du volume molaire des C-S-H en fonction du rapport C/S [Roosz et al, 2018]

C/S	$V_m$ (m <sup>3</sup> /mol)
0	2,90E-05
0,6	5,24E-05
1	6,04E-05
1,2	6,18E-05
1,6	6,82E-05

A partir de ces caractéristiques et du modèle on peut calculer l'évolution de la porosité en fonction de l'évolution du rapport C/S moyen de la pâte (Figure III-6).

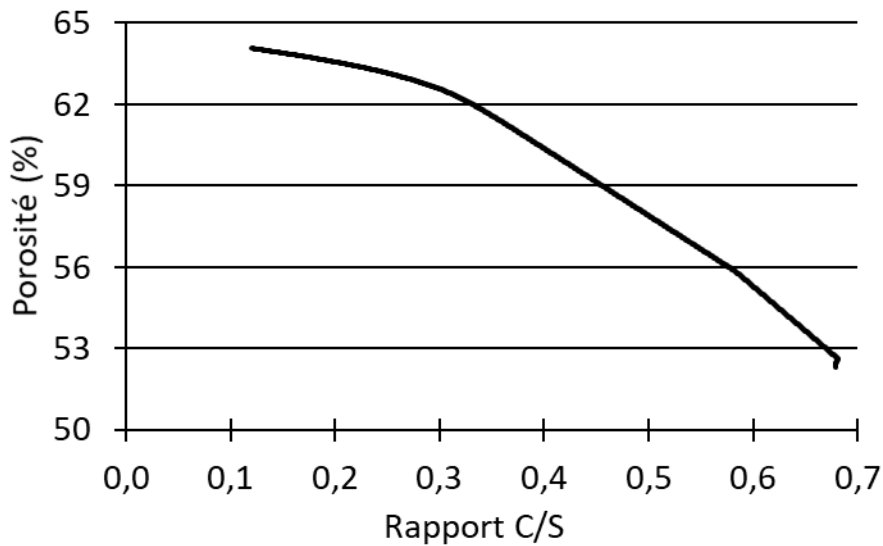


Figure III-6 Evolution de la porosité en fonction de l'évolution du rapport C/S moyen de la pâte

A partir des résultats de la modélisation, on décide de simplifier l'évolution de la porosité, entre le rapport C/S de la pâte saine et le rapport C/S de 0,1 (valeur limite observée sur nos analyses MEB/EDS), en une évolution linéaire. On considère la porosité associée à un rapport C/S de 0,1 comme la porosité maximale de décalcification. En effet, en dessous du rapport C/S 0,1 on observe que la cinétique de décalcification est extrêmement lente et que la microstructure du matériau n'évolue que très peu.

Ainsi, à partir des observations expérimentales du chapitre II, on peut tracer des profils de C/S idéalisés pour chaque échéance. Pour les deux formulations, les profils pour chaque échéance de dégradation sont présentés sur la Figure III-7. A noter que l'échéance à 120 jours est issue d'une gâchée différente que celle pour les autres résultats.

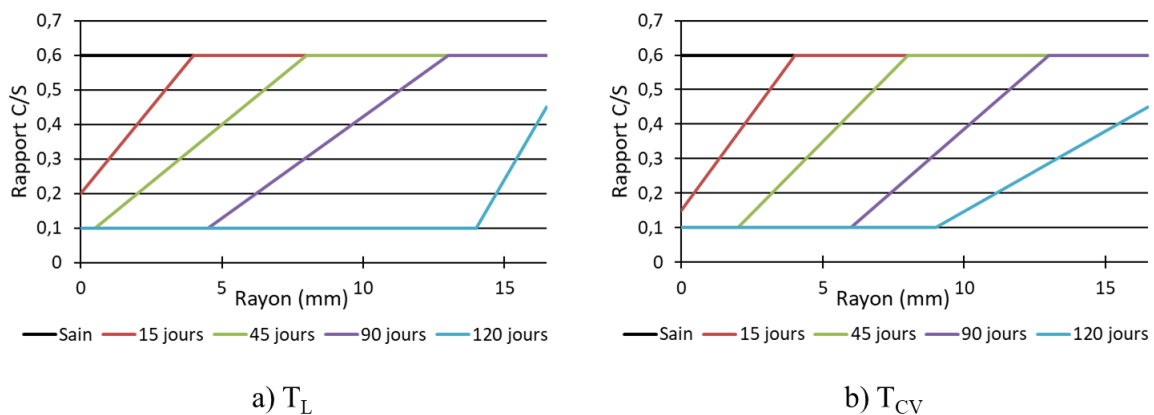


Figure III-7 Evolution idéalisée des rapports C/S selon le rayon

L'évolution de la porosité, le long du rayon est donc définie de la même manière que les rapport C/S (Figure III-8).

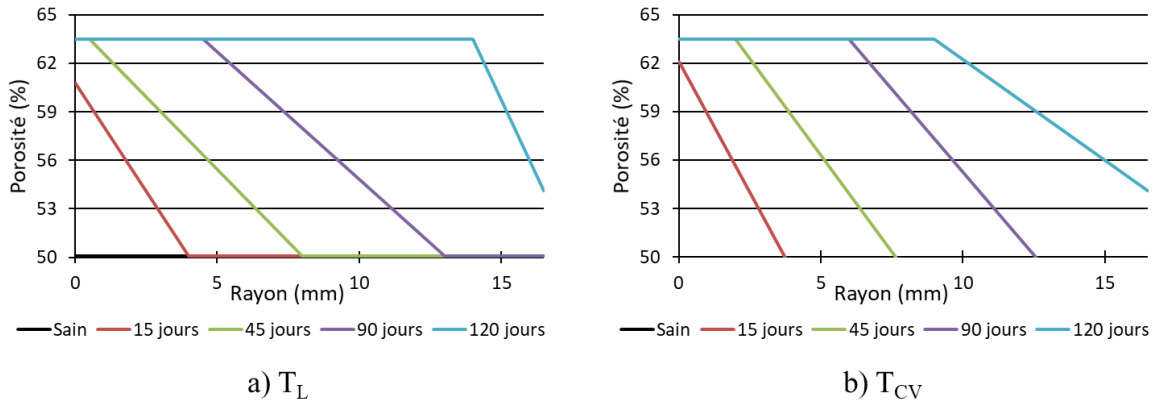


Figure III-8 Evolution de la porosité le long du rayon au cours de la dégradation chimique

A partir de cette évolution de porosité, on peut calculer la porosité moyenne du matériau comparable sur une fine tranche d'éprouvette (Figure III-4) à l'aide de l'équation (III-3).

$$\phi = \frac{R_s^2 \phi_s + (R^2 - R_d^2) \phi_d + \frac{2a}{3} (R_d^3 - R_s^3) + b(R_d^2 - R_s^2)}{R^2}$$

$$\text{avec } \begin{cases} a = \frac{\phi_s - \phi_d}{R_s - R_d} \\ b = \phi_s - (\phi_s - \phi_d) \frac{R_s}{R_s - R_d} \end{cases} \quad (\text{III-3})$$

Avec :

- $\phi_{moyen}$  la porosité moyenne du matériau dans le rayon
- $\phi_d$  la porosité du matériau totalement dégradé fixée à 63,5 % à partir des résultats de calculs stœchiométriques du modèle d'évolution chimique
- $\phi_s$  la porosité du matériau sain
- $R_d$  la longueur du matériau totalement dégradé
- $R_s$  la longueur du matériau totalement sain
- $R$  le rayon de l'échantillon

On peut alors comparer les résultats expérimentaux de porosité moyenne mesurée à l'eau avec les valeurs obtenues par le calcul. On constate que la prise en compte de l'évolution de la porosité en fonction du rapport C/S, prédite par le modèle physico-chimique et considérée comme linéaire, nous permet de reproduire macroscopiquement les mesures expérimentales.



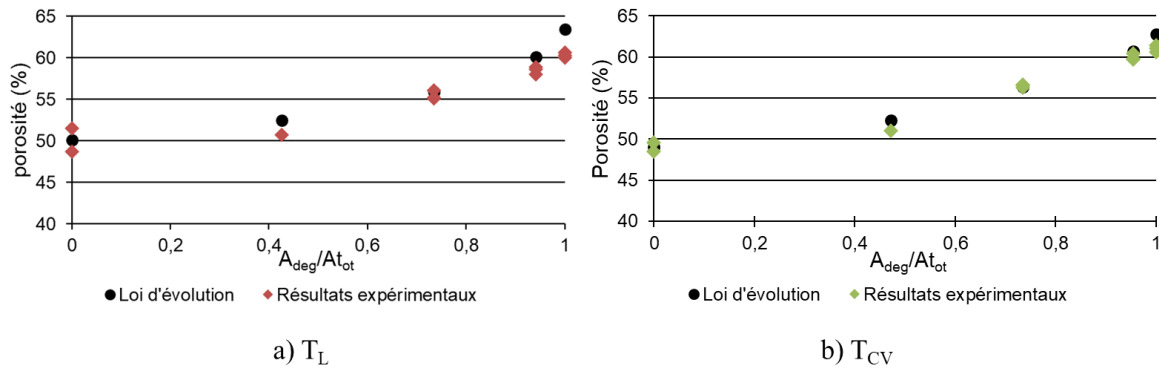


Figure III-9 Comparaison porosité moyenne calculée avec la porosité moyenne expérimentale

### III.2.1.3. Evolution de la porosité accessible au mercure

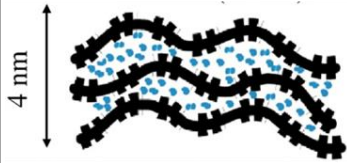
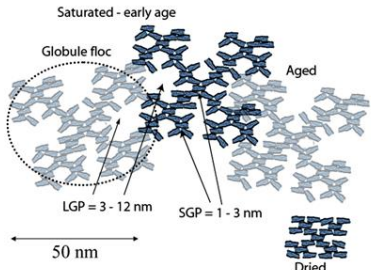
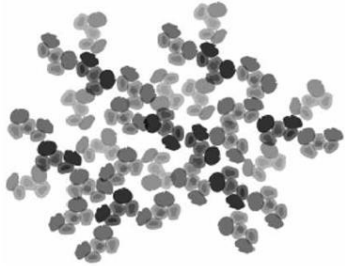
Les résultats expérimentaux de la porosimétrie mercure aux différentes échéances d'investigations sont donnés dans le Tableau III-6. A cause d'un problème expérimental, les résultats de l'échéance à 90 jours sont retirés.

Tableau III-6 Evolution de la porosité accessible au mercure (en %)

	Sain	15 jours	45 jours	120 jours
T <sub>L</sub>	34,9 ± 1,0	40,3 ± 2,2	44,7 ± 6,2	57,5 ± 1,2
T <sub>CV</sub>	33,9 ± 0,1	38,1 ± 1,7	46,1 ± 2,8	57,6 ± 1,5

Les résultats issus de l'essai de porosimétrie par intrusion de mercure présentent des valeurs plus faibles que les résultats de porosité à l'eau. Cette différence s'explique, en partie, par la taille de pores accessibles au mercure lors de l'essai. En effet, comme expliqué dans la partie III.2.1.1.2 la plus haute pression pouvant être appliquée est de 430 MPa ce qui permet d'accéder à des pores de diamètre minimum de 3 nm. La plus petite porosité accessible par intrusion de mercure correspond donc à la porosité des floccs de globule de C-S-H type LGP mais la porosité SGP et la porosité des globules restent inaccessibles [Jennings, 2008] (Tableau III-7). Les écarts de valeurs entre les deux types d'essais peuvent être majoritairement imputés à l'inaccessibilité des pores les plus fins des C-S-H lors des essais de porosimétrie mercure.

Tableau III-7 Taille des pores de C-S-H à différentes échelles [Jennings, 2008]

Désignation	Représentation schématique	Taille de pores
Globule		$\leq 1 \text{ nm}$
Floc de globule		$3 \text{ nm} \leq \text{LGP} \leq 12 \text{ nm}$ $1 \text{ nm} \leq \text{IGP} \leq 3 \text{ nm}$
Gel de C-S-H		De quelques nm à quelques centaines de nm

La Figure III-10 présente l'évolution de la différence entre la mesure à l'eau et la mesure au mercure au cours de la dégradation

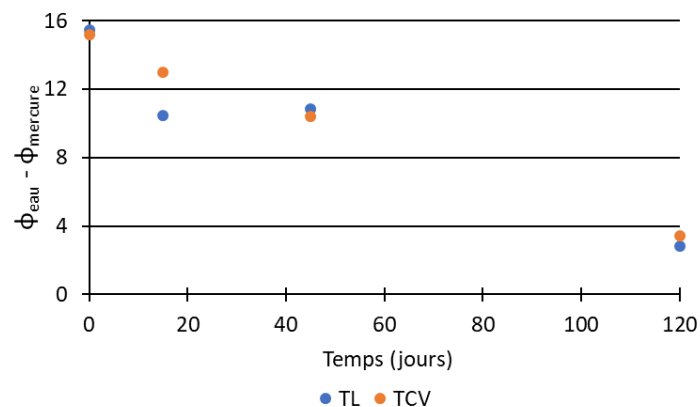


Figure III-10 Evolution de l'écart entre porosité à l'eau et porosité au mercure

On constate que cet écart diminue au cours de la dégradation. Cette diminution s'explique par le fait qu'avec la dégradation chimique, on décale les tailles des pores vers des valeurs plus hautes. Ainsi, le mercure a accès à des pores qui lui étaient inaccessibles avant la dégradation.

Cette constatation se retrouve si l'on analyse à présent l'évolution de la distribution de la taille des pores dans le matériau (Figure III-11 pour  $T_L$  et Figure III-12 pour  $T_{CV}$ ).

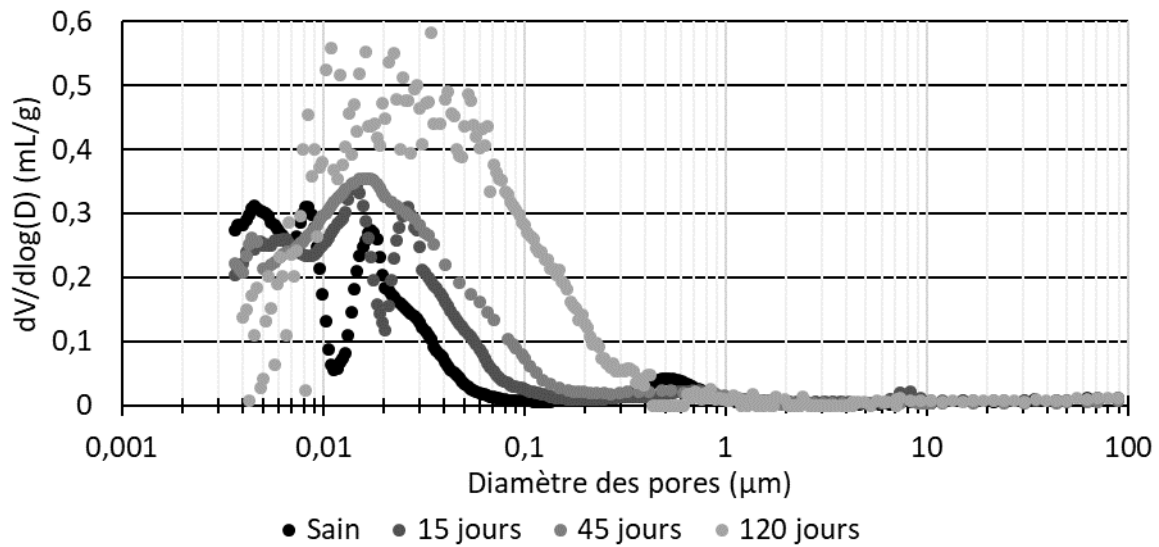


Figure III-11 Evolution de la distribution des pores au cours de la dégradation ( $T_L$ )

Dans le cas de la formulation  $T_L$ , le matériau sain fait apparaître plusieurs modes poreux. Un premier mode autour de 0,5  $\mu\text{m}$ , un second mode centré sur 0,02  $\mu\text{m}$  et qui s'étend de 0,01 à 0,05  $\mu\text{m}$ . Ce second mode peut correspondre aux vides entre les amas qui est une caractéristique intrinsèque au matériau et donc indépendant du rapport E/C [Baroghel Bouny, 1994]. Un troisième mode autour de 0,008  $\mu\text{m}$  et un quatrième autour de 0,003  $\mu\text{m}$  peuvent être identifiés. Ces derniers modes représentent la porosité des hydrates, en particulier les C-S-H. Au cours de la dégradation, on observe un agrandissement de la taille des pores causé par la décalcification des phases solides. De la même manière, on remarque une disparition des modes poreux de plus petites tailles due à la dégradation des C-S-H qui développent une porosité plus grande. Les mêmes conclusions peuvent être tirées de l'analyse de la distribution porale de la formulation  $T_{CV}$  présentée sur la Figure III-12.

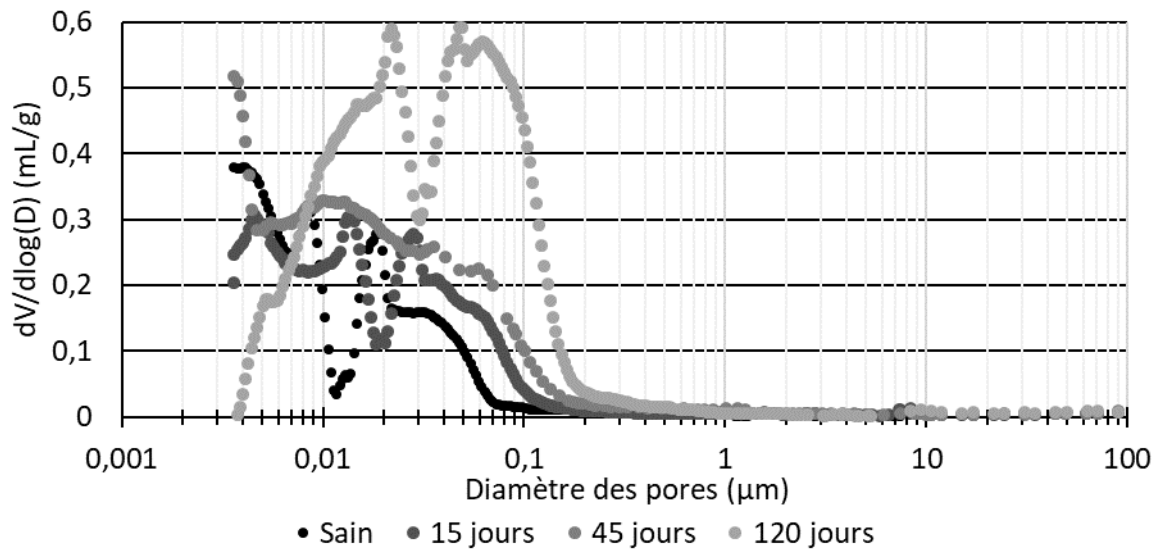


Figure III-12 Evolution de la distribution des pores au cours de la dégradation (Tcv)

### III.2.2. Comportement mécanique en compression

Cette partie a pour objectif de caractériser l'impact de la dégradation sur les pâtes de ciment bas-pH. Pour cela, des essais de compression en déplacement sont effectués de manière à observer le comportement complet du matériau : domaine élastique et domaine plastique.

#### III.2.2.1. Méthodologie

Les essais ont été menés sur matériau sain et matériau dégradé à plusieurs échéances afin de suivre l'évolution du comportement mécanique (Figure III-13) au cours du temps. Ainsi, les échéances de caractérisation du matériau sain sont à 28 jours (sortie de cure humide) à 4 mois (sortie de cure endogène et avant la mise lixiviation) et à 4 mois plus 90 jours qui correspondent à la sortie de dégradation des éprouvettes en lixiviation. Les échéances de caractérisation du matériau dégradé sont à 15 jours, 45 jours et 90 jours après immersion dans la solution de nitrate d'ammonium. A chaque échéance plusieurs essais sont effectués pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

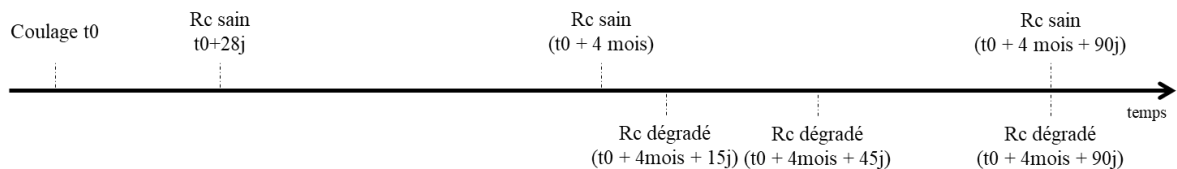


Figure III-13 Planning d'essai de résistance en compression des pâtes de ciment

Les essais sont réalisés à l'aide d'une presse 100 kN pilotée en déplacement vérin à la vitesse de 1  $\mu\text{m/s}$ . Le pilotage de l'essai se fait en déplacement dans le but d'essayer de caractériser la totalité du comportement mécanique en compression (c'est-à-dire comprenant la partie post-pic). Durant l'essai les déformations du matériau sont enregistrées à l'aide de capteurs LVDT. Pour ce faire, deux plateaux sont fixés sur l'éprouvette à l'aide de vis et les capteurs LVDT sont fixés entre ces deux plateaux. Le positionnement des plateaux a été choisi de façon à ce que, lors des essais dégradés, les vis viennent s'appuyer sur les parties ayant été protégées par la résine. Celle-ci est retirée avant l'essai afin d'éviter toute perturbation dans le contact vis/échantillon ainsi que le contact vérin/échantillon. Enfin, pour assurer le contact parfait entre les surfaces extrêmes de l'échantillon et le vérin un dispositif rotulé a été fixé au vérin. La Figure III-14 présente le dispositif utilisé pour réaliser ces essais.

