



HAL
open science

Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons

David Planel

► **To cite this version:**

David Planel. Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons. Génie civil. Université de Marne la Vallée, 2002. Français. NNT : . tel-03677467

HAL Id: tel-03677467

<https://theses.hal.science/tel-03677467>

Submitted on 24 May 2022

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

Thèse

FRNC-TH--5488

Doc
N° T

FR0401582

par **David PLANÈC**

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur en Génie Civil

Spécialité :
Physico-Chimie des matériaux

Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des Bétons

Soutenue publiquement le 4 juin 2002
devant la commission d'examen :

Membres du jury :**Directeur :**

J-M. Torrenti
HDR, IRSN

Rapporteurs :

M. Moranville-Regourd
J-P. Olliver
K. Scrivener
J. Sercombe
A. Sellier
X. Bourbon

*Les EFFETS COUPLES de
La PRECIPITATION d'ESPECES SECONDAIRES sur
Le COMPORTEMENT MECANIQUE et
La DEGRADATION CHIMIQUE des BETONS*

Ecole Doctorale **MODES** (Matériaux, Ouvrages, Durabilité, Environnement et Structures)
(<http://www.polytechnicum.org/mode>)

au Laboratoire de Mécanique de Marne-la-Vallée
(<http://www.univ-mlv.fr/recherche/labo/meca/index.htm>)

Avec la collaboration,

de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs de Châtenay-Malabry
(<http://www.andra.fr>)

du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay
(<http://www.cea.fr>)

David PLANEL

Né le 15 novembre 1972 à saint Martin d'Hères, France

Adresse actuelle :

Apt. 743 - 2, rue Robert Scherrer
92160 Antony (France)

Adresse électronique : david.planel@wanadoo.fr

Internet : http://perso.wanadoo.fr/david.planel/cv_david_planel1.htm

POSITIONNEMENT DE LA THESE DANS LE PROGRAMME SCIENTIFIQUE DE L'ANDRA ET APPORTS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Xavier Bourbon (Andra)

Contexte

Dans le cadre de la conception et de la réalisation d'un stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde, l'emploi des bétons est depuis toujours largement évoqué. Leur emploi va de la réalisation des structures jusqu'à celle des colis en passant par les différentes barrières de confinement.

Dans ce contexte, la nécessité d'explicitier le comportement physique et chimique des matériaux dans leurs conditions de fonctionnement, est l'un des aspects de démonstration de la faisabilité de telles structures. Ceci passe par l'identification et la description des différents processus susceptibles de modifier tout ou partie des propriétés des matériaux cimentaires.

La thèse dans le programme scientifique

L'une des raisons qui incite à étudier des matériaux cimentaires dans le contexte spécifique du stockage de déchets radioactifs de haute et moyenne activité, est la distinction forte qui existe entre les exigences du génie civil et celles formulées dans le présent contexte. En effet, si on dispose d'un large retour d'expérience en matière de comportement des bétons en génie civil, il ne concerne que des durées de quelques dizaines d'années, un siècle tout au plus et d'une manière générale sur des aspects mécaniques. Les échelles de temps et le niveau d'exigence requis dans le cadre du stockage de déchets HAVL sont significativement différents, tout autant que les propriétés visées.

Ainsi, l'Andra a identifié, pour la définition de ses programmes sur le comportement à long terme des matériaux cimentaires, des axes de recherches qui concernent à la fois les évolutions chimiques (dégradations chimiques en milieu saturé et non saturé) et physiques (couplages chimie / transfert) des matériaux.

Les niveaux de couplages entre les processus chimiques et les propriétés physiques (principalement les propriétés de transfert) sont variables mais explicités, de manière à rendre compte d'une évolution globale des matériaux dans le temps et dans l'espace.

Dans le cas présent, la thèse de David Planel s'inscrit dans la description de phénomènes qui intègrent en plus d'un couplage entre la réactivité chimique et les propriétés de transfert des matériaux, une répercussion importante sur les propriétés mécaniques des matériaux (au travers de la fissuration). Le processus de dégradation des bétons par les ions sulfate est l'un des thèmes traités dans le cadre des programmes de R&D de l'Andra et qui compte parmi ceux dont la nécessité d'avoir une description détaillée de tous les processus couplés est la plus difficile à atteindre.

Définition du travail de thèse

Les travaux de thèse de David Planel, relevant de la modélisation du comportement des matériaux cimentaires soumis à une attaque sulfatique externe, se sont articulés autour de deux axes que sont :

- les travaux expérimentaux dans des conditions proches de celles qui seraient à attendre en situation de fonctionnement,
- les travaux de modélisation permettant de rendre compte de l'évolution chimique et physique des matériaux.

Le volet expérimental peut apparaître « classique » dans un travail tel que celui-ci, même s'il a nécessité la mise au point d'essais spécifiques. En revanche, le second volet de cette thèse a conduit au développement d'un modèle couplant l'évolution chimique des matériaux suite à une lixiviation par des eaux contenant des sulfates et les répercussions mécaniques d'une telle dégradation (déformations, fissurations).