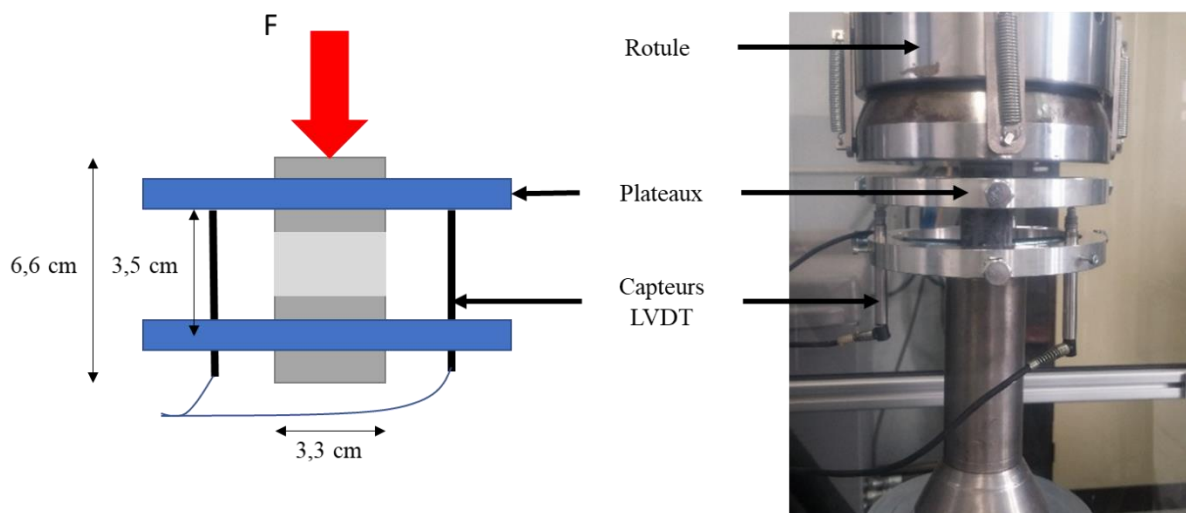


Figure III-14 Schéma de principe et photo de l'essai de résistance en compression sur pâte de ciment

#### III.2.2.2. Résultats sur matériau sain

Les résultats des essais de compression du matériau sain sont donnés pour  $T_L$  et  $T_{cv}$ , respectivement, dans la Figure III-16 et Figure III-17. La contrainte est exprimée en fonction du déplacement moyen mesuré par les capteurs LVDT sur la base de mesure de 3,5 cm. Contrairement aux échantillons dégradés, les échantillons sains sont placés en cure endogène à 20 °C après la cure initiale de 3 mois en température (Figure III-15). Dans le but de rendre les graphes plus simples à lire, un seul essai par échéance est présenté. Le reste des essais est donné dans l'ANNEXE E : Résultats de toutes les échéances d'essais mécaniques sur pâte



Pour les deux formulations, le mode de rupture des échantillons rend l'analyse du comportement post-pic très difficile. En comparant les résultats à 28 jours et à la fin de la cure en température on observe une augmentation des performances mécanique du matériau sain (+36 % pour  $T_L$  et +42 % pour  $T_{CV}$ ). Ces évolutions sont plus importantes que celles observées par [Leung Pah Hang et al, 2019] sur béton pour une conservation durant 6 mois à 20°C (+24,2 % pour  $T_L$  et +31,2 % pour  $T_{CV}$ ), mais elles restent comparables. Cependant, pour les résultats sains, entre 4 mois et 4 mois + 90 jours, le comportement mécanique du matériau est très semblable, cela traduit que le matériau est stabilisé en sortie de cure. Ceci nous permet de nous assurer que les évolutions qui seront observées sur le matériau soumis à la dégradation après la cure de 4 mois (28 jours à 20°C puis 3 mois à 40°C) pourront être imputables à l'effet de la dégradation.

### III.2.2.3. Résultats sur matériau en cours de dégradation

Les résultats de l'évolution du comportement mécanique des matériaux bas-pH sous dégradation sont présentés sur la Figure III-18 pour  $T_L$  et sur la Figure III-19 pour  $T_{CV}$ . Comme pour la partie précédente l'évolution de la contrainte est tracée en fonction de la moyenne du déplacement de l'échantillon mesuré par les capteurs LVDT sur la base de mesure de 3,5 cm.

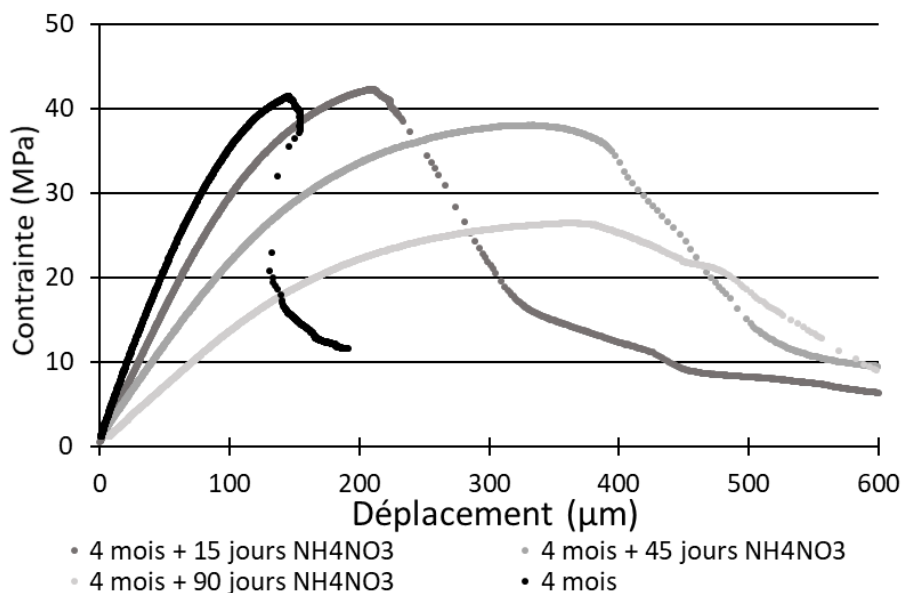


Figure III-18 Evolution du comportement mécanique des pâtes  $T_L$  au cours du temps

Dans le cas de la formulation  $T_L$ , après 15 jours d'immersion dans le nitrate d'ammonium, les échantillons présentent une contrainte maximale admissible équivalente à celle des échantillons sains. Une faible diminution du module est cependant à noter. Après 45 jours de dégradation,

le module des échantillons continue à diminuer. La contrainte maximale admissible semble aussi être plus faible, cependant, dû à une forte dispersion des essais pour cette échéance (la contrainte maximale va de 30 MPa à 38 MPa), il reste compliqué de conclure sur cette diminution (voir ANNEXE E : Résultats de toutes les échéances d’essais mécaniques sur pâte). Après 90 jours de dégradation, les échantillons présentent, par rapport au matériau sain, une perte de 60 % au niveau du module et de 35 % au niveau de la contrainte maximale admissible. Le Tableau III-8 présente le module d’Young macroscopique moyen et la contrainte maximale admissible moyenne pour chaque échéance.

Tableau III-8 Evolution des performances mécaniques au cours de la dégradation (T<sub>I</sub>)

	Sain	15 jours	45 jours	90 jours
$\sigma_{\max}$ (MPa)	39,1 ± 0,7	39,2 ± 4,3	34,4 ± 4,3	25,8 ± 0,7
$E_{\text{macro}}$ moyen (GPa)	12,5 ± 1,6	10,5 ± 0,8	7,9 ± 0,2	4,8 ± 0,3

De plus, les courbes d’évolution du comportement mécanique au cours de la dégradation chimique montrent un changement de comportement du matériau. En effet, alors que pour les essais sur matériau sain les pâtes de ciment présentent un comportement très fragile, au cours de la dégradation le matériau développe un comportement plastique voire un comportement adoucissant et une certaine ductilité. Ce résultat a déjà été observé sur des pâtes CEM I [Carde et al, 1997] ainsi que sur des mortiers et bétons à base de différents liants type CEM I ou CEM V [Le Bellégo et al, 2000], [Nguyen et al, 2007] et [Sellier et al, 2011].

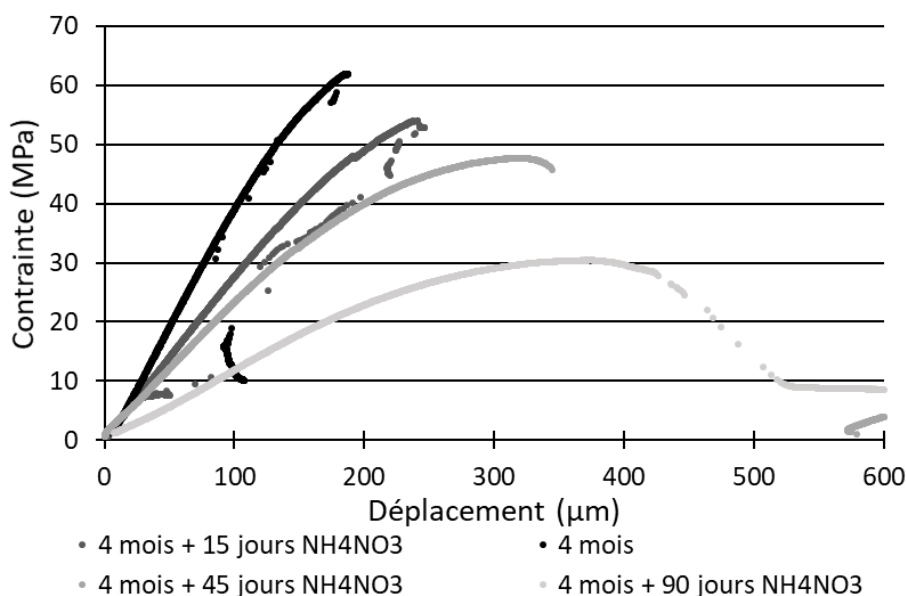


Figure III-19 Evolution du comportement mécanique des pâtes T<sub>CV</sub> au cours du temps



La même analyse peut être effectuée pour la formulation T<sub>CV</sub>. Après 15 jours de dégradation, la contrainte maximale admissible reste proche de celle observée sur matériau sain mais il existe une diminution du module d'Young macroscopique moyen. Après 45 jours de dégradation, il y a une légère diminution de la contrainte maximale admissible et le module d'Young continue de baisser. Après 90 jours, la contrainte admissible maximale a diminué d'un peu plus de 50 % et la module d'Young a diminué de plus de 60 %. Les évolutions de la contrainte maximale admissible et du module d'Young sont données dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 Evolution des performances mécaniques au cours de la dégradation (T<sub>CV</sub>)

	Sain	15 jours	45 jours	90 jours
$\sigma_{\max}$ (MPa)	56,8 ± 5,6	52 ± 2,8	46,2 ± 1,4	27,1 ± 4,3
$E_{\text{macro}}$ moyen (GPa)	12,5 ± 2,3	9,7 ± 0,1	7,5 ± 0,2	4,6 ± 0,3

Les pertes mécaniques sont donc équivalentes pour les deux formulations malgré une plus grande perte au niveau de la contrainte maximale admissible pour la formulation T<sub>CV</sub>. De même, pour les deux formulations, au cours de la dégradation, le matériau passe d'un comportement fragile a un comportement ductile.

#### III.2.2.4. Analyse des essais et lien avec l'avancement de la réaction

La complexité de l'analyse de l'effet de la dégradation sur les propriétés mécaniques par ce genre d'essai macroscopique réside dans le fait que les propriétés ne sont pas homogènes dans le matériau testé au cours de l'essai. Ainsi, les grandeurs mesurées ( $\sigma_{\max}$  et  $E_{\text{macro}}$  moyen) sont représentatives d'un comportement « structurel » d'un matériau hétérogène.

La Figure III-20 représente schématiquement les différentes zones de propriétés différentes dans l'essai de compression que nous avons réalisé.

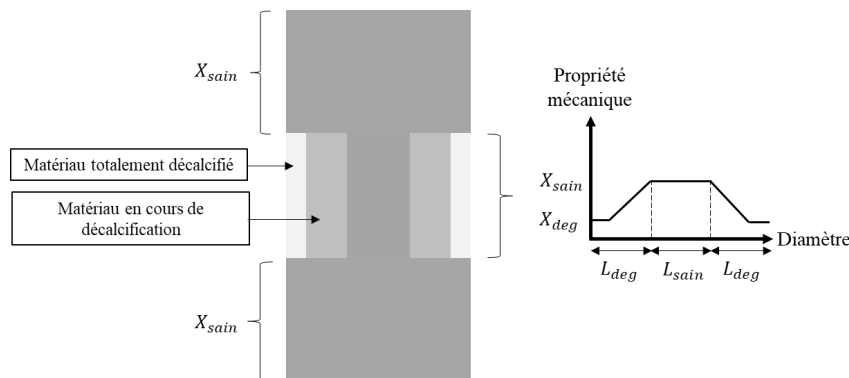


Figure III-20 Représentation schématique de l'évolution des propriétés mécaniques dans la zone dégradée

Ainsi, on ne peut pas comparer directement nos résultats macroscopiques avec ceux issus de la littérature car ceux-ci dépendent non seulement de la zone dégradée mais aussi de la « proportion » de zone saine dans la base de mesure. Il est nécessaire de passer par une méthode d'homogénéisation.

III.2.2.4.1. Evolution du rapport moyen dans la zone dégradée

Pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature, et donc évaluer la performance des bétons bas-pH vis-à-vis de ce type d'environnement agressif, les essais macroscopiques doivent être analysés au moyen de méthode d'homogénéisation analytique. Cette méthode est utilisée afin d'extraire le module moyen de la zone dégradée, qui représente la performance moyenne du matériau pour une épaisseur dégradée donnée.

Les différentes zones (saines et dégradées) sont en effet disposées en série et en parallèle ce qui rend possible le calcul du module macroscopique moyen en fonction du module sain et du module dégradé moyen (dans le cas d'éprouvettes cylindriques soumises à une dégradation par la face extérieure).

$$\bar{E}_d = \frac{h_d}{\frac{h(R^2 - R_s^2)}{R^2 E_{mes} - R_s^2 E_s} - \frac{h - h_d}{E_s}} \quad (\text{III-7})$$

Avec :

- $\bar{E}_d$  le module dans la zone dégradée
- $E_{mes}$  le module mesuré expérimentalement
- $E_s$  le module du matériau sain
- $h_d$  la hauteur de l'échantillon soumis à la dégradation
- $h$  la hauteur de l'échantillon
- $R_s$  le rayon de la zone saine de l'échantillon
- $R$  le rayon de l'échantillon

On peut ainsi tracer pour nos deux matériaux, l'évolution du rapport de ce module dégradé par rapport au module sain en fonction de l'épaisseur dégradée. La Figure III-21 représente cette évolution, comparée à celle obtenu par [Carde et al, 1997] sur une pâte de ciment CEM I et une pâte de ciment CEM I + 30 % de fumée de silice.

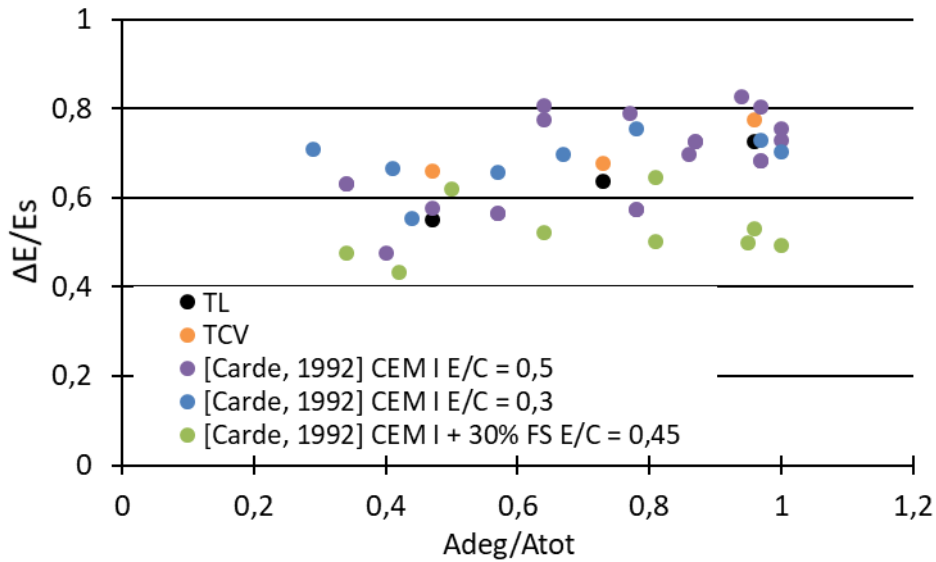


Figure III-21 Evolution de la perte de raideur dans la zone dégradée en fonction de l'épaisseur dégradée

Premièrement, les résultats semblent montrer que le module dans la zone dégradée reste constant malgré l'évolution de l'épaisseur dégradée. Deuxièmement, on remarque que la perte de module semble être très proche peu importe la nature du liant.

#### III.2.2.4.2. Loi d'évolution du module dans la zone dégradée

Dans la zone dégradée elle-même, les propriétés élastiques de la pâte ne sont pas homogènes. Comme montré dans le chapitre II, et rappelé dans l'analyse de l'évolution de la porosité, le rapport C/S moyen de la pâte évolue le long de la zone dégradée. On rappelle que pour les échéances étudiées, ces profils peuvent être idéalisés ( Figure III-7).

Cette évolution chimique correspond à une décalcification progressive des C-S-H, sans dissolution d'hydrates comme dans le cas des CEM I avec la portlandite. On a par ailleurs montré que cette dégradation conduisait à une évolution de la porosité en fonction du rapport C/S que l'on peut considérer comme linéaire. Sans information de micro-indentation sur des phases similaires à celles mises en jeu dans notre étude, l'hypothèse sera faite d'une évolution linéaire du module d'Young en fonction du rapport C/S le long du rayon  $r$  (III-8).

$$\frac{E_{deg}(r)}{E_{sain}} = ar + b \text{ avec } \begin{cases} a = \frac{1 - \alpha_{deg}}{R_{sain} - R_{deg}} \\ b = 1 - (\alpha - \alpha_{deg}) \frac{R_{sain}}{R_{sain} - R_{deg}} \end{cases} \quad (III-8)$$

Où :

- $R_{sain} - R_{deg}$  représente la partie du matériau où l'évolution du module est linéaire
- $\alpha$  représente le facteur d'atténuation pour le matériau sain ( $\alpha = 1$ )
- $\alpha_{deg}$  représente le facteur d'atténuation du module pour le matériau totalement dégradé

En utilisant cette hypothèse, on peut déterminer l'évolution du module d'Young le long du rayon pour les différentes échéances testées (courbes tracées avec  $\alpha_{deg} = 0,1$ ) (Figure III-22).

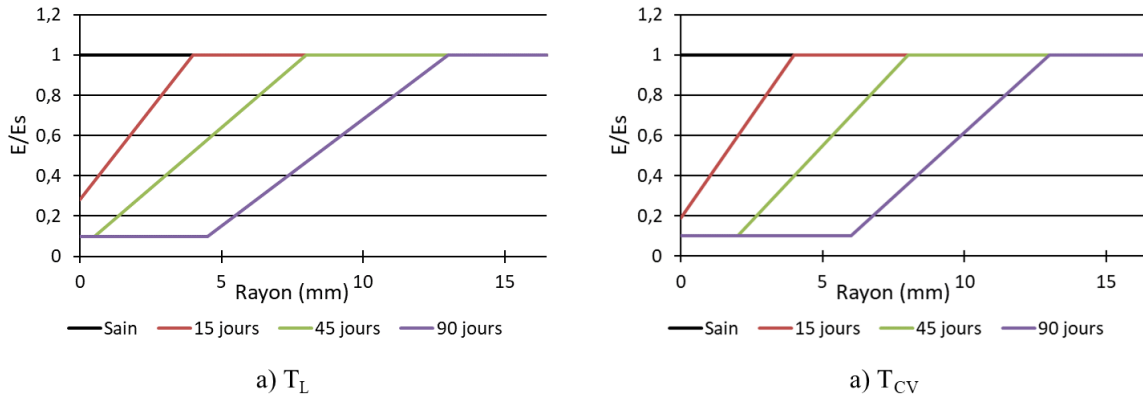


Figure III-22 Evolution idéalisée du module d'Young le long du rayon

A partir de cette évolution, on peut par homogénéisation remonter au rapport entre le module moyen de la zone dégradée et celui du matériau sain (III-9).

$$\frac{\overline{E_{deg}}}{E_{sain}} = \frac{(R^2 - R_{deg}^2)\alpha_{deg} + \frac{2a}{3}(R_{deg}^3 - R_{sain}^3) + b(R_{deg}^2 - R_{sain}^2)}{(R^2 - R_{sain}^2)} \quad (III-9)$$

On peut enfin remonter au module moyen macroscopique mesuré sur la base de mesure comprise entre les capteurs ( $E_{mes}$ ).

$$E_{mes} = E_{sain} \left[ \frac{R_{sain}^2}{R^2} + \frac{h(R^2 - R_{sain}^2)}{h - h_d + h_d \frac{\overline{E_{deg}}}{E_{sain}}} \right] \quad (III-10)$$

En prenant comme valeur du module pour la zone totalement dégradée 10 % de la valeur du module du matériau sain (Figure III-22), on peut calculer la valeur du module macroscopique pour chaque échéance et les comparer aux mesures expérimentales (Figure III-23).

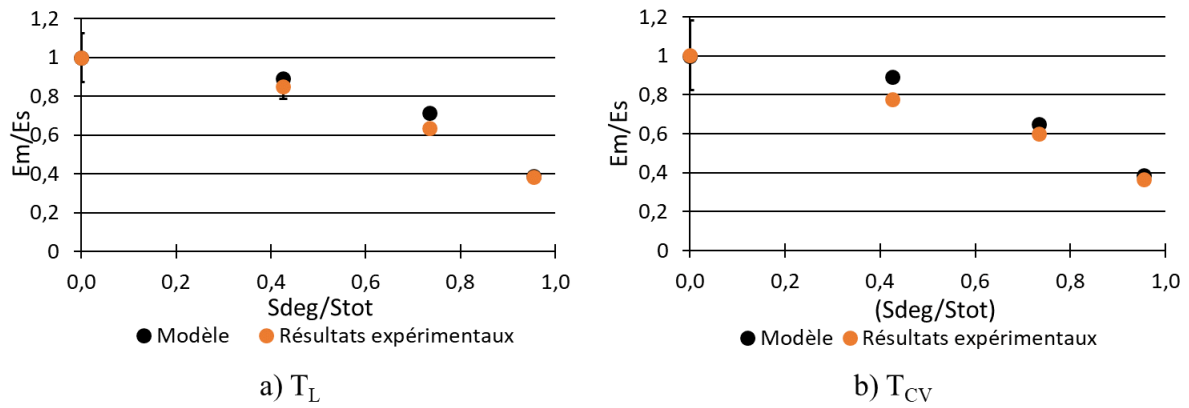


Figure III-23 Comparaison de l'évolution du module prédite par le modèle avec les observations expérimentales

Au vu des résultats, on constate que les hypothèses d'évolution réalisées permettent de reproduire le comportement macroscopique observé.

### III.2.2.5. Simulation du comportement en compression des essais en cours de dégradation

#### III.2.2.5.1. Identification du comportement en compression des zones dégradées et en cours de dégradation

L'analyse du comportement des propriétés de résistances ne peut se faire par homogénéisation analytique de par la forte non linéarité de comportement constatée expérimentalement même avant le pic sur la Figure III-18 et sur la Figure III-19.

Cette non-linéarité de comportement en compression de la pâte saine est modélisée par un modèle d'endommagement-plasticité avec un critère de Drucker-Prager [Sellier et al, 2011]. Avant le pic, seul l'endommagement est pris en compte, l'endommagement au pic étant alors piloté par la valeur de la déformation au pic observée expérimentalement. Après le pic, l'endommagement est relié à l'augmentation de la déformation plastique au moyen d'une déformation caractéristique qui permet donc de gérer le caractère adoucissant la courbe.

Cette influence des paramètres pilotant l'endommagement pré-pic et la pente de la partie post-pic est illustrée sur la Figure III-24.

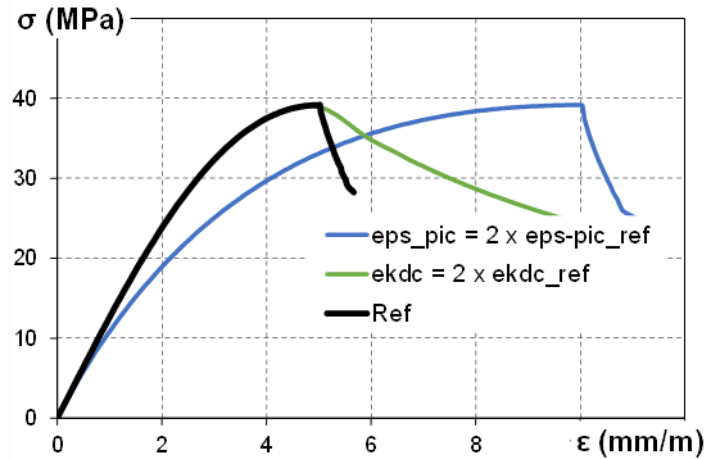


Figure III-24 Influence des différents paramètres sur le comportement en compression

Les paramètres du modèle sont identifiés pour la pâte saine  $T_L$  dans le Tableau III-10 et le résultat de l'identification est présenté sur la Figure III-25.

Tableau III-10 Paramètres identifiés sur la pâte saine  $T_L$

$R_c$ (MPa)	$E$ (GPa)	$eps\_pic$	$ekdc$
38	12,5	5E-03	2E-03

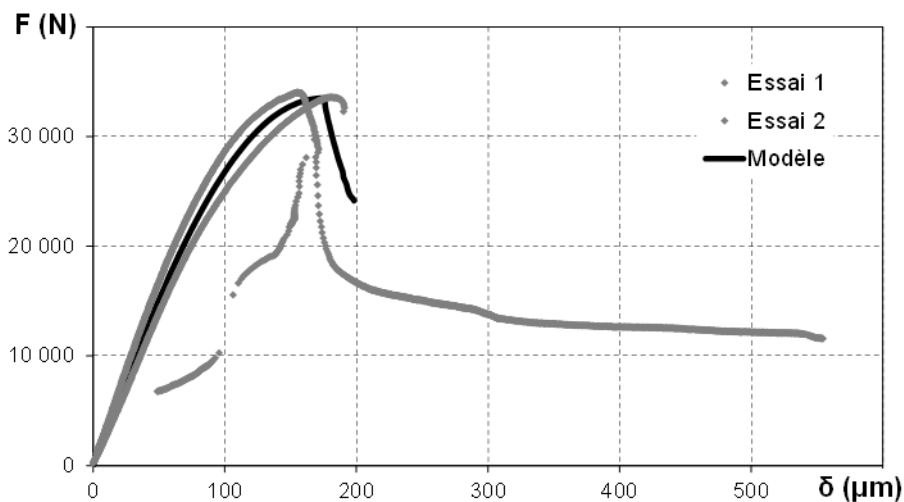


Figure III-25 Résultat de l'identification des paramètres

Comme rappelé lors de la détermination des lois d'évolution des modules d'Young, on connaît pour chaque échéance d'essai mécanique, l'état chimique « idéalisé » de la pâte. Pour la pâte  $T_L$ , on rappelle que les évolutions de rapports C/S sont présentés dans la Figure III-7.

### Chapitre III : Comportement mécanique des liants bas-pH sous dégradation chimique

Afin d'identifier les évolutions des paramètres de la loi de comportement mécanique en compression au cours de la dégradation, nous utiliserons préférentiellement l'échéance à 90 jours. En effet, celle-ci présente la proportion de zone dégradée la plus significative.

Une loi d'évolution linéaire pour le module d'Young, pour  $R_c$  et pour  $\epsilon_{s\_pic}$  en fonction de la variable caractérisant l'état chimique de dégradation (soit les rapports C/S) sont utilisées.

Comme nous le reverrons dans l'analyse des faciès de rupture, le paramètre gérant la branche post-pic n'a que peu d'influence sur le comportement macroscopique et il est donc considéré, ici, comme invariant en fonction de la dégradation.

La Figure III-26 présente les évolutions par rapport à la valeur saine des 3 caractéristiques affectées par la décalcification : E (identifiées à partir de l'analyse par homogénéisation analytique),  $R_c$  et  $\epsilon_{s\_pic}$  (identifiées par analyse inverse de l'essai à 90 jours).

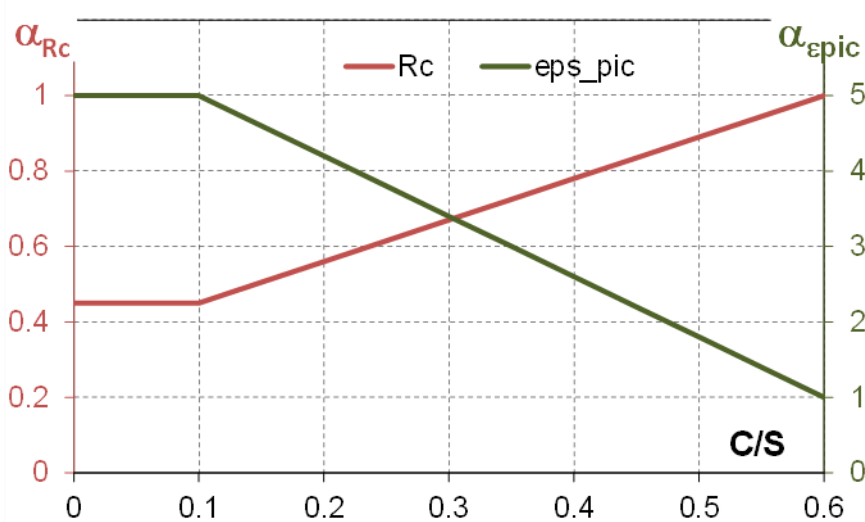


Figure III-26 Evolution de  $R_c$  et  $\epsilon_{s\_pic}$  en fonction du rapport C/S

Les valeurs des propriétés pour la zone totalement dégradée sont données dans le Tableau III-11 et le résultat de l'identification est présentée à la Figure III-27. Le rapport  $R_c/R_{c\_sain}$  présente la même valeur que celle identifiée par [Carde et al, 1996] pour une pâte de ciment CEM I + 30 % fumée de silice dégradée sur toute sa hauteur.

Tableau III-11 Paramètres identifiés sur l'essai mécanique après 90 jours de dégradation

$R_c/R_{c\_sain}$	$E/E_{sain}$	$\epsilon_{s\_pic}/\epsilon_{s\_pic\_sain}$
0,4	0,1	5

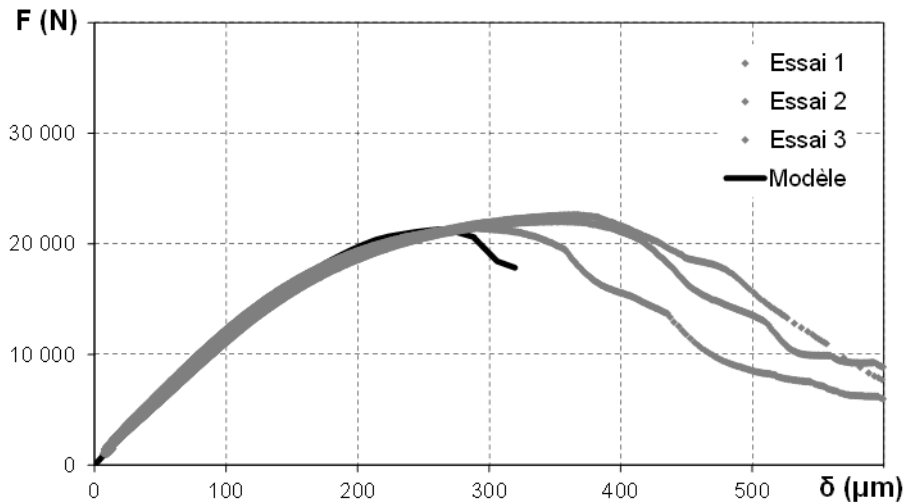


Figure III-27 Identification des paramètres sur l'essai après 90 jours de dégradation

Ainsi, la loi de comportement en compression locale est représentée sur la Figure III-28 pour 3 rapports C/S différents : le matériau sain ( $C/S = 0,6$ ), le matériau en cours de dégradation ( $C/S = 0,45$ ) et le matériau totalement dégradé ( $C/S = 0,1$ ).

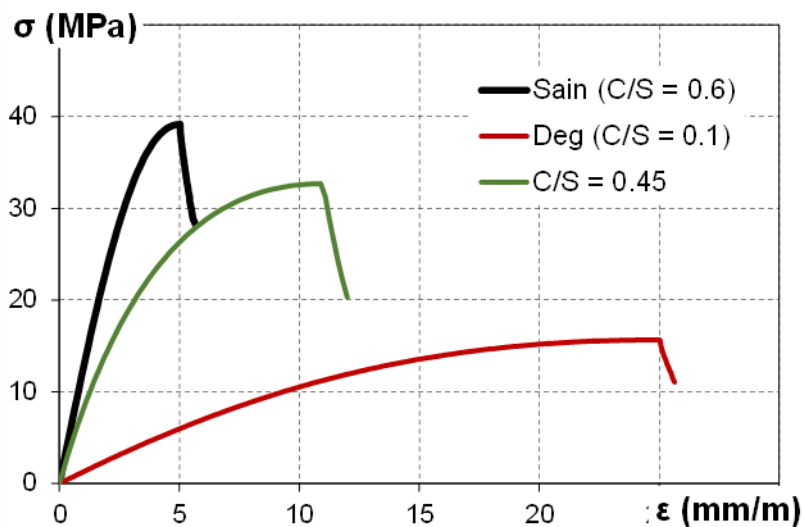


Figure III-28 Loi de comportement en compression en fonction du rapport C/S

Le matériau totalement dégradé présente un comportement très différent du matériau sain avec un endommagement au pic très important. Ainsi, on peut se poser la question de la pertinence d'un modèle d'endommagement pur (sans plasticité) si l'on devait étendre ces simulations à des sollicitations cycliques.

Ces lois d'évolution sont ensuite utilisées pour simuler les deux autres échéances (en utilisant la distribution des rapports C/S identifiées dans le chapitre II) et dont le champ est représenté sur la Figure III-29 pour une demi-éprouvette.



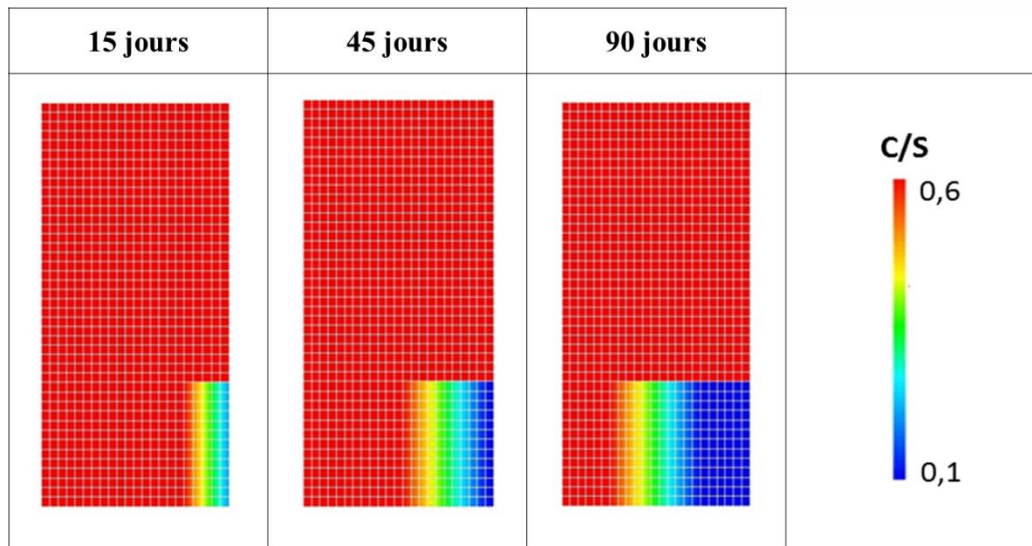


Figure III-29 Champs des rapport C/S pour chaque échéance

Finalement les résultats donnés par le modèle sont comparés aux essais expérimentaux et présentés sur la Figure III-30. Le modèle reproduit de manière cohérente le comportement observé expérimentalement.

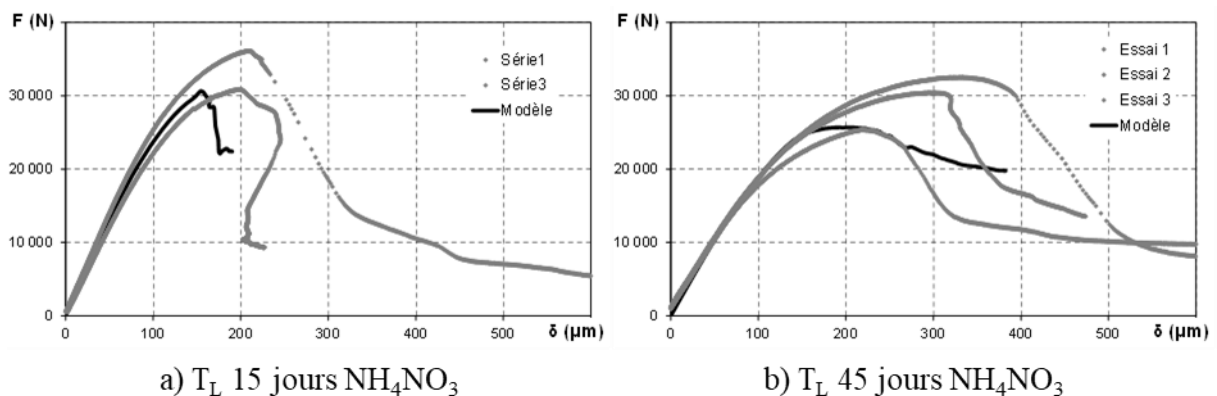


Figure III-30 Résultat de simulation des essais expérimentaux

#### III.2.2.5.2. Analyse du comportement des éprouvettes dégradées lors de l'essai de compression

Pour les trois échéances dégradées (15 jours, 45 jours et 90 jours) trois situations différentes seront analysées : la phase élastique, le pic de la loi de comportement macroscopique et la phase post-pic Figure III-31.

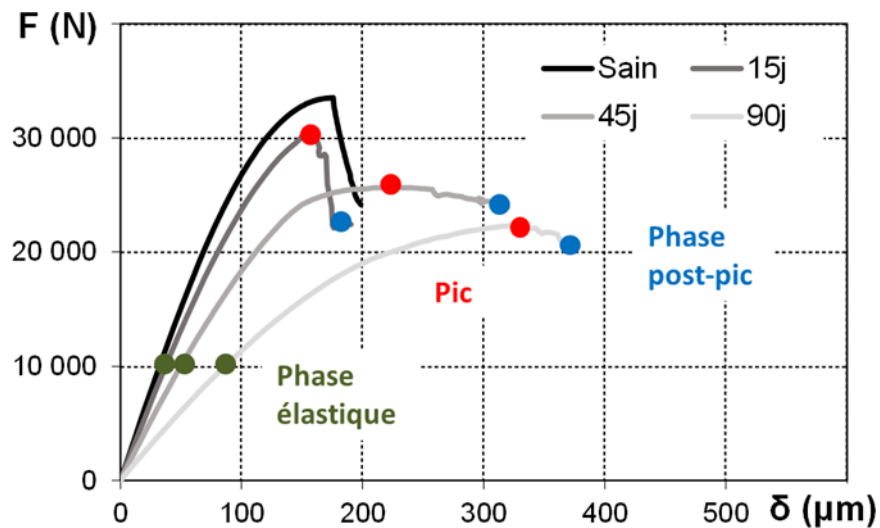


Figure III-31 Instants d'analyse du comportement en compression

La Figure III-32 présente les champs de contraintes dans les éprouvettes pour une force moyenne macroscopique d'environ 10 kN (environ 11 MPa). Peu importe l'échéance d'analyse on se place dans la phase élastique du comportement en compression.

On constate, logiquement, que la zone dégradée étant plus souple, dû à la forte réduction du module d'Young dans la zone dégradée, elle reprend moins d'effort et supporte une contrainte de compression verticale ( $\sigma_{zz}$ ) d'environ 4 MPa. On a donc une concentration de contrainte dans le cœur sain qui compense la faible rigidité de la zone dégradée.

Dans les autres directions, normalement non sollicitées pour un matériau sain homogène, on observe le développement de contrainte de traction dans la zone saine supérieure (notamment pour les fortes épaisseurs dégradées).

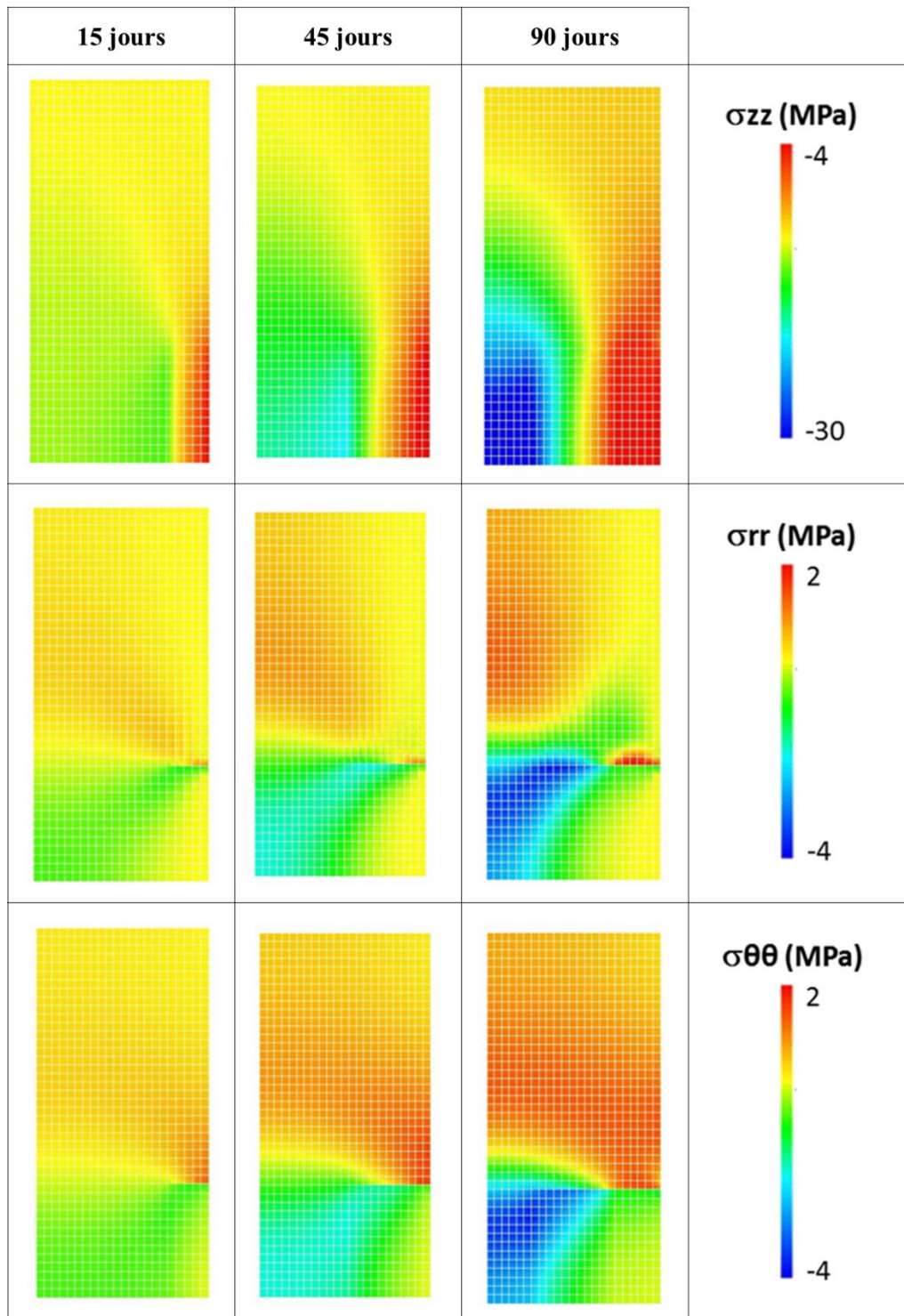


Figure III-32 Evolution des champs de contraintes au cours de la dégradation pour une même force appliquée dans la phase élastique

L'analyse du comportement des éprouvettes dégradées est donc faite en couplant au modèle d'endommagement de compression, un modèle d'endommagement de traction (le modèle utilisé n'est pas détaillé ici mais est présenté et validé dans les travaux de [Sellier et al, 2011])

afin de simuler l'apparition d'éventuelles fissures macroscopiques dans la zone sollicitée en traction.