Principaux résultats

D'un point de vue phénoménologique, les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont conduit à une explicitation détaillée des mécanismes avec en particulier l'identification des différents processus chimiques en amont du front de dégradation. Par ailleurs, l'identification de certains paramètres critiques a été réalisée (concentrations en solution ou composition en phase solide).

Pour ce qui concerne la modélisation, le principal résultat de ce travail réside dans l'établissement d'un modèle de réactivité chimique couplé à la mécanique de manière à rendre compte de la fissuration induite par ce type de dégradation en terme de localisation dans les matériaux, d'occurrence et d'importance.

Ce modèle a été établi en intégrant une modélisation couplée chimie (relative au processus de dégradation) /transfert, effectuée à l'aide d'un outil de calcul existant (HYTEC développé à l'école des mines de Paris). Ces données ont servi ensuite de données d'entrée au modèle mécanique.

Apports et perspectives

La compréhension des mécanismes de dégradation et la manière d'en rendre compte, la validation du modèle couplé chimie/mécanique pour des matériaux simples dans le cas d'attaques sulfatiques sont des points forts de ce travail.

Ceci a permis de fournir nombre d'informations sur la localisation des zones fissurées et leur importance en relation avec le développement des réactions dans les zones chimiquement modifiées.

Ce modèle reste une première approche. Il a été établi sur la base d'expérimentations menées sur des matériaux simples et dans des conditions autorisant une dégradation forte. Dans les perspectives à donner à ce travail, on soulignera en particulier une validation du modèle portant sur une extension à une gamme plus large de matériaux, ainsi qu'à des conditions d'environnement variables. Par ailleurs, la robustesse du couplage entre d'une part l'évolution couplée chimie/transfert et d'autre part la mécanique reste à valider.

UNIVERSITE DE MARNE LA VALLEE
U. F. R. DE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

ANNEE 2002

Les EFFETS COUPLES de
La PRECIPITATION d'ESPECES SECONDAIRES sur
Le COMPORTEMENT MECANIQUE et
La DEGRADATION CHIMIQUE des BETONS

DAVID PLANEL

THESE

présentée publiquement pour obtenir le titre de
Docteur en Génie Civil, Spécialité Physico-Chimie des Matériaux
le 4 juin 2002

devant la commission d'examen composée de

Jean-Michel TORRENTI
Micheline MORANVILLE-REGOURD
Jean-Pierre OLLIVIER
Karen SCRIVENER
Jérôme SERCOMBE
Alain SELLIER
Xavier BOURBON

Directeur
Rapporteur
Rapporteur

Je dédie ce mémoire à Pierre Doménégó, mon grand-père...

RESUME

La problématique de l'attaque par les sulfates des matériaux à base de ciment demeure d'actualité dans le domaine du stockage des déchets radioactifs, puisque les eaux souterraines susceptibles de venir au contact du colis contiennent des teneurs en sulfates non négligeables (7-31 mmol/L). Ce mémoire contribue à l'étude des mécanismes de dégradation par les sulfates, à leur compréhension et à leur modélisation.

Les phases expérimentales entreprises dans cette étude ont eu pour objectifs de mettre en évidence les différents phénomènes physico-chimiques présents lors d'une attaque sulfatique externe, de suivre leur évolution et leur impact sur les paramètres de transport et de prévoir le comportement mécanique du matériau.

Des expériences de dégradation en eau pure et en milieu sulfaté (teneur en sulfates 15 mmol/l), sur pâte de ciment CPA (e/c 0,4), ont été menées en parallèle, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. L'analyse chimique régulière du lixiviat a mis en évidence une consommation de sulfates par la matrice proportionnelle à la racine carrée du temps.

L'utilisation de la DRX sur les poudres, issues des « grattages » de la partie dégradée du matériau, a permis d'obtenir la zonation minéralogie associée à une exposition en milieu sulfaté de la pâte de ciment. L'emploi conjointement de la MEB et de la micro-sonde EDS est venu confirmer les profils obtenus par DRX et apporter une information capitale concernant l'état de fissuration et sa localisation. De plus, un suivi visuel de l'apparition de la fissuration et de son évolution est venu compléter les observations précédentes.

A partir de ces résultats expérimentaux, une modélisation simplifiée de la dégradation chimique de la pâte de ciment, mise au contact d'un milieu sulfaté, a été proposée. Un code de géochimie, couplant la chimie en solution au transport réactif dans un milieu poreux a été utilisé. La modélisation mise en œuvre prend en compte l'évolution des propriétés de transfert du matériau (diffusivité) avec la décalcification et la précipitation d'espèces secondaires (gypse, ettringite)

Les résultats issus des calculs couplés chimie - transport ont alors été utilisés comme données d'entrée pour la modélisation du comportement mécanique des échantillons soumis à une attaque sulfatique. La loi de comportement utilisée pour notre étude est basée sur des concepts physiques comme la génération d'autocontraintes internes au béton engendrées par la précipitation de phases secondaires. Il prend en compte l'endommagement de façon anisotrope et prévoit l'apparition de la fissuration suivant des critères de rupture en traction, compression et associée à la précipitation de phases secondaires.