La Figure III-33 présente les champs d'endommagement de compression au pic de la loi de comportement macroscopique de chaque échéance (point rouge sur la Figure III-31) ainsi que la part de l'endommagement de compression correspondant à un endommagement localisé (et donc associé à la branche post-pic de la loi de comportement locale).

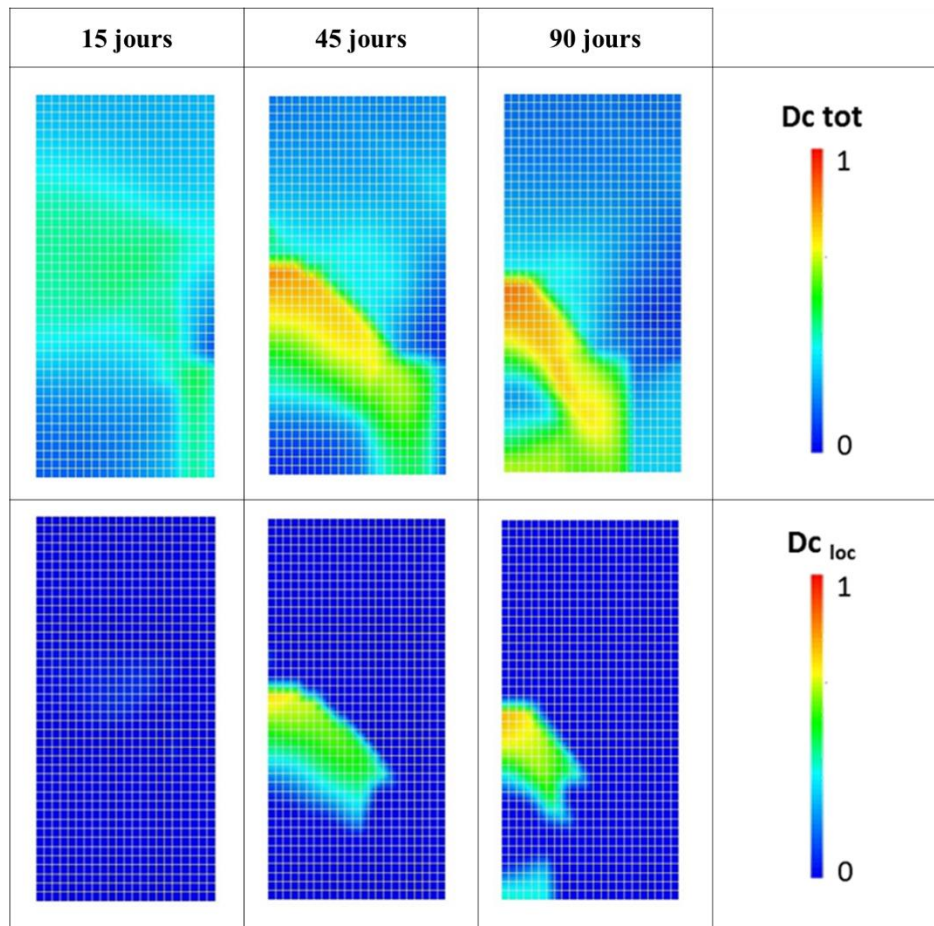


Figure III-33 Champs d'endommagement de compression global et localisé au pic de la loi de comportement

Pour l'échéance à 15 jours de dégradation on constate que l'on a très peu d'endommagement au pic de la loi de comportement, seul un léger endommagement diffus est présent. Le matériau est donc macroscopiquement moins rigide mais le comportement pré-pic est peu affecté par la dégradation, la déformation au pic étant par conséquent similaire à celle observée sur le matériau sain.

A 45 jours et 90 jours de dégradation, le comportement est plutôt différent. On constate au pic de la loi de comportement macroscopique qu'un cône d'endommagement se forme dans la zone

saine. Le champ d'endommagement localisé montre même que certains éléments ont dépassé le pic de la loi de comportement locale. La zone dégradée chimiquement n'est que peu endommagée et le comportement des éprouvettes correspond donc à un effet structurel de report des contraintes sur les zones saines. Même pour l'éprouvette la plus dégradée la capacité portante résiduelle de l'éprouvette est non négligeable du fait de la présence résiduelle d'un cœur sain.

Cet effet structurel se confirme lorsque l'on observe les champs d'endommagement dans la partie post-pic (points bleus de la Figure III-31) présentés dans la Figure III-34.

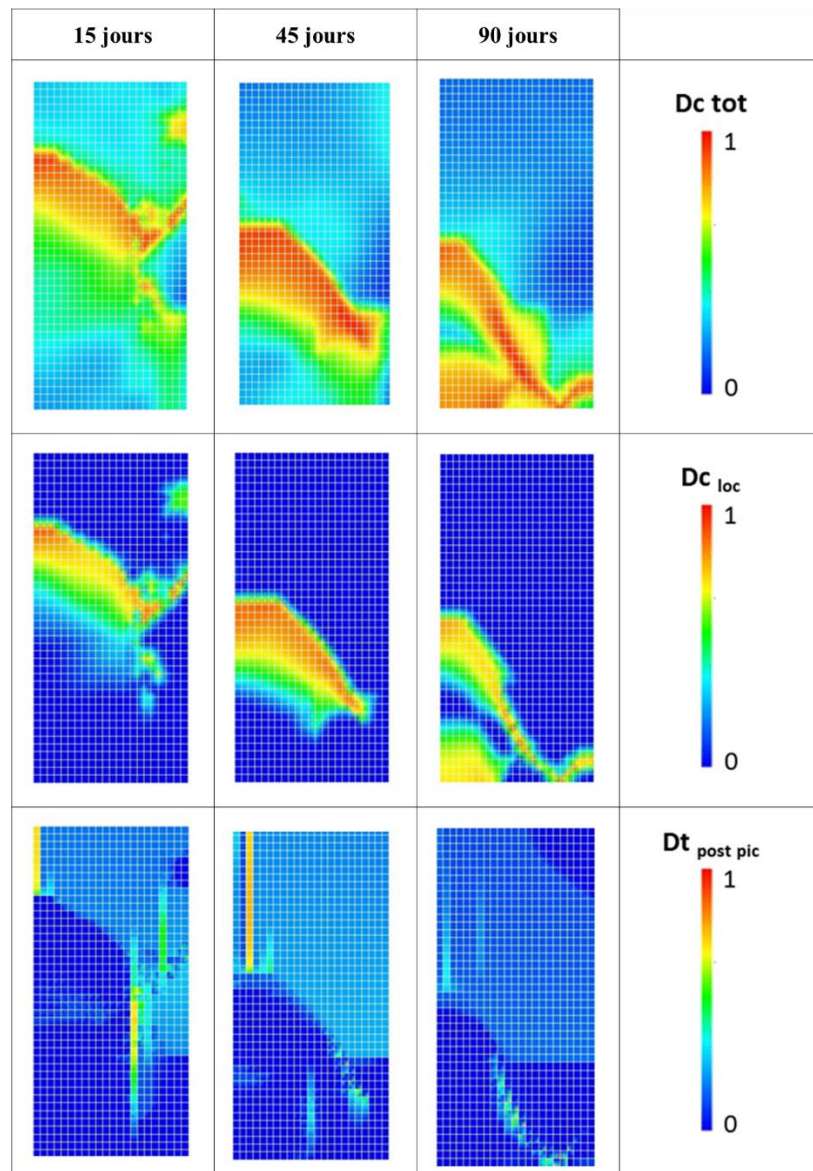


Figure III-34 Champs d'endommagement dans la phase post-pic au cours de la dégradation

On constate que pour les échéances 15 jours et 45 jours, la ruine se fait dans la zone saine avec l'écrasement d'un cône comprimé et l'apparition de fissures de traction dans la zone saine supérieure, traduisant le détachement de blocs de matériau sain.

A 90 jours de dégradation, la zone dégradée étant plus conséquente le cône d'endommagement est moins haut et se propage également dans la zone dégradée. La partie haute de l'éprouvette est peu affectée et aucune fissure macroscopique de traction ne se développe.

### **III.3. Evolution du comportement mécanique des bétons bas-pH**

Plusieurs essais mécaniques ont été effectués pour caractériser l'impact de la dégradation mécanique sur des bétons bas-pH.

La caractérisation se fera sur l'évolution de la résistance en compression et du comportement différé pour les deux formulations mais aussi sur l'évolution de la résistance par traction directe pour la formulation T<sub>CV</sub>. En effet, cette évolution n'a pas pu être investiguée avec T<sub>L</sub> suite à des problèmes de confection d'éprouvettes à cause d'un lot défectueux du liant.

#### *III.3.1. Méthodologie des essais mécaniques*

##### **III.3.1.1. Essai de compression**

Les essais de résistance en compression sur béton sont menés sur les éprouvettes cylindriques de dimension 11x22 cm. Les essais sont effectués sur une presse hydraulique de 3000 kN contrôlée en déplacement et respectant la norme [NF P18-411, 1981]. La même vitesse de déplacement par rapport à l'essai sur pâte de ciment est utilisée soit 1 μm/s. Durant l'essai, les déformations du matériau, le déplacement du vérin de la presse et la force sont mesurés. Pour mesurer ces paramètres un logiciel DEWETRON est utilisé. Pour mesurer les déformations du matériau durant l'essai un dispositif de même nature que celui utilisé lors des essais de compression des pâtes de ciment a été choisi. Le dispositif est composé de 2 plateaux fixés sur l'éprouvette à l'aide de vis de telle sorte à ce que la base de mesure des capteurs soit de 11 cm (donc plus grande que la zone d'exposition à la solution agressive). L'essai est ensuite mené afin d'obtenir non seulement la contrainte de rupture mais aussi l'évolution du comportement post-pic du matériau. Une photo et un schéma du dispositif sont présentés dans la Figure III-35.

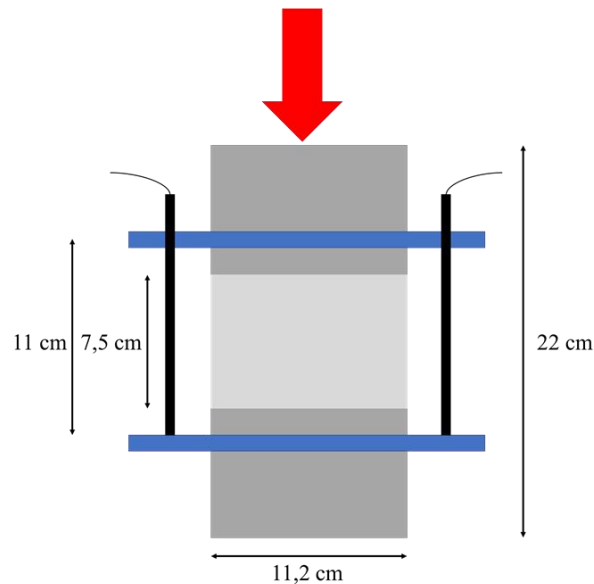
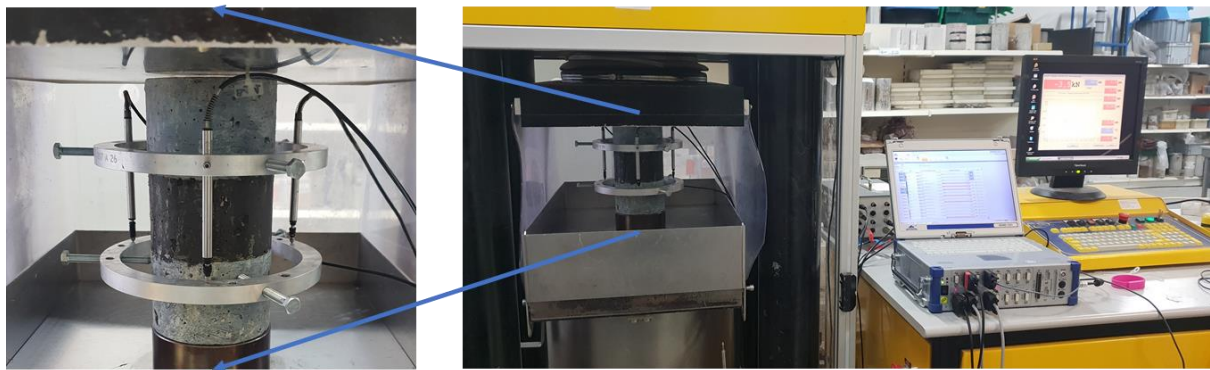


Figure III-35 Dispositif d'essai en compression sur béton

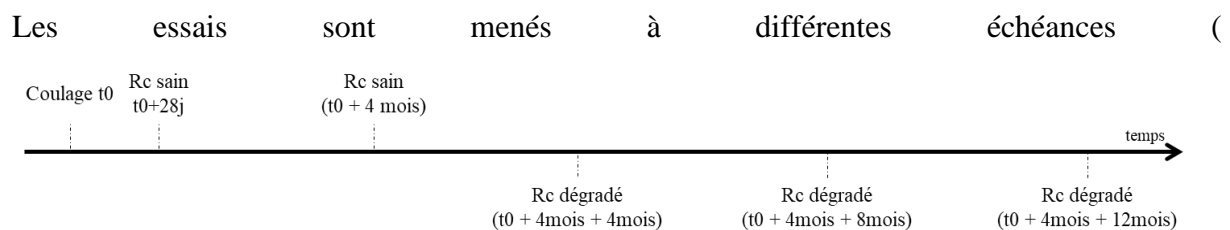


Figure III-36). Les échéances saines se situent à 28 jours et à 4 mois ce qui correspond respectivement à la sortie de cure humide et à la fin de la cure endogène en température avant la mise en lixiviation. Les échéances dégradées se situent après 4 mois, 8 mois et 12 mois d'immersion dans la solution de nitrate d'ammonium. Les échéances sont différentes par rapport aux essais sur pâte de ciment car les cinétiques de dégradations des bétons sont beaucoup plus faibles. Ainsi, les essais sur béton doivent durer plus longtemps de manière à obtenir des épaisseurs dégradées significatives permettant d'acquérir des modifications observables macroscopiquement sur le comportement mécanique. Enfin, dans le cas des essais

après dégradation la résine des surfaces de contact de l'échantillon avec la presse est retirée avant l'essai.

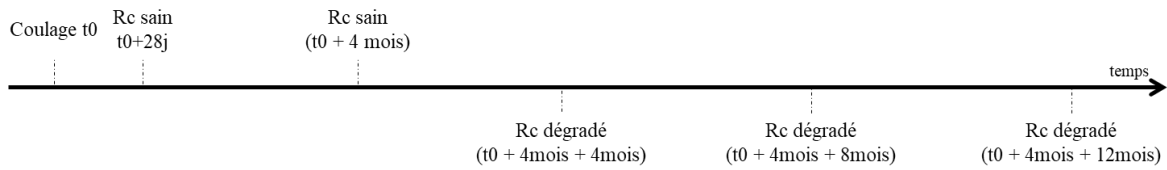


Figure III-36 Planning d'essai sur béton

### III.3.1.2. Résistance en traction directe

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes prismatiques de dimensions 100x100x200 mm. L'essai est réalisé sur une presse de capacité 100 kN pilotée en déplacement (Figure III-37). Deux encoches en demi-lune sont réalisées à mi-hauteur de l'échantillon de manière à localiser la rupture de l'éprouvette à cet endroit. La dégradation chimique est concentrée sur les encoches et le reste de l'éprouvette est recouverte de résine.

Deux capteurs LVDT sont placés sur deux faces opposées de l'éprouvette de manière à mesurer le déplacement du matériau. L'éprouvette est ensuite collée sur des plateaux non rotulés placés sur la presse.

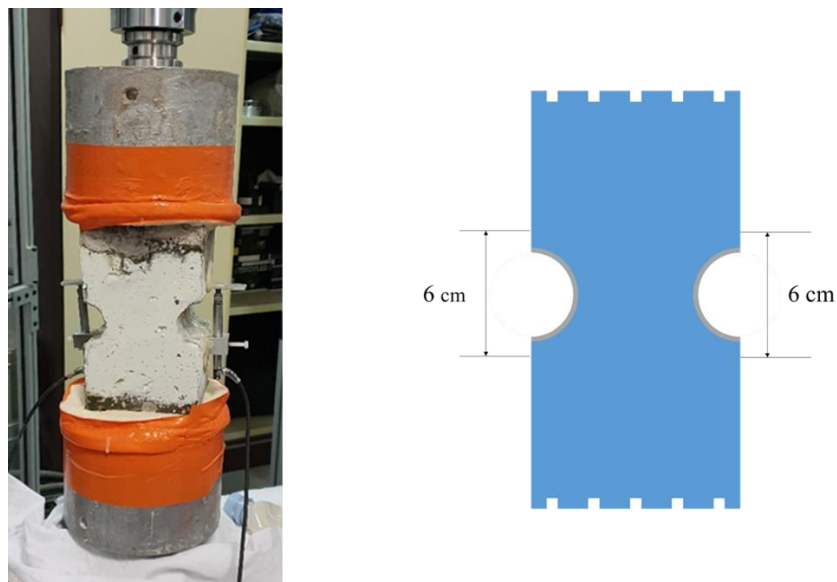


Figure III-37 Dispositif de l'essai de traction directe

### III.3.1.3. Essai de déformations différées

Un essai de fluage a été spécialement conçu dans le cadre de cette étude. Comme présenté dans le chapitre 1 il existe des essais de fluage sous dégradation dans la littérature [Nguyen, 2005],



[Hasni, 2004]. A l'aide de ces travaux un essai de fluage sous dégradation a été conçu pour le LMDC (Figure III-39).

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de dimension 11,8 cm de diamètre et 22,5 cm de hauteur. Dans ces éprouvettes une réservation est faite au cœur de l'échantillon. Cette réservation permettra d'accueillir des capteurs internes qui permettront de mesurer l'évolution des déformations (Figure III-38). Cette solution permet de protéger le capteur de la solution agressive car la dégradation n'atteint pas le cœur de l'échantillon pour les échéances de notre étude. Cette solution a été choisie car l'utilisation de jauges externes était impossible due à la présence du nitrate d'ammonium.

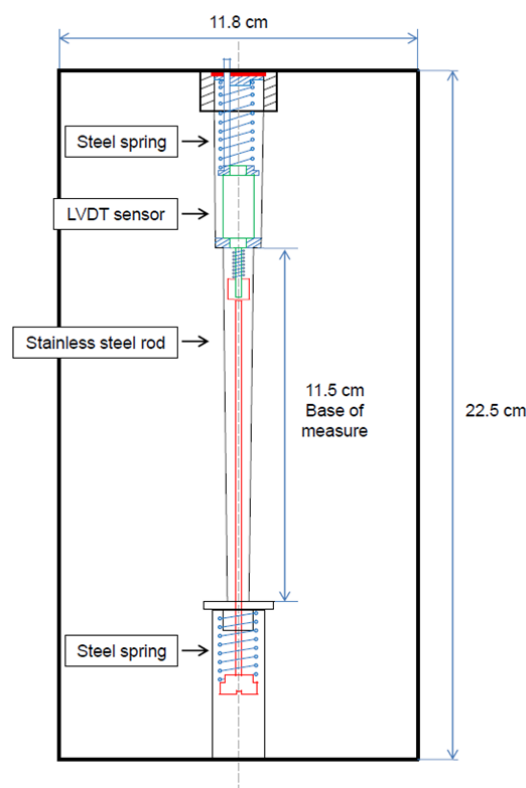


Figure III-38 Schéma d'instrumentation des éprouvettes de fluage et de retrait [Cagnon, 2015]

L'utilisation de deux ressorts permet d'éviter les pertes de contact entre la tige et le capteur et de limiter les jeux. La base de mesure, centrée dans l'éprouvette hors des zones de frettage, s'étend sur 11,5 cm et est supérieure à trois fois le diamètre du plus gros granulats. Les résultats montrent des écarts inférieurs à 5 % à ceux obtenus par mesure de déformations externes (à la surface des éprouvettes) et ceux-ci peuvent donc être négligés [Munoz, 2000].

Les éprouvettes sont ensuite placées dans des bacs en acier inox remplis soit d'une solution de nitrate d'ammonium, concentrée à 6 mol/L avec un rapport surface dégradée sur volume de la

solution égal à  $6 \text{ m}^{-1}$ , soit d'une solution à l'équilibre avec la composition de la solution interstitielle des bétons. L'utilisation de la solution à l'équilibre permet de comparer le fluage d'un échantillon en cours de dégradation et d'un échantillon sain. En effet, pour pouvoir comparer le fluage d'un matériau sain et d'un matériau en cours de dégradation, les échantillons doivent présenter le même degré de saturation. En effet, la vitesse de fluage dépend du degré de saturation, plus celui-ci est grand plus la cinétique de fluage est grande [Sellier et al, 2016]. La dimension des bacs en acier est telle que l'éprouvette ne soit pas totalement immergée dans la solution pour éviter la pénétration de la solution dans la réservation de l'échantillon. Dans le même but un joint est réalisé à la base de l'échantillon.

Les bacs sont ensuite placés dans les bâtis de manière à ce que dans chaque bâti il y ait un échantillon en dégradation et un échantillon immergé dans la solution d'équilibre. Les échantillons sont ensuite chargés à l'aide d'une pompe à main à 30% de la résistance en compression des éprouvettes. La charge est maintenue constante au cours du temps à l'aide d'un ballon d'azote où la pression correspond à 90 % de la pression à appliquer aux échantillons.

Enfin, en plus des essais sous charges, des essais de retrait immergé dans la solution agressive ou dans la solution à l'équilibre sont effectués en parallèle en utilisant le même protocole de mesure.

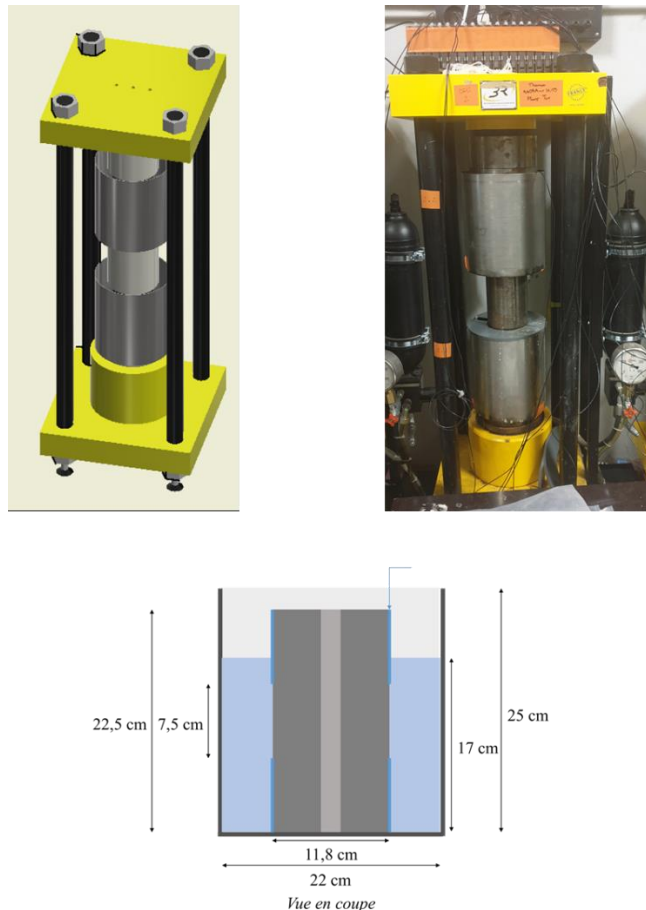


Figure III-39 Dispositif de l'essai de fluage

### III.3.2. Evolution des propriétés mécaniques instantanées

#### III.3.2.1. Evolution de Rc

Les différents résultats obtenus à l'aide des essais de compressions sont donnés dans le Tableau III-12 et la Figure III-40. Toutes les valeurs sont issues d'éprouvettes réalisées durant une même gâchée excepté la valeur du module sain de la formulation T<sub>CV</sub>. En effet, à cause d'une erreur au niveau de la mesure des déplacements, à l'aide des capteurs LVDT, des nouveaux échantillons ont dû être confectionnés.

Tableau III-12 Evolution des propriétés principales des bétons bas-pH au cours de la dégradation

		Sain	4 mois	8 mois	12 mois
T <sub>L</sub>	$\sigma_{\max}$ (MPa)	62,8 ± 2,1	56,8 ± 0,5	57,3 ± 1,8	-
	E <sub>macro</sub> (GPa)	34,6 ± 2,4	30,5 ± 1,4	29,0 ± 4,2	-
	Epaisseur dégradée (mm)	0	14,5 ± 0,15	18,1 ± 0,1	-
T <sub>CV</sub>	$\sigma_{\max}$ (MPa)	72,73 ± 2,5	64,0 ± 3,9	63,7 ± 2,5	62,7 ± 1,4
	E <sub>macro</sub> (GPa)	43,7 ± 2,0	38,9 ± 2,3	30,0 ± 0,5	31,7 ± 0,7
	Epaisseur dégradée (mm)	0	13,2 ± 0,18	17,1 ± 0,1	23,2 ± 0,3

L'évolution des performances mécaniques des bétons bas-pH est semblable à celle observée sur les pâtes de ciment bas-pH. En effet, on remarque que l'évolution des performances mécaniques est identique, au cours de la dégradation, pour les deux formulations. Après 8 mois de dégradation les deux bétons présentent une perte de l'ordre de 10 % avec des performances mécaniques résiduelles plus grandes pour la formation  $T_{CV}$  dues à des meilleures performances initiales.

Enfin, à l'aide des Figure III-40 et Figure III-41 (les résultats sains de  $T_{CV}$  correspondent à ceux de la gâchée additionnelle), on observe, comme pour les pâtes bas-pH, un changement au niveau du comportement à la rupture. Alors que, pour le matériau sain, la rupture est fragile, au fur et à mesure que la dégradation avance le comportement du matériau devient ductile. Ce résultat a été également observé sur bétons CEM I par [Hasni, 2004], [Nguyen, 2005] et [Camps, 2008].

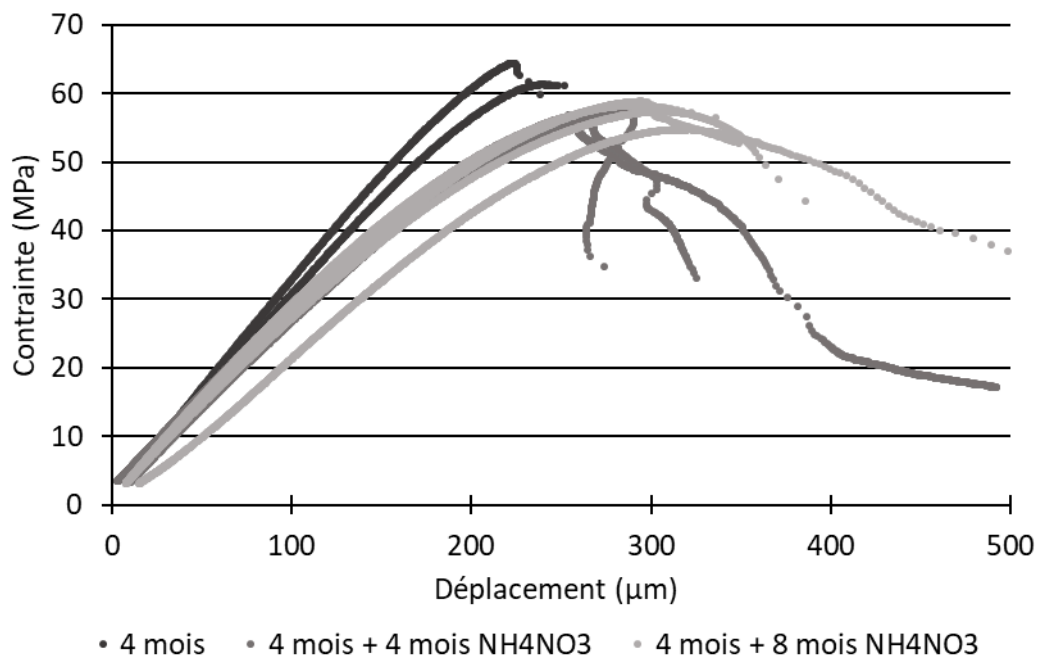


Figure III-40 Comportement mécanique en compression des bétons  $T_L$

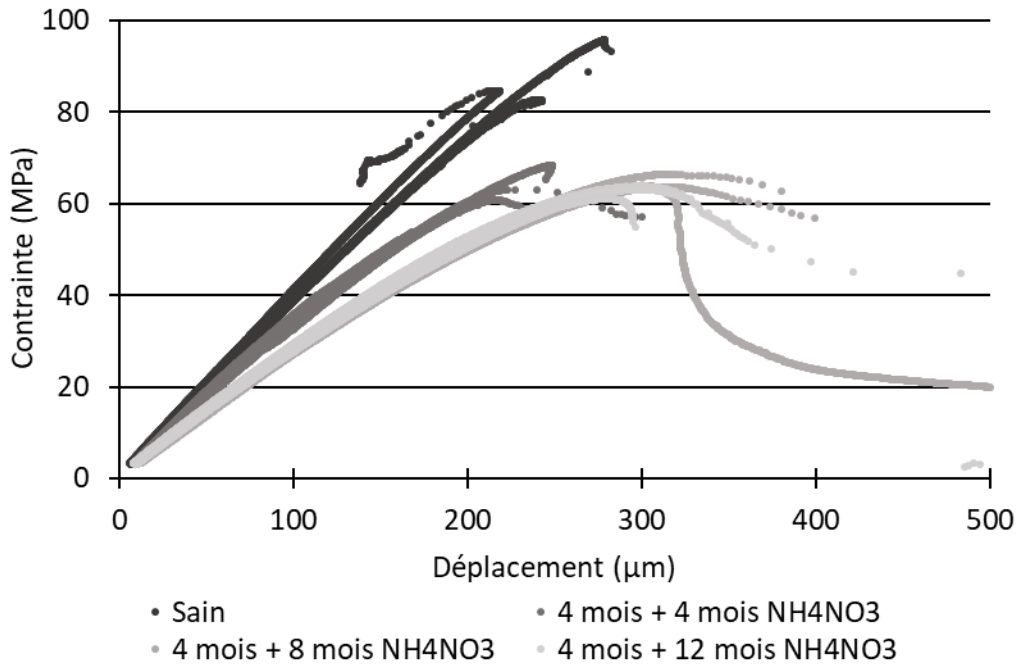


Figure III-41 Comportement mécanique en compression des bétons Tcv

Comme pour les essais mécaniques sur pâtes, ces essais mécaniques sur des éprouvettes de bétons partiellement dégradées doivent être analysés par homogénéisation analytique afin de calculer la propriété mécanique de la zone dégradée. Ceci dans le but de comparer les modules moyens des zones dégradées avec des résultats obtenus dans la littérature. La Figure III-42 présente le principe de l'évolution des propriétés mécaniques des bétons au cours de la dégradation.

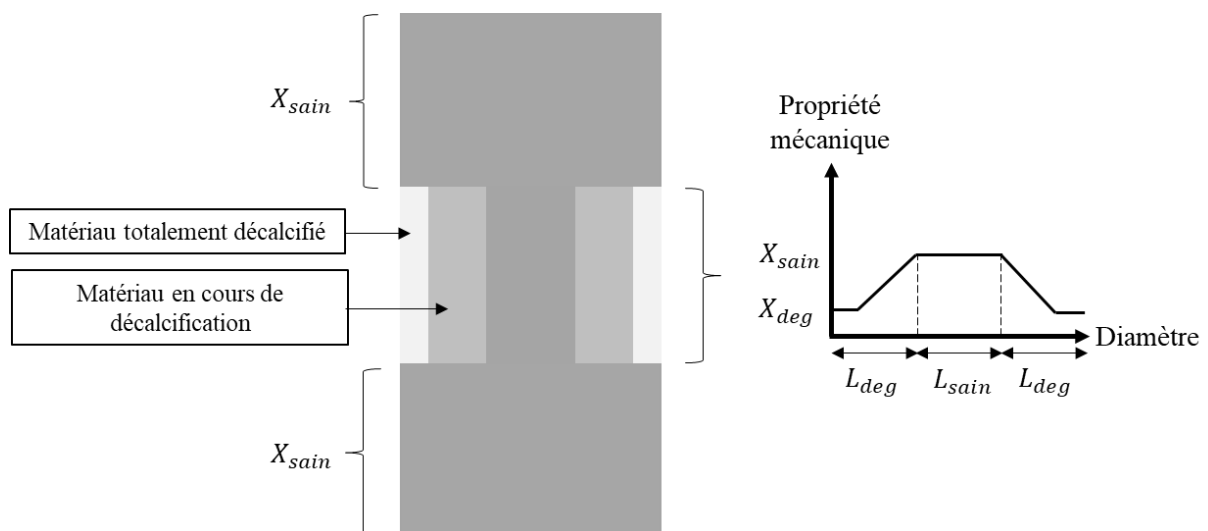


Figure III-42 Représentation de l'évolution des propriétés mécaniques pour un échantillon

A partir de ce principe d'évolution, on peut définir le module moyen de la zone dégradée à l'aide de la formule III-10 pour les éprouvettes cylindriques pleines et la formule III-11 pour les éprouvettes creuses

$$\overline{E}_{deg} = \frac{h_{deg}}{\frac{h(R^2 - R_{sain}^2)}{R^2 E_{mes} - R_{sain}^2 E_{sain}} - \frac{h - h_{deg}}{E_{sain}}} \quad (III-10)$$

Avec :

- $\overline{E}_{deg}$  le module dans la zone dégradée
- $E_{mes}$  le module mesuré expérimentalement
- $E_{sain}$  le module du matériau sain
- $h_{deg}$  hauteur de l'échantillon soumis à la dégradation
- $h$  hauteur de l'échantillon
- $R_{sain}$  rayon de la zone saine de l'échantillon
- $R$  rayon de l'échantillon

On peut ainsi tracer pour nos deux matériaux, l'évolution du rapport du module dégradé moyen par rapport au module sain en fonction de l'épaisseur dégradée. La Figure III-43 représente l'évolution du module d'Young, dans la zone dégradée en fonction de l'évolution de l'épaisseur dégradée. Nos résultats sont ensuite comparés à des résultats issus de [Hasni, 2004], [Nguyen, 2005] et [Camps, 2008].

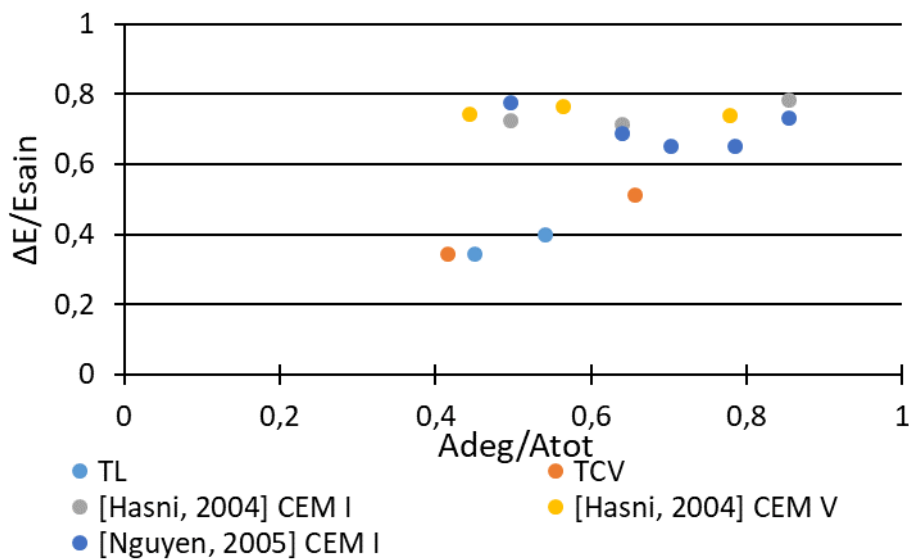


Figure III-43 Evolution de la perte de module dans la zone dégradée en fonction de l'épaisseur dégradée

On observe que les bétons bas-pH résistent mieux que les bétons ordinaires à dégradation chimique. En effet, la perte de module dans la zone dégradée correspond à environ 40% pour les bétons bas-pH contre environ 70% pour des bétons ordinaires. Cet écart s'explique par la dissolution de la portlandite, dans le cas des bétons ordinaires, qui va entraîner la création d'une macroporosité en plus de la création de microporosité due à la décalcification des C-S-H. C'est cette création de macroporosité, que l'on ne retrouve pas dans les liants bas-pH étant donné l'absence de portlandite, qui entraîne une perte de module plus importante pour les bétons ordinaires que pour les bétons bas-pH. De plus, comme pour les pâtes, l'évolution du module de la zone dégradée semble être indépendante de l'évolution de l'épaisseur dégradée.

### III.3.2.2. Evolution de la résistance en traction directe et en flexion 3 points

Les essais de traction directe sont présentés dans la Figure III-44. Lors de ces essais le comportement post-pic des échantillons n'a pu être observé la rupture étant trop fragile. Comme dans le cas des essais de compression, on observe une perte au niveau de la résistance mais aussi de la rigidité bien que celles-ci restent très faibles.

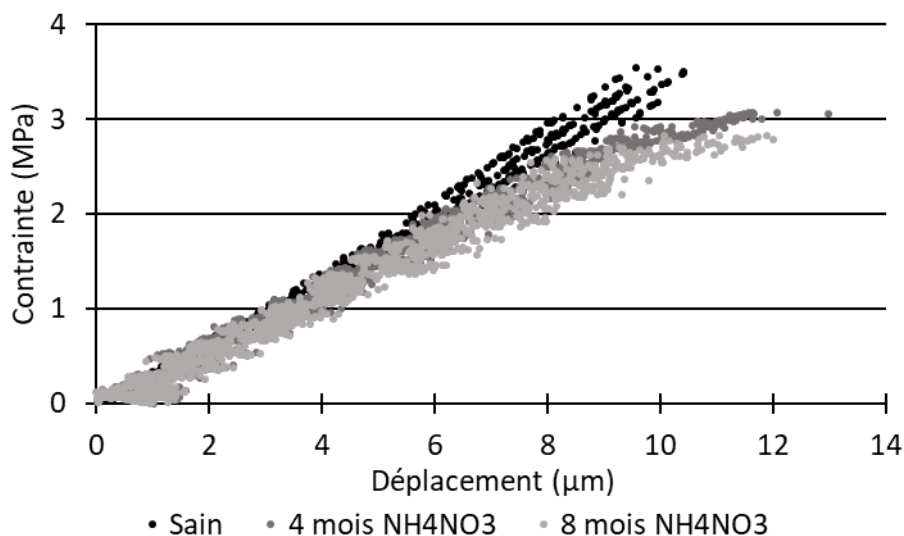


Figure III-44 Evolution du comportement à la traction directe au cours de la dégradation

Cette faible évolution des performances en traction est aussi observée par [Hasni, 2004] où après 222 jours de dégradation la résistance mécanique n'a diminué que de 10 % comme c'est le cas pour les bétons bas-pH. Cependant, [Camps, 2008] a réalisé une étude de l'évolution de la résistance en traction directe sur des bétons fibrés à base de liant CEM I et CEM V. Après 9 mois de dégradation dans une solution de nitrate d'ammonium concentrée à 6 mol/L il observe

une diminution de la résistance en traction directe de 50% pour les bétons CEMVF et de 34% pour les bétons CEM IF. Un changement est aussi observé au niveau de la rigidité du matériau où celle-ci est diminuée de moitié après 9 mois de dégradation contrairement aux bétons bas-pH où la rigidité est très peu impactée après 8 mois de dégradation.

### *III.3.3. Evolution du comportement différé des bétons bas-pH*

Préalablement au lancement de l'essai de fluage, les éprouvettes sont, en sortie de cure, immergées dans une solution à l'équilibre avec la solution interstitielle des bétons jusqu'à stabilisation de la masse.

Au lancement de l'essai, les échantillons soumis à la dégradation chimique sont immergés dans une solution de nitrate d'ammonium concentrée à 6 mol/L et avec un rapport S/V = 6 m<sup>-1</sup>. Les échantillons de contrôle sont immergés dans une solution à l'équilibre avec la solution interstitielle.

Pour les essais de fluage, les échantillons sont placés sur les bâtis de telle sorte que chaque bâti soit composé d'une éprouvette immergée dans la solution de nitrate d'ammonium et d'une éprouvette immergée dans la solution à l'équilibre.

Les bâtis ont été mis sous chargement avec une contrainte correspondant à 30% de leur résistance en compression soit 22,5 MPa pour la formulation T<sub>L</sub> et 24 MPa pour la formulation T<sub>CV</sub>. Avant le maintien en charge à l'aide du ballon d'azote, 3 cycles de chargement/déchargement ont été effectués pour combler tous les possibles jeux du système. Une fois le dernier cycle de chargement effectué le ballon d'azote est ouvert afin de maintenir la charge dans le système.

La Figure III-45 présente les déformations totales des bétons issus de nos deux formulations. Le même résultat peut être observé que celui obtenu par [Sellier et al, 2011], [Nguyen, 2005] sur des bétons ordinaires. L'immersion des bétons dans une solution lixivante entraîne une accélération de la cinétique de fluage par rapport à une immersion dans une solution à l'équilibre.