MOTS CLES : durabilité, dégradation chimique, pâte de ciment, lixiviation, expansion, fissuration, gonflement empêché, sulfate, ettringite, gypse, minéralogie, zonation, DRX, MEB, micro-sonde, modélisation chimique, modélisation mécanique, couplage, diffusion.

ABSTRACT

Sulfate attack of cement-based materials remains an important problem for the durability assessment of containers and disposal engineering barriers dedicated to the long-term storage of radioactive wastes since underground water which may reach these elements contains small quantities of sulfates (7-31 mmol/l). This work contributes to the study of sulfate-induced damage mechanisms, to their understanding and modelling.

The experimental phases of this study aimed at the understanding of the different physico-chemical phenomena involved during an external sulfate attack at following their evolution and their impact on the transport and mechanical properties of the material.

Leaching experiments in pure water and in a solution of sodium sulfate (with a sulfate content of 15 mmol/l) , have been performed simultaneously on OPC paste (w/c 0,4) in order to allow a comparison of test results. The frequent analysis of the leachant has shown a consumption of sulfate ions by the matrix, proportional to the square rate of time.

The use of X-Ray Diffraction on powders, obtained by « scraping » the calcium-depleted part of the samples, led a precise view of the cement paste mineralogy, during sulfate attack. The use of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS) confirmed the correctness of XRD profiles and brought important informations concerning cracking distribution and localisation. In addition, a visual monitoring of crack appearance and evolution completed the previous observations.

Based on these experimental results, a simplified model accounting for the chemical degradation of cement paste in sulfated water has been proposed. A geochemical code, coupling the chemistry in solution with the reactive transport in porous media has been used for this purpose. The model accounts for the evolution of transport properties (diffusivity) associated with the calcium-depleting of the cement matrix and the precipitation of secondary phases (gypsum, ettringite) in the porous space.

The results of the reactive transport calculations have then been used to model the mechanical behaviour of the samples subjected to a sulfate attack. The constitutive mechanical model used in this study, is based on physical concepts like the generation of internal auto-stresses in concrete, induced by the precipitation of secondary phases in the porous space. It accounts for anisotropic damage and assumes that cracking can appear depending on several thresholds associated with the behaviour of the material in tension, compression and related to internal stresses originating from secondary phases precipitation.

KEY WORDS : Durability, chemical deterioration, cement paste, leaching, expansion, crack, swelling, sulfate, ettringite, gypsum, mineralogy, zonation, XRD, SEM, EPMA, chemical modelling, mechanical modelling, coupling, diffusion.

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier ici tous ceux qui, par leur aide et leurs encouragements, m'ont permis de réaliser cette étude.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles du CEA (LECBA) et au Laboratoire de Génie Civil et Urbanisme (LGCU) de Marne la Vallée, en collaboration avec l'ANDRA.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur J.M. TORRENTI pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant la responsabilité de la direction de ma thèse.

Je suis très reconnaissant à Madame M. MORANVILLE-REGOURD et à Monsieur J.P. OLLIVIER, d'avoir si aimablement accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Madame K. SCRIVENER pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je voudrais plus particulièrement remercier mon responsable CEA, Jérôme SERCOMBE, pour ses précieux conseils, son investissement personnel, ses encouragements, sa disponibilité et son efficacité. J'ai pu apprécier ses compétences scientifiques et sa rigueur mais aussi ses qualités humaines tout au long de mon séjour au LECBA.

Je souhaite également remercier l'équipe du LECBA et leur collaboration quotidienne pour le savoir et les compétences qu'ils ont bien voulu me transmettre, mais également pour leur sympathie, je pense notamment à Patrick LE BESCOP.

Je voudrais remercier l'équipe du LGCU pour leur accueil mais aussi pour leur investissement dans cette étude et notamment mon responsable, Alain SELLIER, qui par ses compétences à la fois pédagogiques et scientifiques m'a permis d'aboutir dans mon projet.

Je remercie également tous les acteurs qui de près ou de loin ont permis le bon déroulement de ma thèse.

Je pense enfin à ma famille en particulier à mes parents, à ma conjointe, à mes enfants, à ma belle famille et enfin à mes amis. Tous m'ont apporté leur soutien tout au long de ces trois années et ont su être patients.

CHAPITRE I : INTRODUCTION

CHAPITRE I : INTRODUCTION

SOMMAIRE

<i>I. Contexte général de l'étude</i> _____	5
1. Trois classes de déchets _____	5
2. La loi du 30 décembre 1991 _____	6
3. Etude du stockage en formation géologiques profondes _____	7
<i>II. Les objectifs de l'étude</i> _____	8

CHAPITRE I : INTRODUCTION

Il s'agit dans un premier temps de présenter le contexte général de l'étude, c'est-à-dire le problème du stockage des déchets radioactifs. Après un tour d'horizon précisant quels sont les différents acteurs en matière de déchets radioactifs et leur mission vis à vis de la loi et du citoyen, une présentation sommaire des objectifs de cette étude sera exposée, mentionnant les différentes étapes, développées tout au long de ce mémoire.

I. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

En France, plus de 75 % de l'électricité produite est d'origine nucléaire. Les déchets engendrés par cette production et leurs conditions de stockage constituent une préoccupation de grande importance tant sur le plan scientifique que social et politique.

Aujourd'hui 90 % des déchets radioactifs, dits « à vie courte », sont gérés industriellement et stockés en surface. Les 10 % restants, dits « à vie longue », sont entreposés sur les lieux de production comme à La Hague et à Marcoule. Une solution sûre à très long terme reste à développer.

1. Trois classes de déchets

La France produit par an et par habitant, environ 1kg de déchets radioactifs contre 2500kg par an de déchets industriels dont 100 kg de déchets chimiques toxiques. On distingue essentiellement, trois types de déchets radioactifs caractérisés par :

- Le niveau de radioactivité (nombre de désintégrations par seconde), qui permet d'évaluer la quantité de radionucléides contenus dans le déchet,
- La nature des radionucléides présents, définie par leur période de décroissance radioactive et par le type de rayonnement émis (alpha, bêta, gamma). On distingue les déchets à vie courte (période inférieure à 30 ans) des déchets à vie longue.

Selon ces critères, les déchets sont alors classés en trois grandes catégories, qui présentent chacune des modes de gestion particuliers.

Les déchets de faible activité et à durée de vie courte (période < 30 ans) constituent les déchets de *type A*. Il s'agit pour l'essentiel de déchets provenant des installations nucléaires

(objets contaminés : gants, filtres, résines, etc.), des laboratoires de recherche et de divers utilisateurs de radionucléides (hôpitaux, laboratoires d'analyse, industrie minière, agro-alimentaire, métallurgique..).

Les déchets de *type A* représentent 90 % du volume des déchets radioactifs produits en France et contiennent 5 % de la radioactivité totale.

Pour ce type de déchets, une solution industrielle de gestion existe : ils subissent un traitement qui consiste, selon leur nature, à diminuer leur volume par incinération, évaporation, découpage et compactage ; le produit obtenu est ensuite conditionné dans des fûts spéciaux (blocs de béton ou enrobés dans du bitume ou des polymères).

Les colis ainsi constitués sont stockés dans le centre de stockage en surface, géré par l'ANDRA (centre de la Manche jusqu'en 1994, centre de l'Aube depuis).

Les déchets de moyenne activité et à vie longue constituent les déchets de *type B*. Ils contiennent des quantités significatives de radionucléides à période longue (> 30 ans), émetteurs de rayonnements alpha. Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible (effluents, coques et embouts, générés lors de la fabrication ou du retraitement) et des centres de recherche.

Les déchets de *type B* constituent 10 % du volume total des déchets radioactifs produits en France.

Les techniques de traitement et de conditionnement sont les mêmes que pour les déchets de *type A*. Ils sont aujourd'hui entreposés en surface pour plusieurs décennies sur leurs sites de production (sites de Cogema à La Hague, à Marcoule et au CEA à Cadarache).

Les déchets de haute activité et à vie longue constituent les déchets de *type C*. Ils contiennent des radionucléides en grande quantité et de haute activité, émetteurs alpha, bêta et gamma, dont la décroissance radioactive peut s'étendre sur plusieurs milliers d'années. Ils proviennent essentiellement du traitement des combustibles usés issus des centrales nucléaires (principaux éléments présents dans les combustibles usés : plutonium, uranium, actinides mineurs) et de certains produits de fission (iode 129, technétium 99, césium 135). La vitrification constitue aujourd'hui une solution industrielle adaptée à ce type de déchets.

Les déchets de *type C* constituent au maximum 1 % du volume total des déchets radioactifs en France, mais représentent avec les déchets de *type B*, 95 % de la radioactivité totale.

2. La loi du 30 décembre 1991

La loi du 30 décembre 1991 a défini trois voies de recherche en matière de gestion des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue (*LOI no 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs dans son intégralité sur le site : <http://www.legifrance.gouv.fr/>*).

Il s'agit de :

- La réduction de la nocivité et de la durée de vie des déchets (*Axe 1 : transmutation*).

- L'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes (Axe 2).
- L'amélioration de leur conditionnement et l'entreposage en surface de longue durée (Axe 3).

Les recherches concernant les axes 1 et 3 sont menées notamment par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) qui a toujours eu, depuis sa création, une activité dans le domaine des déchets : traitement et conditionnement de ses propres déchets mais aussi recherche et développement pour améliorer les procédés ou en créer de nouveaux permettant d'assurer la gestion des déchets en respectant les impératifs de sûreté. Ces compétences sont transposables également à la gestion des déchets industriels toxiques. Les recherches du CEA sont menées en coopération avec l'ANDRA, l'industrie nucléaire (EDF, Cogema et Framatome) et les organismes de recherche (le CNRS et les Universités). Elles bénéficient d'importantes collaborations nationales et internationales (en particulier européennes). Elles sont continuellement évaluées par la Commission Nationale d'Evaluation (CNE), qui établit et diffuse chaque année un rapport sur les études en cours.