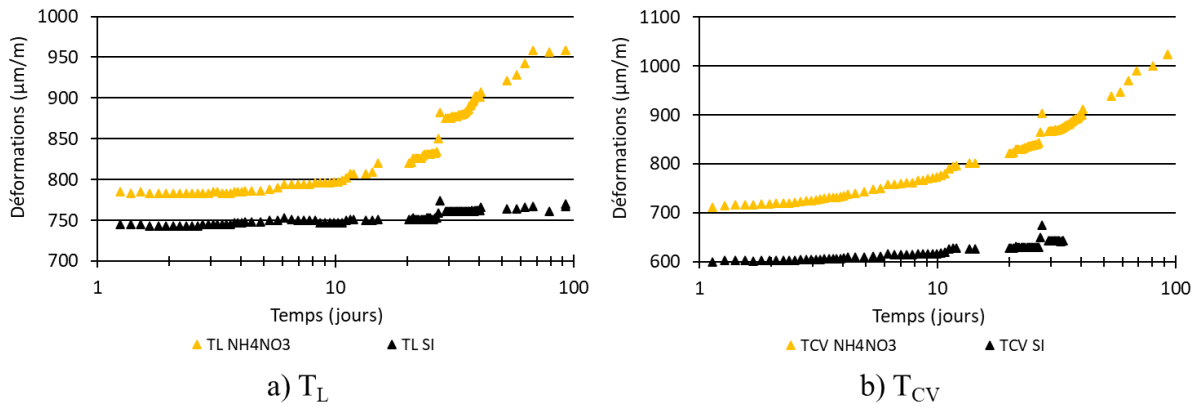


Figure III-45 Déformations totales des bétons bas-pH TL (a) et TCV (b)

Enfin, nous avons comparé les déformations des bétons bas-pH sous dégradation et à l'équilibre avec des résultats issus de la littérature. Il s'agit des résultats de [Hasni, 2004] obtenus pour des CEM I et des CEM V immergés soit dans une solution de nitrate d'ammonium du même type que celle que nous avons utilisée, soit dans une solution de chaux. Les déformations de fluage des bétons à l'équilibre sont comparées à celles obtenues par [Leung PahHang, 2015] sur des bétons bas-pH, identiques à notre étude, en condition endogène à 20°C. Les résultats sont présentés dans la Figure III-46 pour TL et dans la Figure III-47 pour TCV.

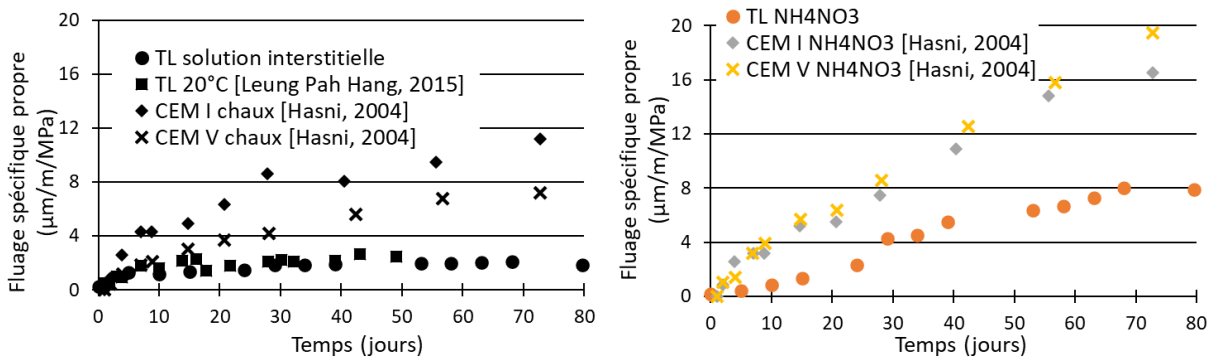


Figure III-46 Comparaison des déformations des bétons TL avec [Hasni, 2004] et [Leung PaH Hang, 2015]

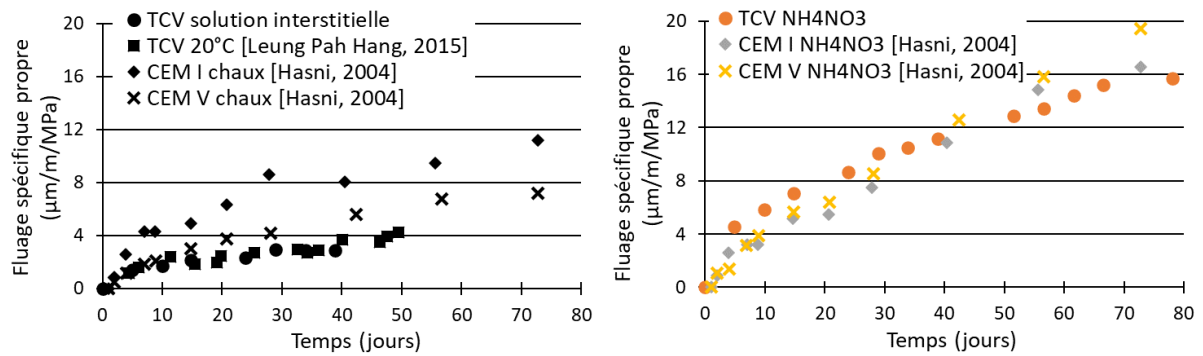


Figure III-47 Comparaison des déformations des bétons Tcv avec [Hasni, 2004] et [Leung Pah Hang, 2015]

Pour les deux formulations, les bétons immergés dans la solution interstitielle présentent des déformations équivalentes à celles obtenues par [Leung Pah Hang, 2015]. Ces déformations restent plus faibles que celles observées sur des bétons CEM I et CEM V immergés dans une solution de chaux.

Pour le cas des bétons immergés dans la solution de nitrate d'ammonium on observe une différence entre la formulation T<sub>L</sub> et T<sub>CV</sub>. En effet, alors que les bétons T<sub>CV</sub> présentent des déformations équivalentes à celles observées par [Hasni, 2004] sur des CEM I et CEM V, les bétons T<sub>L</sub> présentent des déformations deux fois inférieures.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons réalisé une étude expérimentale dans l'objectif de caractériser l'évolution de la porosité et l'évolution du comportement mécanique sous dégradation des liants bas-pH. Les échantillons sont, avant essais, immergés dans une solution de nitrate d'ammonium identique à celle utilisée pour le chapitre II.

A l'aide d'essais de porosité à l'eau et de porosité accessible au mercure nous avons pu montrer une augmentation de la porosité des pâtes de liant bas-pH au cours de la dégradation chimique. Cette augmentation de porosité, linéaire en fonction de l'épaisseur dégradée est due à la décalcification des hydrates et donc des C-S-H étant donné qu'ils sont la phase majoritaire présente dans les liants bas-pH. Par comparaison avec des résultats issus de la littérature, le gain de porosité des liants bas-pH reste moins important que celui pour des pâtes de ciment ordinaires à base de CEM I. Finalement, à partir de ces résultats expérimentaux, nous avons pu définir une loi d'évolution linéaire de la porosité dans l'épaisseur dégradée qui est fonction de l'évolution des rapports C/S des hydrates lors de la dégradation chimique.

Nous avons ensuite réalisé des essais de compression en déplacement à plusieurs échéances de dégradation sur pâtes de liants bas-pH. Les échantillons dégradés chimiquement montrent un changement de comportement au cours de la dégradation, passant d'un comportement fragile à l'état sain vers un comportement plastique voire adoucissant et avec une certaine ductilité. La diminution du module dans la zone dégradée est semblable à celle de liants de type CEM I et de liants avec ajout de fumée de silice. Cependant les liants bas-pH présentent un module initial plus important que celui des liants ordinaires. Ainsi, même pour des épaisseurs dégradées importantes, les propriétés résiduelles des liants bas-pH restent conséquentes. De même que pour la porosité, nous avons mis au point une loi d'évolution du module dans l'épaisseur dégradée nous permettant de calculer la perte de module en fonction de l'épaisseur dégradée. A l'aide d'un modèle d'endommagement-plasticité nous avons simulé l'évolution du comportement en compression des pâtes bas-pH  $T_L$ . L'évolution du comportement mécanique est dû au report des contraintes depuis la zone dégradée sur le cœur du matériau encore sain.

Finalement, nous avons réalisé la même étude expérimentale sur béton. Ceux-ci présentent le même type d'évolutions mécaniques que pour les pâtes, à savoir une perte de module et de résistance. Cependant, ces pertes mécaniques sont plus faibles que pour des bétons à base de CEM I et CEM V. De plus, nous avons réalisé un nouvel essai de dégradation chimique couplé

à un chargement mécanique. Comme pour les bétons ordinaires, on observe une augmentation de la cinétique de fluage lorsqu'il est couplé à une dégradation chimique. Dans le cas de la formulation T<sub>CV</sub> on observe des déformations de fluage sous dégradation équivalente à celles de bétons type CEM I ou CEM V alors que, dans le cas de la formulation T<sub>L</sub>, on observe des déformations divisées par un facteur 2 par rapport à ces mêmes bétons type CEM I, CEM V.



---

## **Conclusion générale & Perspectives**

---



## Conclusion générale

Dans le cadre du projet CIGÉO, les dispositifs de fermeture (galeries ou liaison surface/fond) sont prévus pour être des structures composites comprenant un noyau d'argile gonflante mécaniquement contrainte entre des massifs d'appui en béton.

Afin de préserver au mieux les propriétés des argiles, les bétons de ces appuis ont été formulés pour avoir une réactivité moindre dans ce contexte. S'agissant de structures massives et monolithiques, une autre spécification sur la chaleur d'hydratation a contraint ces formulations. C'est ainsi que les bétons « faible chaleur d'hydratation/bas-pH » ont été formulés.

Le chapitre I a été consacré à la revue bibliographique de ces liants « faible chaleur d'hydratation/bas-pH ». Il s'agit de liants ternaires basés sur un mélange CEM I-fumée de silice auquel est ajouté soit des cendres volantes, soit du laitier de hauts-fourneaux. La conséquence de tels mélanges est l'abaissement de la chaleur d'hydratation telle que la température mesurée au calorimètre Langavant ne dépasse pas 20°C et qu'à hydratation complète, le pH de la solution interstitielle ne dépasse pas la valeur de 11.

Ainsi, ces liants spécifiques présentent la particularité d'une absence de portlandite dans le matériau (causée par la forte teneur en silice) et de la présence de C-S-H de rapport C/S inférieur à 1 contrairement aux C-S-H de liants classiques où le rapport C/S est supérieur à 1,5. De plus, ces liants présentent une évolution chimique à long terme due à des échanges de calcium entre les phases hydratées au rapport C/S élevées et la silice encore anhydre. Cependant, l'étude bibliographique a montré qu'il existe peu de données quant à l'évolution de ces liants au cours d'une dégradation chimique. De même, les modèles de dégradation ne sont pas capables de reproduire l'évolution chimique à long terme en condition endogène. Enfin, il existe un manque de données quant à l'impact de la dégradation chimique sur le comportement des liants bas-pH d'un point de vue chimique et mécanique.

Avec le chapitre II, nous avons donc mis en place un programme expérimental ayant pour objectif de caractériser l'évolution chimique des liants bas-pH sous dégradation chimique. Pour cela, un protocole de dégradation a été utilisé avec un essai accéléré pour obtenir des épaisseurs dégradées significatives, d'une part, et un essai de dégradation à l'eau, afin de comparer les mécanismes de dégradation, d'autre part. L'évolution de l'épaisseur dégradée a été caractérisée à l'aide de deux méthodes : la pulvérisation d'indicateurs colorés et des analyses MEB/EDS. Les résultats montrent que les liants bas-pH présentent des cinétiques de décalcification plus



faibles que pour les liants ordinaires. De plus, les analyses MEB/EDS ont mis en évidence que les deux protocoles de dégradation entraînent le même mécanisme de dégradation, à savoir une avancée de fronts de dégradation avec une diminution du rapport C/S jusqu'à une valeur limite de 0,1. Enfin, la cinétique de décalcification des hydrates issus de l'hydratation court terme (avant 28 jours) est plus importante que celle des hydrates issus du rééquilibrage du matériau.

A partir de ces résultats expérimentaux, nous avons proposé un modèle capable de reproduire l'évolution chimique des liants bas-pH en conditions endogènes et exogènes. Ce modèle est basé sur l'équation de conservation de la masse de calcium qui intègre les cinétiques d'échanges. Cependant, de manière à pouvoir simuler les phénomènes de rééquilibrage à long terme et la dégradation chimique on propose une nouvelle expression du temps caractéristique. Ce temps caractéristique est défini de manière à reproduire les évolutions de la microstructure observées expérimentalement.

La simulation a été réalisée pour le liant  $T_L$  et le modèle est capable de décrire les phénomènes de rééquilibrage et la dégradation chimique.

Le chapitre III présente l'impact de la dégradation chimique sur le comportement mécanique. Pour cela nous avons réalisé une campagne expérimentale sur pâte et béton. Dans le cas des pâtes, une étude sur l'évolution de la porosité et sur le comportement mécanique en compression a été effectuée. La dégradation chimique entraîne une augmentation de la porosité due à la décalcification des C-S-H. Cependant cette augmentation est plus faible que celle observée pour des liants ordinaires étant donnée l'absence de Portlandite dans les matériaux bas-pH. A partir de ces résultats, nous avons proposé une loi d'évolution de porosité en fonction de l'évolution des rapports C/S.

Les résultats des essais de compression ont montré un changement de comportement des pâtes bas-pH. Ainsi, avec l'évolution de l'épaisseur dégradée, le comportement passe d'un comportement fragile à un comportement plastique. Ce changement de comportement est dû à la perte de propriété mécanique dans la zone dégradée. Celle-ci, à cause de sa perte de rigidité, va entraîner un report de contrainte sur le cœur du matériau encore sain. Cependant, les résistances mécaniques restent conséquentes et sont supérieures à celles des liants ordinaires. Ces écarts sont dus à la différence de porosité induite par la dégradation chimique. En effet, les liants bas-pH n'ont une augmentation que de la microporosité due à la décalcification des C-S-H alors que les liants ordinaires ont aussi une augmentation de porosité liée à la dissolution de portlandite. A partir de ces essais, nous avons défini des lois d'évolutions des propriétés

mécaniques en fonction de l'évolution des rapports C/S qui permettent de reproduire le comportement macroscopique du matériau.

Enfin, nous avons réalisé une étude expérimentale sur bétons à l'aide d'essai de comportement en compression, en traction directe et d'un essai couplant dégradation chimique et chargement en compression. Les bétons bas-pH ont montré le même type d'évolution des performances mécaniques que les bétons ordinaires avec, néanmoins, des pertes mécaniques qui sont beaucoup plus faibles.



## Perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit pourrait être suivi par de nouvelles études complémentaires. En effet, il serait intéressant de tester le modèle d'évolution chimique sur le liant  $T_{CV}$  dans l'objectif de confronter les résultats avec ceux de notre campagne expérimentale. Pour cela, il est nécessaire de réaliser la modélisation de l'hydratation court-terme du liant  $T_{CV}$ .

De plus, le modèle repose sur l'évolution des cinétiques de microdiffusion dans le matériau. Ce phénomène est pris en compte à l'aide d'un temps caractéristiques et de trois paramètres de calage. De manière à améliorer la loi d'évolution de cette microdiffusion, une étude expérimentale sur l'évolution de la cinétique de microdiffusion serait un atout pour améliorer les prédictions du modèle.

De même, il serait intéressant d'étendre le modèle afin de prendre en compte le phénomène de diffusion de la dégradation chimique dans le matériau. Pour cela, il serait intéressant de menés des essais expérimentaux afin de mesurer l'évolution du coefficient de diffusion des liants bas-pH au cours de la dégradation. En effet, cet ajout permettrait de prédire l'évolution de l'épaisseur dégradée du matériau. Ainsi il serait possible de coupler le modèle d'évolution chimique au modèle mécanique dans le but de prédire l'évolution des performances mécaniques sur toute sa durée de vie.

Les lois d'évolution des propriétés mécanique définies dans le chapitre III pourraient être améliorées. Pour cela, il serait intéressant de réaliser des essais de microindentation de manière à observer l'évolution des propriétés mécaniques dans l'épaisseur dégradée. Ces essais permettraient d'améliorer la prédiction des pertes mécaniques des matériaux au cours de la dégradation chimique.

Il faudrait continuer les essais de dégradation couplés à un chargement mécanique de manière à caractériser l'évolution du comportement des bétons bas-pH soumis à un environnement in-situ.



---

## **Références Bibliographiques**

---

- [Adenot, 1992] Adenot, F. (1992). “Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment.” PhD Thesis, Université d’Orléans.
- [AFPMC-AFREM, 1997] AFPMC-AFREM Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité. (1997). Compte rendu des journées techniques AFPMC-AFREM.
- [Atkinson, 1985] Atkinson, A. (1985). *The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal*. UKAEA Atomic Energy Research Establishment.
- [Bach, 2010] Bach, T. T. H. (2010). “Évolution physico-chimique des liants bas PH hydrates : Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins.” PhD Thesis, Université de Bourgogne.
- [Bach et al, 2012] Bach, T. T. H., Coumes, C. C. D., Pochard, I., Mercier, C., Revel, B., and Nonat, A. (2012). “Influence of temperature on the hydration products of low pH cements.” *Cement and Concrete Research*, 42(6), 805–817.
- [Bary et al, 2014] Bary, B., Leterrier, N., Deville, E., and Le Bescop, P. (2014). “Coupled chemo-transport-mechanical modelling and numerical simulation of external sulfate attack in mortar.” *Cement and Concrete Composites*, 49, 70–83.
- [Bentz et Remond, 1997] Bentz, D. P., and Remond, S. (1997). *Incorporation of fly ash into a 3-D cement hydration microstructure model*. US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of ....
- [Bernard et al, 2008] Bernard, F., Kamali-Bernard, S., and Prince, W. (2008). “3D multi-scale modelling of mechanical behaviour of sound and leached mortar.” *Cement and Concrete Research*, 38(4), 449–458.
- [Bernard et al, 2003] Bernard, O., Ulm, F.-J., and Germaine, J. T. (2003). “Volume and deviator creep of calcium-leached cement-based materials.” *Cement and Concrete Research*, 33(8), 1127–1136.
- [Berry et Malhotra, 1987] Berry, E., and Malhotra, V. M. (1987). “Fly ash in concrete. Supplementary cementing materials for concrete.” *Canadian Government Publishing Centre, Supply and Services Canada Ltd*, (ISBN 0-660-12550-1), 37–163.
- [Bourdette, 1994] Bourdette, B. (1994). “Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d’altération.” PhD Thesis, INSA de Toulouse.
- [Brouwers, 2004] Brouwers, H. J. H. (2004). “The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1.” *Cement and Concrete Research*, H. F. W. Taylor Commemorative Issue, 34(9), 1697–1716.

- [**Buffo-Lacarrière et al, 2007**] Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., and Turatsinze, A. (2007). "Multiphasic finite element modeling of concrete hydration." *Cement and Concrete Research*, 37(2), 131–138.
- [**Calvo et al, 2010**] Calvo, J. G., Hidalgo, A., Alonso, C., and Luco, L. F. (2010). "Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression." *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1290–1297.
- [**Carde, 1996**] Carde, C. (1996). "Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires." PhD Thesis, INSA de Toulouse.
- [**Carde et al, 1996**] Carde, C., François, R., and Torrenti, J.-M. (1996). "Leaching of both calcium hydroxide and CSH from cement paste: Modeling the mechanical behavior." *Cement and concrete research*, 26(8), 1257–1268.
- [**Carde et al, 1997a**] Carde, C., Escadeillas, G., and François, A. H. (1997). "Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water." *Magazine of Concrete Research*, 49(181), 295–301.
- [**Carde et al, 1997b**] Carde, C., and François, R. (1997). "Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties." *Cement and Concrete Research*, 27(4), 539–550.
- [**Carde et François, 1999**] Carde, C., and Francois, R. (1999). "Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes." *Cement and Concrete Composites*, 21(3), 181–188.
- [**Cau-dit-Coumes et al, 2006**] Cau Dit Coumes, C., Courtois, S., Nectoux, D., Leclercq, S., and Bourbon, X. (2006). "Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories." *Cement and Concrete Research*, 36(12), 2152–2163.
- [**Chen et al, 2006**] Chen, J. J., Thomas, J. J., and Jennings, H. M. (2006). "Decalcification shrinkage of cement paste." *Cement and Concrete Research*, 36(5), 801–809.
- [**Codina, 2007**] Codina, M. (2007). "Les bétons bas pH - Formulation, caractérisation et étude à long terme." PhD Thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [**Codina et al, 2007**] Codina, M., Cau-dit-Coumes, C., Le Bescop, P., Verdier, J., and Ollivier, J. P. (2008). "Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements." *Cement and Concrete Research*, 38(4), 437–448.
- [**Constantinides et Ulm, 2004**] Constantinides, G., and Ulm, F.-J. (2004). "The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling." *Cement and Concrete Research*, 34(1), 67–80.
- [**Danèse, 1997**] Danèse S. (1997) Etude du couplage fissuration-dégradation chimique des bétons : fissure modèle sur pâte de ciment. Projet de fin d'études, ENSAIS, Strasbourg, France, 57p.