L'étude du stockage profond (Axe 2) a été confiée à l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Elle vise à définir les conditions dans lesquelles pourrait être réalisé et exploité un stockage, réversible ou irréversible, en formations géologiques profondes. Pour mener cette recherche, le Parlement a demandé la construction de laboratoires souterrains qui permettront d'étudier la roche en situation et en grandeur réelles. Les laboratoires constituent des outils essentiels dans la bonne réalisation de ce programme de recherche.

3. Etude du stockage en formation géologiques profondes

L'objectif de l'axe 2 est de fournir tous les éléments permettant de décider, éventuellement en 2006, de la création d'un centre de stockage en formation géologique profonde. Cela revient à confronter des concepts de stockage théoriques aux conditions particulières rencontrées dans des sites géologiques bien définis et d'en démontrer la sûreté à très long terme.

Les concepts de stockage étudiés reposent sur un principe de barrières multiples comprenant le colis de déchets (le déchet et le matériau qui le stabilise dans un emballage adéquat), la barrière ouvragée qui est interposée entre le colis de déchets et la roche, et la barrière géologique qui est la roche elle-même. Les caractéristiques des sites sont étudiées en premier lieu à partir de la surface, puis dans un second temps *in situ*, en laboratoires de recherche souterrains.

Concernant l'axe 2 de la loi du 30 décembre 1991, trois situations pourront se présenter :

- Si les résultats obtenus dans les laboratoires de recherche souterrains démontrent une inaptitude à un éventuel stockage, le ou les sites seront réhabilités conformément au décret de création de ces laboratoires.
- Si les résultats obtenus par l'ANDRA sont en tous points conformes aux objectifs de sûreté définis par la Direction de la Sûreté des Installations Nucléaires, le gouvernement pourra proposer au Parlement un projet de loi relatif à la création d'un centre de stockage. Il devra faire l'objet d'une consultation des collectivités locales, d'une nouvelle loi et d'un large débat qui prendra en compte les résultats sur les deux autres voies de recherche. A

l'issue de ces débats, si un stockage de déchets radioactifs est décidé, il ne pourra pas intervenir avant 2020 en raison des délais techniques nécessaires au creusement des galeries et à l'aboutissement des procédures administratives.

- Si les résultats obtenus par l'ANDRA sont prometteurs mais pas concluants en 2006, il reviendra alors au gouvernement de déposer un projet de loi proposant la poursuite des recherches.

A la limite de la Meuse et de la Haute-Marne, le gouvernement a autorisé l'ANDRA, par décret du 3 août 1999, à construire un laboratoire de recherche scientifique à 500 mètres de profondeur, dans une couche argileuse âgée de 150 millions d'années.

Le laboratoire de recherche souterrain est un outil de recherche et un laboratoire multidisciplinaire avec un programme scientifique expérimental concerté. Ce n'est pas une installation nucléaire.

Dans ce laboratoire, le programme de recherche associera des expérimentations, des modélisations et des simulations numériques pour étudier ces phénomènes. Ce programme de recherche devrait également permettre d'évaluer, en 2006, la faisabilité des différentes solutions possibles de stockage réversible et d'en définir le programme d'observation.

II . LES OBJECTIFS DE L'ETUDE

Pour concevoir un stockage, il est nécessaire de bien comprendre ce qui se passe dans le site de stockage, à chaque étape de sa réalisation et de son exploitation, c'est-à-dire déterminer les phénomènes thermiques, hydrauliques, mécaniques ou chimiques au cours de son évolution. Il faut notamment être en mesure d'évaluer le comportement et l'évolution de la roche argileuse dans laquelle seraient creusées les galeries ou les alvéoles de stockage et les structures ou barrières en béton dans lequel seraient placés les déchets.

C'est aussi dans l'objectif de comprendre les phénomènes physico – chimiques que des travaux, sur les matériaux de base utilisables pour les barrières ouvragées des stockages (béton et argile), ont déjà été menés depuis une dizaine d'années. Plusieurs scénarii ont été considérés et notamment l'immersion des bétons dans des milieux chimiquement agressifs. Ce travail de thèse, dont le but est la compréhension du comportement de la pâte de ciment soumise à une attaque sulfatique, s'inscrit dans le cadre général de ces études.

De nombreuses études ont été menées pour comprendre les phénomènes physico-chimiques entrant en jeu dans la dégradation chimique des bétons. Par dégradation chimique, nous entendons dissolution des hydrates et diffusion des différents constituants de la pâte de ciment (comme le calcium, l'aluminium, la silice, le sulfate) vers le milieu extérieur.

Ce phénomène a des conséquences importantes sur les propriétés de transport (augmentation de la porosité et du coefficient de diffusion) et les caractéristiques mécaniques (chutes de la résistance et du module d'élasticité).

Dans le cas d'un milieu extérieur contenant des sulfates, ceux-ci diffusent vers l'intérieur de la matrice cimentaire entraînant des précipitations d'espèces secondaires pouvant induire des désordres macroscopiques (fissuration et déformation).

Etant donné les échelles de temps associées au stockage, la modélisation de la dégradation chimique du matériau cimentaire est indispensable afin de prédire la pérennité du confinement des déchets. En effet, son état de dégradation modifiera ses propriétés hydrodynamiques et mécaniques initiales.

L'étude de la décalcification du béton en milieu sulfaté est donc couplée à l'étude des propriétés mécaniques de celui-ci, d'où la nécessité de réaliser une modélisation adaptée prenant en compte ce couplage (couplage dégradation chimique - comportement mécanique).

La mise en place d'une modélisation pour effectuer de la prédiction à long terme sur le comportement d'un matériau cimentaire à base de CPA, immergé en milieu sulfaté, nous conduira à mettre en place une campagne expérimentale visant à obtenir tous les paramètres d'entrée et de calage pour les modèles chimique et mécanique utilisés.

Dans un premier temps, une étude bibliographique est menée sur la dégradation des bétons en eau pure, en milieu sulfaté et sur les théories d'expansion sulfatique associées. Elle fait l'objet du CHAPITRE II.

L'étude expérimentale de la physico-chimie des phénomènes est effectuée à l'aide d'une campagne d'essais ayant pour objectifs la mise en évidence et la quantification des désordres macroscopiques dus à l'attaque d'une pâte de ciment par les sulfates et à la caractérisation du matériau dégradé par plusieurs techniques. Ce programme est présenté au CHAPITRE III.

A partir de la connaissance du matériau, acquise pendant la phase expérimentale, et à l'aide d'un code de géochimie transport, une modélisation simplifiée des phénomènes chimiques en jeux (comme le transport réactif des espèces) lors de l'altération de la pâte de ciment par les sulfates a été entreprise, présentée dans le CHAPITRE IV, puis à l'aide d'un modèle d'endommagement mécanique, une modélisation du comportement mécanique du matériau ainsi dégradé est proposée et fait l'objet du CHAPITRE V.

Enfin une conclusion générale sur cette étude sera présentée dans le CHAPITRE VI.

Une dernière partie regroupe les ANNEXES consacrées à la présentation des différentes techniques expérimentales et appareils utilisés.

Remarque : Les références bibliographiques sont reportées à la fin de chaque chapitre.

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE

I. La Pâte de Ciment Durcie	15
1. Le Ciment Anhydre	15
A. Définition :	15
B. Mécanismes entrant en jeu dans la fabrication des ciments :	16
C. Composition du clinker :	16
D. Caractérisation du ciment :	17
2. L'Hydratation Du Ciment	18
A. L'hydratation des silicates de calcium :	18
B. L'hydratation des aluminates de calcium :	18
C. Propriétés de la pâte de ciment durcie	19
II. L'Hydrolyse de la Pâte de Ciment	22
1. Les mécanismes de la Dégradation en Eau Pure (DEP)	22
2. Evolution des propriétés physiques de la pâte de ciment durcie	24
3. Modélisation	24
III. L'Attaque Sulfatique	27
1. Complexité des phénomènes : état de l'art	27
A. Généralités	27
B. Un bref historique	28
C. Diversité des conditions expérimentales : un réel problème !	30
D. Diversité des techniques expérimentales employées	30
2. Quelques phases sulfatées	31
A. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté :	31
B. Le trisulfoaluminate de calcium hydraté :	33
1. Découverte et généralités	33
2. Caractéristiques physico-chimiques	34
3. Domaine de stabilité	35
4. L'ettringite dans le béton	39

C.	Le sulfate de calcium ou gypse :	40
D.	Provenance du $C_4A_3\bar{S}$	40
3.	Paramètres influençant l'expansion sulfatique :	41
A.	Les espèces réactives	41
B.	Compétition du gypse et de l'ettringite	41
C.	Teneur en C_3A du ciment	42
D.	Concentration externe en SO_4^{2-}	42
E.	Teneur en C_3S du ciment	43
F.	pH de la solution d'attaque	44
G.	Rapport C_3A / SO_3	47
H.	Présence de chaux	48
I.	Granulométrie des ciments	48
J.	Influence des ajouts	48
K.	Le rôle des $C - S - H$ dans l'expansion	49
L.	Localisation de l'expansion et cinétique	50
IV.	Les origines de l'expansion ettringitique : Théories en présence.	51
1.	Les mécanismes rencontrés.	51
2.	Expansion associée à la formation d'ettringite.	52
A.	Croissance par voie topochimique.	52
B.	Croissance par solubilisation - précipitation - cristallisation	53
C.	Croissance par solubilisation - précipitation	55
3.	Expansion associée à la présence d'ettringite.	57
4.	Conclusion	58
V.	Modèles d'expansion par formation d'ettringite :	59
1.	Modèle d'Atkinson	59
2.	Modèles micro-mécaniques	60
VI.	Conclusion	62
VII.	Bibliographie (Etude Bibliographique)	64
VIII.	Listes des Illustrations	71
1.	Listes des Figures	71
2.	Listes des Tableaux	71

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le but de cette synthèse bibliographique est de mieux comprendre les conditions d'apparition des phases sulfatées (gypse et ettringite) dans les matériaux cimentaires et de cerner les paramètres déclenchant, influençant ou limitant le gonflement et la fissuration souvent observés.