- [**Dauzères, 2010**] Dauzères, A. (2010). “Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs.” PhD Thesis, Université de Poitiers.
- [**Drouet, 2010**] Drouet, E. (2010). “Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques.” PhD Thesis, Ecole ENS Cachan.
- [**Duschesnes et Bertron, 2013**] Duchesne, J., and Bertron, A. (2013). “Leaching of Cementitious Materials by Pure Water and Strong Acids (HCl and HNO<sub>3</sub>).” *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments: State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 - PAE*, RILEM State-of-the-Art Reports, M. Alexander, A. Bertron, and N. De Belie, eds., Springer Netherlands, Dordrecht, 91–112.
- [**El Bitouri, 2015**] El Bitouri, Y. (2015). “Modélisation chemo-mécanique du béton bas-pH : application au calcul des structures de stockage des déchets radioactifs.” PhD, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [**El Bitouri et al, 2016**] El Bitouri, Y., Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., and Bourbon, X. (2016). “Modelling of chemo-mechanical behaviour of low pH concretes.” *Cement and Concrete Research*, 81, 70–80.
- [**Fries et al, 2007**] Fries, T., Weber, H., and Wetzig, V. (2007). “Low pH shotcrete field tests on Opalinus clay samples, ESDRED.” *Proceedings of the 2nd Low-pH workshop, Madrid June*, 15–16.
- [**Fuji et Kondo, 1981**] Fujii, K., and Kondo, W. (1981). “Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30 °C.” *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2), 645–651.
- [**García et al, 2007**] García, J. L., Alonso, M. C., Hidalgo, A., and Luco, L. F. (2007). “Design of low-pH cementitious materials based on functional requirements.” *Proc. R&D on Low-pH Cement for a Geological Repository, 3rd Workshop, June*, 13–14.
- [**Garcia et Verdier, 2009**] Garcia, V., and Verdier, J. (2009). *Optimisation des formulations des bétons bas-pH*. Rapport interne Andra, C.RP.FSCM.10.0021.
- [**Gérard, 1996**] Gérard, B. (1996). “Contribution des couplages mécanique-chimie : transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs.” PhD Thesis, Ecole ENS Cachan.
- [**Goncalves et Rodriguez, 1991**] Goncalves, A., and Rodriguez, X. (1991). “The resistance of cements to ammonium nitrate attack.” *Special Publication*, 126, 1093–1118.
- [**Leung Pah Hang et al, 2019**] Hang, T. L. P., Verdier, J., Vidal, T., Camps, G., and Bourbon, X. (2019). “Mechanical and transfer properties of low-pH concretes in view of classical HPC substitution in confinement structures.” *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 23(6), 657–674.

- [Hasni, 2004]** Hasni L. (2004) Couplage mécanique-chimie. Rapport ANDRA CRP0CTP 04-003, CEBTP service Recherche Matériaux.
- [Heukamp et al, 2001]** Heukamp, F. H., Ulm, F.-J., and Germaine, J. T. (2001). “Mechanical properties of calcium-leached cement pastes: Triaxial stress states and the influence of the pore pressures.” *Cement and Concrete Research*, 31(5), 767–774.
- [Heukamp et al, 2003]** Heukamp, F. H., Ulm, F.-J., and Germaine, J. T. (2003). “Poroplastic properties of calcium-leached cement-based materials.” *Cement and concrete research*, 33(8), 1155–1173.
- [Jennings, 1992]** Jennings, H. (1992). “The physical and chemical development of calcium silicate hydrate during the setting and hardening of Portland cement.” *Hydration and Setting of cements*.
- [Jennings, 2008]** Jennings, H. M. (2008). “Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II.” *Cement and Concrete Research*, 38(3), 275–289.
- [Justnes, 1992]** Justnes, H. (1992). “Hydraulic binders based on condensed silica fume and slake lime.” *9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi*, 284–290.
- [Kamali et al, 2008]** Kamali, S., Moranville, M., and Leclercq, S. (2008). “Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: experiments and modelling.” *Cement and Concrete Research*, 38(4), 575–585.
- [Kobayashi et al, 2007]** Kobayashi, Y., Yamada, T., Matsui, H., Nakayama, M., Mihara, M., Naito, M., and Yui, M. (2007). “Development of low-alkali cement for application in a JAEA URL.” *Proceeding 3rd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Paris, France, June*, 13–14.
- [Kolani, 2012]** Kolani, B. (2012). “Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers.” PhD Thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [Kuhl et al, 2004]** Kuhl, D., Bangert, F., and Meschke, G. (2004). “Coupled chemo-mechanical deterioration of cementitious materials. Part I: Modeling.” *International Journal of Solids and Structures*, 41(1), 15–40.
- [Lacarrière et al, 2006]** Lacarrière, L., Sellier, A., and Bourbon, X. (2006). “Concrete mechanical behaviour and calcium leaching weak coupling.” *Revue Européenne de Génie Civil*, 10(9), 1147–1175.
- [Le Bellégo et al, 2000]** Le Bellégo C. Le, Gérard B., and Pijaudier-Cabot G. (2000). “Chemo-Mechanical Effects in Mortar Beams Subjected to Water Hydrolysis.” *Journal of Engineering Mechanics*, 126(3), 266–272.
- [Le Bellégo, 2001]** Le Bellégo C. (2001). “Couplages chimi-mécanique dans les structures en béton attaquées par l’eau : étude expérimentale et analyse numérique.” PhD Thesis, Ecole ENS Cachan.

**[Leung Pah Hang, 2015]** Leung Pah Hang, T. (2015). “Les bétons bas pH : comportements initial et différé sous contraintes externes.” PhD Thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier.

**[Lothenbach, 2010]** Lothenbach, B. (2010). “Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems.” *Materials and Structures*, 43(10), 1413–1433.

**[Lothenbach et al, 2010]** Lothenbach, B., Damidot, D., Matschei, T., and Marchand, J. (2010). “Thermodynamic modelling: state of knowledge and challenges.” *Advances in Cement Research*, 22(4), 211–223.

**[Lothenbach et al, 2011]** Lothenbach, B., Scrivener, K., and Hooton, R. D. (2011). “Supplementary cementitious materials.” *Cement and Concrete Research*, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010, 41(12), 1244–1256.

**[Lothenbach et al, 2008]** Lothenbach, B., Wieland, E., Schwyn, B., Figi, R., and Rentsch, D. (2008). “Hydration of ‘low pH’ cements.” Proceeding International workshop on the mechanisms and modelling of cement/waste Interactions, 12–16.

**[Mainguy et al, 2000]** Mainguy, M., Tognazzi, C., Torrenti, J.-M., and Adenot, F. (2000). “Modelling of leaching in pure cement paste and mortar.” *Cement and Concrete Research*, 30(1), 83–90.

**[Martino, 2007]** Martino, J. B. (2007). “Low heat high performance concrete used in a full-scale tunnel seal.” *Proceeding 3rd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Paris, June*, 13–14.

**[Matte et al, 1999]** Matte, V., and Moranville, M. (1999). “Durability of reactive powder composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes.” *Cement and Concrete Composites*, 21(1), 1–9.

**[Mazars, 1984]** Mazars, J. (1984). “Application de la mécanique de l’endommagement au comportement non linéaire et à la rupture du béton de structure.” PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6.

**[Moranville et al, 2004]** Moranville, M., Kamali, S., and Guillon, E. (2004). “Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments—experiment and modeling.” *Cement and Concrete Research*, H. F. W. Taylor Commemorative Issue, 34(9), 1569–1578.

**[Munoz, 2000]** Munoz, P. (2000). “Rhéologie des bétons durcis : approche couplée de la modélisation des retraits et fluages de bétons à hautes et très hautes performances.” PhD Thesis, INSA de Toulouse.

**[NF EN 197-1, 2012]** Norme Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, Avril 2012.

**[NF EN 13263-1, 2009]** Norme Fumée de silice pour béton - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité Mai 2009.

- [NF EN 450-1, 2005] Norme Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and Compliance criterias, Octobre 2005
- [NF EN 12390-3, 2003] Norme "Essais pour béton durci - Partie 3 : résistance à la compression des éprouvettes", Avril 2012
- [NF P18-427, 1996] Norme "Béton - Détermination des variations dimensionnelles entre deux faces opposées d'éprouvettes de béton durci"
- [NF EN 12390-6, 2012] Norme "Essais pour béton durci - Partie 6 : détermination de la résistance en traction par fendage d'éprouvettes", Avril 2012.
- [NF EN 14651+A1, 2007] Méthode d'essai du béton de fibres métalliques. Mesurage de la résistance à la traction par flexion (Limite de proportionnalité (LOP), résistance résiduelle). AFNOR, Décembre 2007.
- [TC 162-TDF Rilem, 2001] Test and design methods for steel fiber reinforced concrete: Uniaxial tension test for steel fiber reinforced concrete. *Materials and Structures*, 34, 3-6.
- [Nguyen et al, 2007] Nguyen, V. H., Colina, H., Torrenti, J. M., Boulay, C., and Nedjar, B. (2007). "Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete: Part I: Experimental results." *Nuclear Engineering and Design*, 237(20–21), 2083–2089.
- [Nguyen, 2005] Nguyen, V.-H. (2005). "Couplage dégradation chimique-comportement en compression du béton." PhD Thesis, Ecole des Ponts ParisTech.
- [Nischiuchi et al, 2007] Nischiuchi, T., Yamamoto, T., Hironaga, M., and Ueda, H. (2007). "Mechanical properties of low pH concretes, LAC, HFSC AND SAC." *Proceeding 3rd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Paris, June*, 13–14.
- [Papadakis, 2000] Papadakis, V. G. (2000). "Effect of fly ash on Portland cement systems: Part II. High-calcium fly ash." *Cement and Concrete Research*, 30(10), 1647–1654.
- [Perlot, 2005] Perlot, C. (2005). "Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs." PhD Thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [Peycelon et al, 2006] Peycelon, H., Blanc, C., and Mazoin, C. (2006). "Long-term behaviour of concrete: Influence of temperature and cement binders on the degradation (decalcification/hydrolysis) in saturated conditions." *Revue européenne de génie civil*, 10(9), 1107–1125.
- [Richardson, 1999] Richardson, I. G. (1999). "The nature of C-S-H in hardened cements." *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1131–1147.
- [Richardson, 2000] Richardson, I. G. (2000). "The nature of the hydration products in hardened cement pastes." *Cement and Concrete Composites*, 22(2), 97–113.

- [Richardson et Groves, 1993]** Richardson, I. G., and Groves, G. W. (1993). “The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes.” *Cement and Concrete Research*, 23(1), 131–138.
- [Roosz et al, 2018]** Roosz, C., Vieillard, P., Blanc, P., Gaboreau, S., Gailhanou, H., Braithwaite, D., Montouillout, V., Denoyel, R., Henocq, P., and Madé, B. (2018). “Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modelling.” *Applied Geochemistry*, 92, 140–156.
- [Schneider et Chen, 1998]** Schneider, U., and Chen, S.-W. (1998). “The Chemomechanical Effect and the Mechanochemical Effect on High-Performance Concrete Subjected to Stress Corrosion.” *Cement and Concrete Research*, 28(4), 509–522.
- [Schneider et al, 1986]** Schneider, U., Nägele, E., and Dumat, F. (1986). “Stress corrosion-initiated cracking of concrete.” *Cement and Concrete Research*, 16(4), 535–544.
- [Schneider et Chen, 1999]** Schnieder, U., and Chen, S.-W. (1999). “Behavior of High-Performance Concrete (HPC) under Ammonium Nitrate Solution and Sustained Load.” *Materials Journal*, 96(1), 47–51.
- [Sellier et al, 2011]** Sellier, A., Buffo-Lacarrière, L., Gonnouni, M. E., and Bourbon, X. (2011). “Behavior of HPC nuclear waste disposal structures in leaching environment.” *Nuclear Engineering and Design*, 241(1), 402–414.
- [Sellier et al, 2016]** Sellier, A., Multon, S., Buffo-Lacarrière, L., Vidal, T., Bourbon, X., and Camps, G. (2016). “Concrete creep modelling for structural applications: non-linearity, multi-axiality, hydration, temperature and drying effects.” *Cement and Concrete Research*, 79, 301–315.
- [Soive et al 2016]** Soive, A., Roziere, E., and Loukili, A. (2016). “Parametrical study of the cementitious materials degradation under external sulfate attack through numerical modeling.” *Construction and Building Materials*, 112, 267–275.
- [Soive et al 2017]** Soive, A., and Tran, V. Q. (2017). “External sulfate attack of cementitious materials: New insights gained through numerical modeling including dissolution/precipitation kinetics and surface complexation.” *Cement and Concrete Composites*, 83, 263–272.
- [Taylor, 1997]** Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford.
- [Taylor et al, 2010]** Taylor, R., Richardson, I. G., and Brydson, R. M. D. (2010). “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*, 40(7), 971–983.
- [Tognazzi, 1998]** Tognazzi, C. (1998). “Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation.” PhD Thesis, INSA de Toulouse
- [Torrenti et al, 1998]** Torrenti J.M., Adenot F., Tognazzi C., Danese S., Poyet S. (1998) Application du modèle de dégradation du béton au cas des milieux fissurés et au couplage avec

la mécanique. Concrete: from material to structure. Proceedings of the international RILEM conf., Arles, France

**[Torrenti et al, 2008]** Torrenti, J. M., Nguyen, V. H., Colina, H., Le Maou, F., Benboudjema, F., and Deleruyelle, F. (2008). “Coupling between leaching and creep of concrete.” *Cement and concrete research*, 38(6), 816–821.

**[Soive et al 2018]** Tran, V. Q., Soive, A., and Baroghel-Bouny, V. (2018). “Modelisation of chloride reactive transport in concrete including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation.” *Cement and Concrete Research*, 110, 70–85.

**[Ulm et al, 2003]** Ulm, F.-J., Lemarchand, E., and Heukamp, F. H. (2003). “Elements of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales.” *Engineering Fracture Mechanics*, 70(7), 871–889.

**[Ulm et al, 1999]** Ulm Franz-Josef, Torrenti Jean-Michel, and Adenot Frédéric. (1999). “Chemoporoplasticity of Calcium Leaching in Concrete.” *Journal of Engineering Mechanics*, 125(10), 1200–1211.

**[Vuorinen et Lehtikoinen, 2005]** Vuorinen, U., and Lehtikoinen, J. (2005). “Low pH grouting cements-Results of leaching experiments and Modelling.” *Proceeding 2nd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Madrid, Spain, June*, 15–16.

**[Waller, 1999]** Waller, V. (1999). “Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression.” Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

**[Wang et al, 2019]** Wang, J., Lacarrière, L., and Sellier, A. (2019). “Multicomponent modelling of cement paste dehydration under different heating rates.” *Materials and Structures*, 52(1), 6.

**[Wang et al, 2012]** Wang, J., Wu, X., Wang, J., Liu, C., Lai, Y., Hong, Z., and Zheng, J. (2012). “Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag–fly ash–metakaolin cementitious materials.” *Microporous and Mesoporous Materials*, 155, 186–191.



---

**ANNEXES**

---



**ANNEXE A : Notation cimentière**

CCN	Formule	Nom
C	CaO	Oxyde de calcium
S	SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de silicium
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde de fer (III)
f	FeO	Oxyde de fer (II)
H	H <sub>2</sub> O	Eau
N	Na <sub>2</sub> O	Oxyde de sodium
K	K <sub>2</sub> O	Oxyde de potassium
P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentoxyde de phosphore
T	TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
M	MgO	Oxyde de magnésium
$\bar{C}$	CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
$\bar{S}$	SO <sub>3</sub>	Trioxycide de soufre

# ANNEXE B : Fiches techniques des constituants des liants


**CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF**

Usine du TEIL

NF EN 197-1 NF P 15-317 XP P15-319 NF P 15-318

NF EN 196-10

Fiche produit  
techniqueN° de certificat CE :  
0333-CPD-1203
**• Constituants et composition du ciment**

Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs (g/t)	
Clinker	97	Calcaire (LL)	3	Gypse	2,7	Agent de mouture	AMA 14 1100
C3S	67,0	C4AF	7,0				
C3A	4,05	C2S	19,9				

**• Caractéristiques physiques et mécaniques**

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NFD02)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 1 jour (MPa)	18,9				
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	32,1	18		18	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	67,5	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	624,3				
Début de prise (min)	181	40		60	
Stabilité (mm)	0,7		5		5
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,16				
Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3524,53				
Q12h (J/g)	199,3				
Q41h (J/g)	294,26				
L'	61,6				

**• Caractéristiques chimiques (%)**

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318, NF P 15-317, XP P 15-319)

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO <sub>2</sub>	22,71		S--	< 0,10	0,20	Insolubles	0,35	0,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,03	8,00	Cl-	< 0,10	0,10	CO <sub>2</sub>	0,84	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,33		Perte au feu	1,33	3,00	CaO libre	0,54	
CaO	67,00		TiO <sub>2</sub>	ND		Valeur usine		
MgO	0,95	3,00	Cr VI	< 2 PPM	2 PPM	moyenne		Coef var (%)
K <sub>2</sub> O	0,17		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08		Alcalins actifs	0,21	0,1
Na <sub>2</sub> O	0,10		Non dosé	-0,03		Na <sub>2</sub> OEq	0,21	
SO <sub>3</sub>	2,13	2,50	IS	< 23,5	23,50			
Total : 100								

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

■ : Caractéristique modifiée / fiche précédente

ND : non dosé

Révision du

18/03/2011

Le Teil : livraison en sac et en vrac

**Notice Produit**  
Edition Juin 2011  
Numéro 282  
Version 2011-191  
CONDENSIL S95 DM

## CONDENSIL S95 DM

Fumée de silice densifiée mécaniquement pour bétons hautes performances et haute durabilité

Conforme à la norme NF P 18-502 et pr NF EN 13263-1



Construction

<b>Présentation</b>	La fumée de silice CONDENSIL S95 DM est une silice ultra fine issue de l'industrie de la fabrication du silicium ou des alliages à base de silicium.
<b>Domaines d'application</b>	La fumée de silice CONDENSIL S95 DM permet de fabriquer des : <ul style="list-style-type: none"> <li>■ BHP et BTHP</li> <li>■ Bétons résistants aux milieux agressifs : <ul style="list-style-type: none"> <li>- domaines agricoles : ensilage, stockage d'engrais, aires de stabulation, ...</li> <li>- milieu industriel : industriels chimiques et agro-alimentaires, sucreries, conserveries, laiteries, bacs de retentions, ...</li> <li>- stations services : béton en contact d'huiles et de carburants</li> <li>- aires de lavage</li> <li>- milieu marin : digue, aménagement portuaire, ...</li> <li>- zone de montagne : présence d'eau pure ou de sels de déverglaçage</li> <li>- stations d'épuration, égouts, caniveaux, ...</li> </ul> </li> <li>■ Bétons pompables</li> <li>■ Bétons projetés</li> </ul>
<b>Caractères généraux</b>	La fumée de silice CONDENSIL S95 DM confère aux bétons les propriétés suivantes : <ul style="list-style-type: none"> <li>■ améliore les performances mécaniques à longs termes : résistances en compression, flexion et traction</li> <li>■ augmente le module d'élasticité</li> <li>■ réduit le fluage</li> <li>■ améliore la résistance à l'abrasion et à l'érosion</li> <li>■ améliore la durabilité en milieux agressifs</li> <li>■ diminue les risques d'expansion dus aux phénomènes d'alcali-réaction</li> <li>■ diminue la perméabilité aux gaz et aux liquides</li> <li>■ facilite le pompage de tous les bétons mêmes peu dosés en ciment,</li> <li>■ réduit les risques de ségrégations</li> </ul>
<b>Caractéristiques</b>	
<b>Coloris</b>	Gris
<b>Conditionnement</b>	Vrac Big-Bags de 900 kg
<b>Stockage</b>	Dans un local à l'abri de l'humidité
<b>Conservation</b>	Dans son emballage d'origine intact, le produit se conserve 3 ans.



## 1. DEFINITION

Ecocem, le laitier granulé de haut fourneau moulu CE produit par ECOCEM France à Fos sur Mer (13), répond à la norme européenne NF EN 15167-1, 2006 : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité.

Le certificat CE de conformité 1164-CPD-LGM001, a été délivré le 07 Mars 2011, par le CERIB, organisme notifié n°1164.

## 2. FABRICATION

Ecocem est obtenu par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau.

Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie du haut-fourneau de Fos sur Mer, au moyen d'un granulateur de nouvelle génération (INBA®).

Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90% (mesure par diffraction de rayons X).

Ecocem est livré en vrac.