Revenons dans un premier temps au ciment anhydre lui-même avant de s'intéresser à son hydratation. Après la présentation des propriétés physico-chimiques de la pâte de ciment durcie, nous parlerons de la lixiviation en eau pure et de ses conséquences sur l'évolution du matériau. Le phénomène d'expansion dans les pâtes de ciment durcies sera ensuite plus particulièrement étudié. La présentation des différentes théories sur l'expansion associée à l'ettringite fera l'objet d'un paragraphe avant l'exposition de quelques modèles existants concernant la croissance ettringitique.

I. LA PÂTE DE CIMENT DURCIE

1. Le Ciment Anhydre

L'étude des constituants du ciment anhydre, de leur provenance et de leur formation peut aider à comprendre quels sont les produits influençant plus particulièrement la formation de l'ettringite, et des autres produits sulfatés.

A. Définition :

Un ciment est un produit silico-calco-alumineux à teneur en chaux libre négligeable. C'est un liant hydraulique capable de lier, en présence d'eau non circulante, les mélanges granulaires auxquels il est intégré.

Le ciment anhydre est composé de clinker, de gypse et dans certains cas de constituants secondaires aussi appelés ajouts.

Les ciments naturels sont réalisés à partir de roches où argiles et calcaires sont déjà naturellement mélangés alors que les *ciments artificiels*, concernant presque toute la production, sont obtenus par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire (80 %) et d'argile (20 %).

B. Mécanismes entrant en jeu dans la fabrication des ciments :

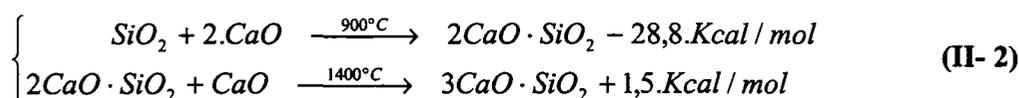
On utilisera parfois la convention des cimentiers pour l'abréviation des formules chimiques des différents corps intervenant dans la fabrication des ciments (cf. Annexes).

Les ciments sont préparés à partir de matériaux à base de calcaire, de silice, d'alumine, de fer et de magnésium. Le cimentier chauffe les matériaux de base de façon à obtenir la matière première des ciments. Les réactions entrant en jeu lors de la montée en température sont les suivantes :

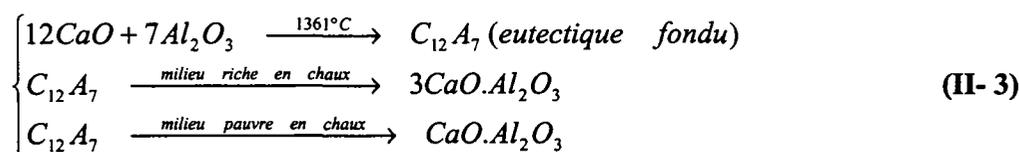
- Décarbonatation du calcaire :



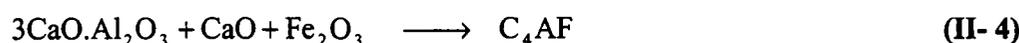
- Formation des silicates anhydres : le $\text{SiO}_2 \cdot (\text{CaO})_3$ ou C_3S .



- Formation des aluminates : le $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A .



Formation des alumino-ferrites : le C_4AF .



- Intégration du magnésium en poudre fondu : le MgO .



C. Composition du clinker :

Les principaux composants du clinker (ciment anhydre) sont :

- Le silicate tricalcique : $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) 50-70%
- Le silicate bicalcique : $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) 15-30%
- L'aluminate tricalcique : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) 5-10%
- L'aluminoferrite tétracalcique : $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) 5-15%

Le silicate tricalcique (C_3S) est le constituant majeur et se présente sous forme de cristaux polygonaux de 20 à 50 μm de diamètre, le silicate bicalcique (C_2S) apparaît généralement

sous forme de cristaux arrondis. Les cristaux de (C_3A) et de (C_4AF) apparaissent plus ou moins enchevêtrés.

Le clinker est un agglomérat de (C_3S) et de (C_2S) liés entre eux par une phase interstitielle composée de (C_3A) et de (C_4AF) . En réalité ces minéraux ne sont jamais purs et renferment des oxydes mineurs, ces phases sont appelées alite (C_3S) et bélite (C_2S) .

A l'aide de la formule de Bogue¹, il est possible de déterminer la minéralogie du clinker (ciment anhydre) à partir de la composition chimique de la matière première (cf. Annexes).

Le gypse, de formule chimique $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ajouté à raison de 3 % à 6 %, joue le rôle de régulateur de prise.