## 3. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique centésimale moyenne d'Ecocem est donnée dans le tableau ci-dessous :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> O éq.
36,7	11,3	0,6	42,7	7,0	0,3	0,5	0,2	0,01	1,0	0,7

## 4. CIMENT DE REFERENCE

CEM I 42.5 R	Finesse Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	C3A (%)	Na <sub>2</sub> O éq. (%)	Temps de prise initial (minutes)	Résistances en Compression (MPa)	
Limites	> 300	> 6 et < 12	> 0,5 et < 1,2		7 jours	28 jours
Caractéristiques	410	0	0,7	140	46	50,5


## 5. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES PRINCIPALES NORMALISEES

FORMULATION		Résistances (MPa)		Indice d'activité		Temps de prise initial (minutes)	
Ecocem	CEM I 42,5 R	7 jours	28 jours	7 jours	28 jours	Valeur	Limite supérieure
0%	100%	46	58,5	-	-	140	
50%	50%	33,5	59	73%	101%	185	280

## 6. AUTRES CARACTERISTIQUES

Surface spécifique Blaine :	4500 cm <sup>2</sup> /g
Masse volumique :	2,90 g/cm <sup>3</sup>
Refus à 32 μ :	2%
Indice de couleur (L*):	90

## ANNEXE C : Fiches techniques des constituants des bétons


 <p><b>Carrières du Boulonnais</b></p> <p>Tél : 03.21.99.67.00 Fax : 03.21.99.67.10</p>	<p><b>S.A.S. CARRIERES DU BOULONNAIS</b> 62250 FERQUES R.C. CALAIS B 641 759 660 - APE 142A</p>	
	<p><b>Fiche Technique Produit</b></p> <p>SABLE lavé 0/4 mm à 7 % de fines (SL0704)</p>	
Référence normative	NF P 18-545, article 10	
Nature Pétrographique	Code : A	
Utilisation	Calcaire viséen dur compact Granulats pour bétons hydrauliques	

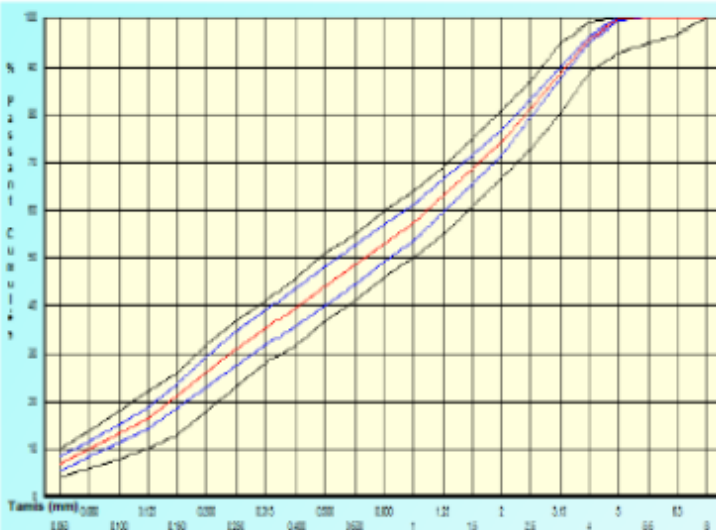
  

Spécifications contractuelles :											
	20	1.40	0	2	1	0,5	0,25	0,125	f	FM	MB
Tamis (mm)	8	5,6	4	2	1	0,500	0,250	0,125	0,063		
Vss			99,0		64,0		37,0		10,0	3,15	1,50
Vsi	100,0	95,0	89,0		50,0		23,0		4,0	2,55	
Vss + U			100,0		68,0		41,0		12,0	3,30	2,00
Vsi - U		94,0	87,0		46,0		19,0		2,0	2,40	
Sf max					4,24		4,24			0,180	

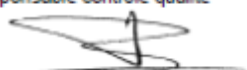
Résultats : Granularité et propreté : Période du 26/01/12 au 26/07/12 (6 mois)  
Autres caractéristiques : Période du 26/01/12 au 26/07/12 (6 mois)

	20	1.40	0	2	1	0,5	0,25	0,125	f	FM	MB
Tamis (mm)	8	5,6	4	2	1	0,500	0,250	0,125	0,063		
maxi			97,0		65,2		38,0		11,9	3,10	0,70
Xf+1,25 Sf			96,6		61,3		34,6		8,4	2,97	0,47
moyenne Xf	100,0	100,0	95,8	74,3	57,4	44,3	31,1	16,4	7,0	2,81	0,34
Xf - 1,25 Sf	100,0	100,0	95,1		53,5		27,5		5,5	2,65	
mini	100,0	100,0	94,0		49,8		25,3		5,0	2,49	
Ecart type Sf	0,00	0,00	0,59	2,14	3,14	3,26	2,84	1,71	1,19	0,130	0,110
nb. valeurs	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59

Fuseau de régularité 



Autres Caractéristiques		
	Valeur	Dernier Essai
WA24	0,5 %	26/08/12
S total	0,09 %	13/01/12
Cl-	<0,0002%	13/01/12
Na2O équ.	21,8mg/kg	13/01/12
MVR	2,67 t/m3	26/08/12
A R	NR	13/01/12
PO	Négatif	13/01/12
ImP	Néant	23/07/12
SO3	0,06 %	13/01/12

Date et visa du responsable contrôle qualité  
30/07/12 

Fiche n°: 1189

Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité

 <b>Carrières du Boulonnais</b>  Tél : 03.21.99.67.00 Fax : 03.21.99.67.10	<b>S.A.S. CARRIERES DU BOULONNAIS</b> 62250 FERQUES R.C. CALAIS B 541 750 550 - APE 142A	
	<b>Fiche Technique Produit</b>  GRAVILLON lavé 4/12 mm (GL0412)	
Référence normative	NF P 18-545, Article 10 Code : A	
Nature Pétrographique	Calcaire viséen dur compact	
Utilisation	Granulats pour bétons hydrauliques	

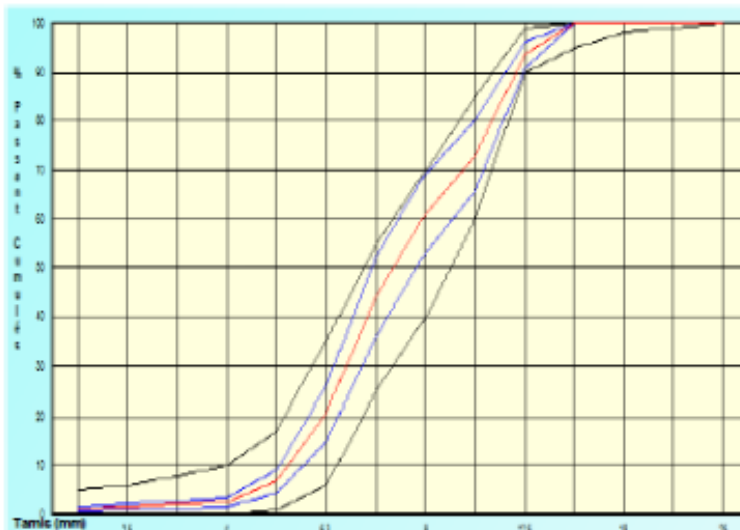
**Spécifications contractuelles :**

	20	1.40	D	D/1.4	d	d/2	f	FI	LA
Tamis (mm)	25	18	12,5	9	4	2			
Vss			99.0	70.0	10.0	5.0	4.00	20	30
Vsi	100.0	98.0	90.0	40.0					
Vss + U			100.0	76.0	15.0	6.0	4.30	24	33
Vsi - U		97.0	85.0	34.0					
Sf max				9.09					

**Résultats :** Granularité et propreté : Période du 05/05/12 au 05/11/12 (6 mois)  
Autres caractéristiques : Période du 05/11/10 au 05/11/12 (24 mois)

	20	1.40	D	D/1.4	d	d/2	f	FI	LA
Tamis (mm)	25	18	12,5	9	4	2			
maxi			97.0	74.5	4.3	2.4	1.33	14	26
Xf+1,25 Sf			96.2	69.4	3.4	1.7	0.81		25.2
moyenne Xf	100.0	100.0	93.6	61.3	2.4	1.1	0.54	12.8	23.7
Xf - 1,25 Sf	100.0	100.0	91.0	53.3					
mini	100.0	100.0	87.0	42.4					
Ecart type Sf	0.00	0.00	2.08	6.46	0.79	0.42	0.220		1.20
nb. valeurs	51	51	51	51	51	51	51	10	24

Fuseau de régularité  de fabrication  Moyenne de fabrication 


**Autres Caractéristiques**

	Valeur	Demier Essai
MVR	2,67 t/m3	03/09/12
WA24	0,7 %	03/09/12
Na2O équ.	5,6 mg/kg	16/01/12
S total	0,03 %	16/01/12
Cl-	<0,0002%	16/01/12
MBF	1,9 g/kg	11/10/12
ImP	Néant	25/10/12
A R	NR	16/01/12

Sensibilité au gel-dégel: GA.  
Boulettes d'argile : Néant (25/10/2012)  
Présence éventuelle de nodules ferreux.

Date et visa du responsable contrôle qualité

05/11/12

Fiche n°: 1238



Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité

# CHRYSO® Fluid Optima 175

## Superplastifiant Haut réducteur d'eau



CHRYSO® Fluid Optima 175 est un superplastifiant de nouvelle génération à base de polycarboxylate et de phosphonate modifiés. Il permet d'obtenir des bétons à ouvrabilité importante, tout en ayant une diminution du rapport eau/ciment.

Il permet également de garder dans le temps l'ouvrabilité du béton frais sans retard de prise préjudiciable.

CHRYSO® Fluid Optima 175 est particulièrement adapté pour les bétons prêts à l'emploi et pour la mise au point des bétons fluides demandant des résistances élevées à court et long terme.

### Informations indicatives

- Nature : liquide
- Couleur : Jaune
- Densité (20°C) : 1,055 ± 0,010
- pH : 6,00 ± 1,00
- Extrait sec (halogène) : 30,00 % ± 1,50 %
- Extrait sec (EN 480-8) : 30,50 % ± 1,50 %
- Teneur en Na<sub>2</sub>O équivalent : ≤ 1,00 %
- Teneur en ions Cl<sup>-</sup> : ≤ 0,10 %
- Durée de vie : 12 mois

### Informations normatives et réglementaires

- Ce produit satisfait aux exigences réglementaires du marquage CE. La déclaration correspondante est disponible sur notre site Internet.
- Ce produit est conforme au référentiel de certification NF 085 dont les spécifications techniques sont celles de la partie non harmonisée de la norme NF EN 934-2.

### Domaines d'application

- Tous types de ciments
- Bétons pompés
- Maintien d'ouvrabilité
- BPE
- Dallages
- Sols industriels
- Bétons blancs ou clairs
- Bétons pour ouvrages très ferrailés
- BHP - BTHP

### Précautions

Stocker à l'abri du gel.

Eviter l'exposition prolongée à de fortes chaleurs. En cas de gel, ce produit conserve ses propriétés. Après dégel, une agitation efficace est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un produit totalement homogène.

### Mode d'emploi

Plage de dosage : 0,3 à 3,0 kg pour 100 kg de ciment.

Il est courant de doser ce produit à 1,0 % du poids du ciment.

Ce produit doit être incorporé dans l'eau de gâchage.

Dans le cas d'un ajout différé sur béton frais, dans un camion toupie, il est nécessaire de malaxer à grande vitesse puis à vitesse lente (avec un minimum de 3 minutes, pour chaque régime).

L'efficacité maximale de ce produit doit être déterminée après des essais de convenance prenant en compte les caractéristiques rhéologiques et les performances mécaniques souhaitées pour le béton.



## ANNEXE D : Indicateurs colorés de pH



### *Deep Purple and Rainbow Indicator*

#### Purpose

**Deep Purple** and **Rainbow Indicator** are used to determine the depth of carbonation in samples of field concrete. Carbonation depth can be used for the following purposes:

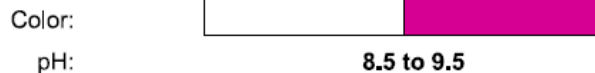
- To evaluate the cause of corrosion when conducting corrosion surveys
- To estimate service life where penetration of the carbonation front is critical
- To monitor the effectiveness of procedures for re-alkalization of the cover layer
- To make a rough estimate of concrete strength from the age of concrete and the relative humidity

#### Principle

The natural alkalinity of cement paste in concrete results in a protective oxide coating on steel reinforcement that prevents the steel from rusting. When carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in the air penetrates into concrete, it reacts with the calcium hydroxide (CaOH<sub>2</sub>) in the cement paste producing calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>). This reaction is called **carbonation**, and it causes the alkalinity of the paste to decrease, that is, the pH decreases below its normal value of about 13. When the pH drops below 9, the protective oxide coating is destroyed and, in the presence of moisture and oxygen, the steel will corrode. Thus measurement of the depth of carbonation is an essential step for corrosion evaluation of a reinforced concrete structure.

To measure the pH of the cement paste, a freshly broken piece of concrete or a newly cut core is sprayed with the indicator, and allowed to dry. The approximate pH of the paste is indicated by colors as illustrated below.

#### Deep Purple Indicator



#### Rainbow Indicator



#### Accuracy

The carbonation front measured with the **Deep Purple Indicator** represents where the cement paste has a pH within the range of 8.5 to 9.5 as shown above.

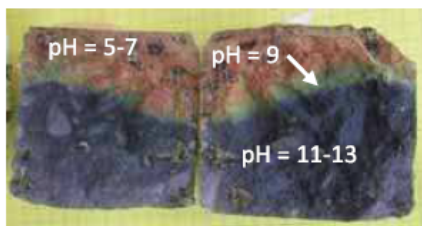
The results of the **Rainbow Indicator** were correlated with the depth of carbonation determined by petrographic thin section analysis for a wide range of concretes with varying slump, with or without calcium chloride or fly-ash, different water-cement ratios, varying degrees of consolidation and different finishing methods. The results were published in:

Campbell, D.H., Sturm, R.D. and Kosmatka, S.H., "Detecting Carbonation," *Concrete Technology Today*, Vol. 12, No. 1, March 1991, Portland Cement Association, USA

The results indicated that the depth of carbonation determined from thin section analysis correlated with the depth where the **Rainbow Indicator** indicated a green color or pH of 9 as shown above.

On normal concrete, the depth of the carbonation front can be determined with an accuracy of  $\pm 10\%$  to  $\pm 15\%$ .

#### Testing Examples



*The depth of carbonation evaluated by spraying the surfaces of a freshly broken core with the **Rainbow Indicator**. Depth of carbonation varied from 27 mm to 41 mm.*



## ANNEXE E : Résultats de toutes les échéances d'essais mécaniques sur pâte

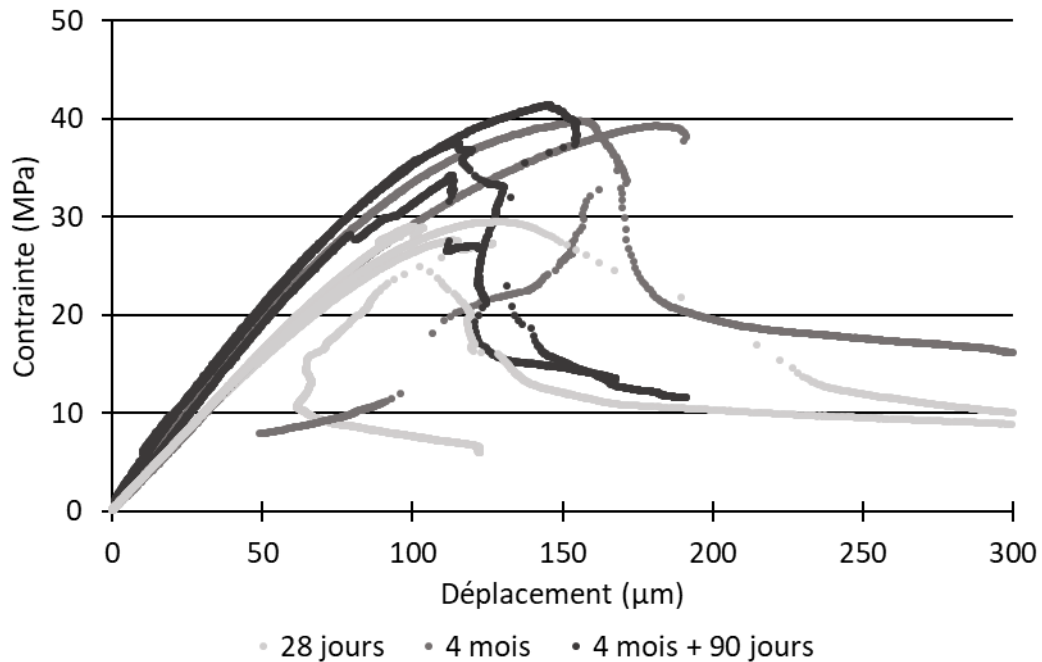


Figure E-0-1 Evolution du comportement mécanique des pâtes TL en compression saines

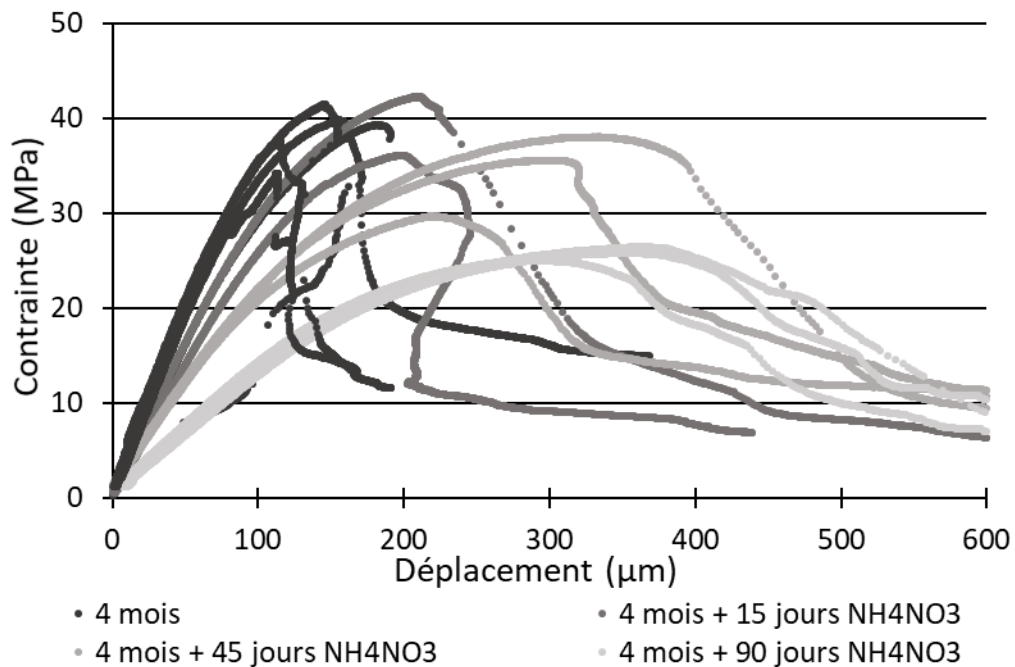


Figure E-0-2 Evolution du comportement mécanique des pâtes TL en compression en cours de dégradation

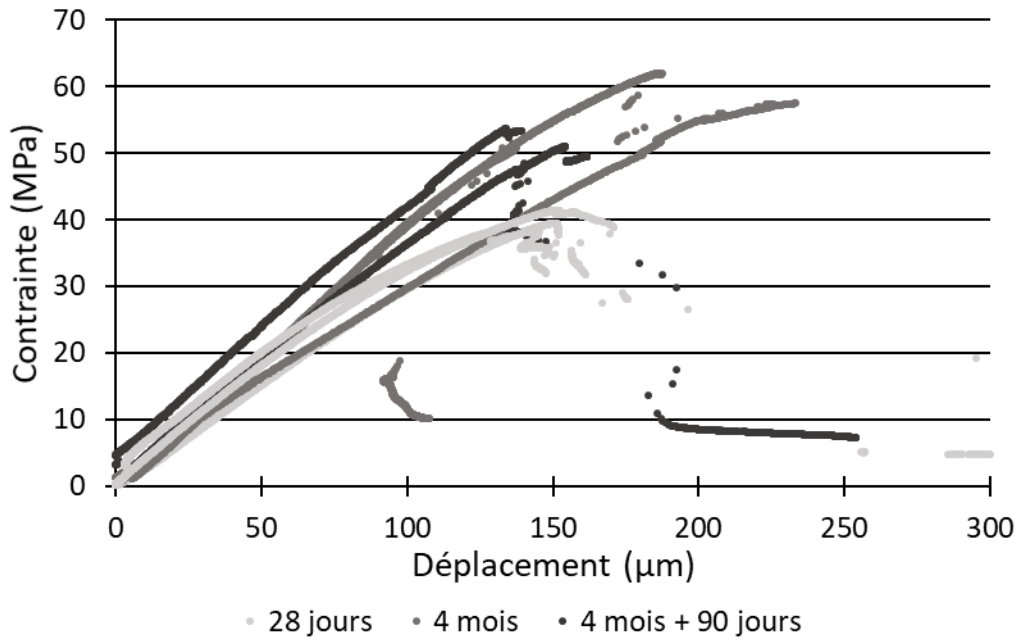


Figure E-0-3 Evolution du comportement mécanique des pâtes Tcv en compression saines

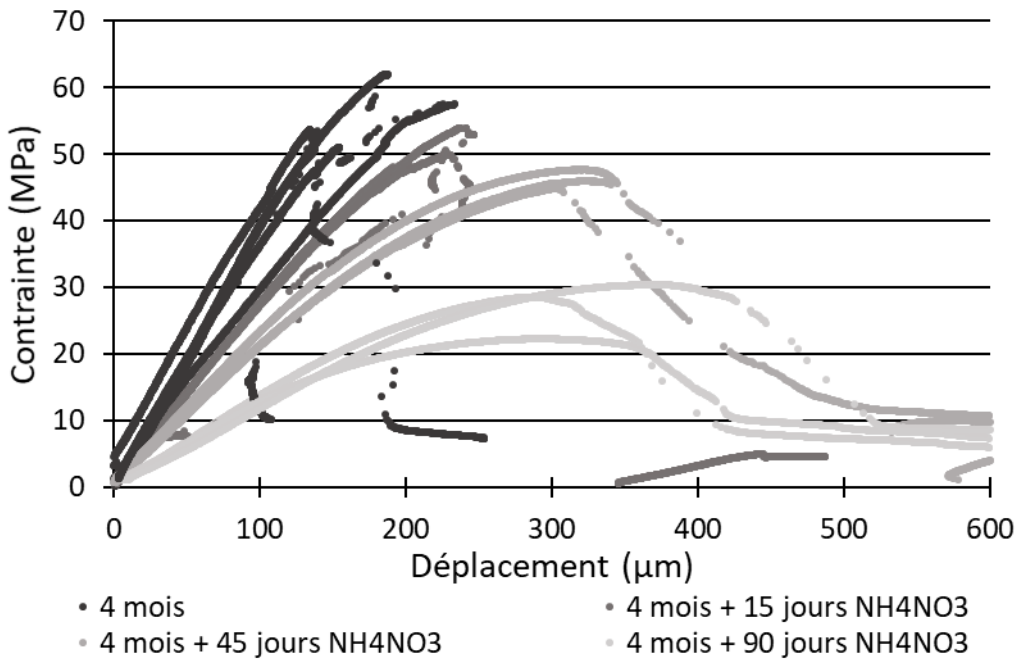


Figure E-0-4 Evolution du comportement mécanique des pâtes Tcv en compression en cours de dégradation