D. Caractérisation du ciment :

Différentes compositions de ciment associées à des identifications appropriées sont utilisées :

- CEM I (CPA) : clinker > 95%
- CEM II /A et /B (CPJ) (constituants 2^{aires}) : clinker > 65%, ajouts < 35%
- CEM III /A et /B (CHF) (hauts fourneaux) : laitiers 40-75%
- CEM III/C (CLK) (laitiers au clinker) : clinker < 20%, laitiers > 80%
- CEM IV /A et /B (CPL) (pouzzolanes) : clinker 45-90%, pouzzolanes 10-55%
- CEM V /A et /B (CLC) (laitiers et cendres) : clinker 40%, cendres 18-31%, laitiers 18-31%

Les propriétés hydrauliques d'un ciment (son pouvoir liant et durcissant) sont caractérisées selon la norme NF P 15-301 du 01.07.1994, par la résistance en compression simple (R_c) minimale qui est exprimée en MPa (garantie à 95%). Après 28 jours de durcissement en ambiance humide ou sous eau non circulante, à 20°C, elle est mesurée sur un mortier normalisé (mortier constitué en masse, d'une partie d'eau, pour deux parties de ciment et six parties de sable siliceux normalisé : sable de Leucate). Statistiquement, plus de 90% des R_c doivent être inférieures à la R_c maximale de la classe.

Trois classes ont été définies :

- Classe 32,5 : $32,5 < R_{c28j} \text{ (MPa)} < 52,5$
- Classe 42,5 : $42,5 < R_{c28j} \text{ (MPa)} < 62,5$
- Classe 52,5 : $52,5 < R_{c28j} \text{ (MPa)}$

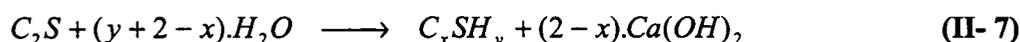
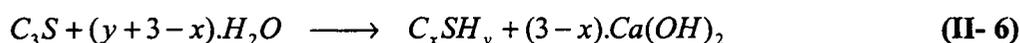
¹ Il s'agit d'une formule empirique établie par Bogue en 1920.

2. L'Hydratation Du Ciment

L'ajout d'eau à la poudre de ciment anhydre (dans des proportions massiques e/c contrôlées) permet d'obtenir une pâte de ciment (durcissant en quelques heures), milieu poreux composé de phases solides hydratées et d'une solution aqueuse interstitielle remplissant les pores (celle-ci est présente si le rapport e/c > 0,20 à 0,25).

A. L'hydratation des silicates de calcium :

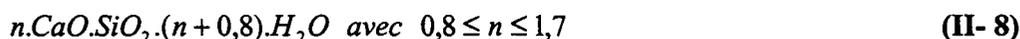
L'hydratation des silicates de calcium anhydres, surtout le C_3S , a une importance particulière parce que les produits résultants de l'hydratation sont à l'origine d'une grande partie des propriétés du ciment hydraté. La réaction d'hydratation peut s'écrire :



Elle conduit à la formation des $C - S - H$ et de la portlandite

- La structure en feuillets des silicates de calcium hydraté ($C - S - H$) est responsable de la prise et de la résistance mécanique de la pâte :
 - ⇒ Le C_3S joue un rôle prépondérant dans la résistance à court terme et dans la prise finale,
 - ⇒ Le C_2S intervient dans la résistance à plus long terme.

Le terme $C - S - H$ désigne une famille de composés du système ternaire $CaO - SiO_2 - H_2O$. Il s'agit de composés mal cristallisés du fait de leur germination rapide. Ils sont souvent appelés « gel de $C - S - H$ » en raison de leur forte teneur en eau et de leur faible degré de cristallisation. Il leur est associé la formule chimique suivante :



Pour les ciments produisant peu de portlandite (comme les CLK) la valeur de n est faible. Pour un ciment Portland classique n avoisine la valeur maximale de 1,7.

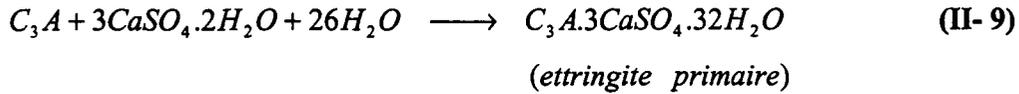
- La portlandite de formule chimique $Ca(OH)_2$ s'organisant en fines plaquettes hexagonales sera responsable de la vulnérabilité des pâtes de ciment vis à vis des agressions chimiques extérieures (eau pure, carbonates, sulfates).

B. L'hydratation des aluminates de calcium :

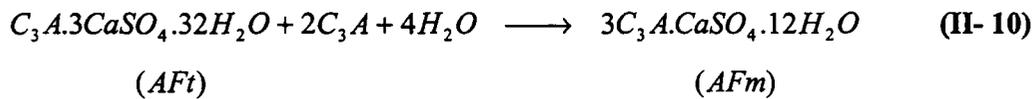
L'hydratation des aluminates de calcium (C_3A), sans ajout de gypse dans le ciment anhydre est très rapide. En quelques minutes la précipitation des aluminates bloque l'hydratation des autres constituants du clinker et en particulier du C_3S . Le gypse, ajouté afin de réguler la

prise, provoque la formation de trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite primaire ou AFt) très finement cristallisée, recouvre les grains anhydres de C_3A et bloque leur hydratation.

L'hydratation du C_3A , en présence de gypse, conduit principalement à la formation d'ettringite suivant la réaction chimique :



L'ettringite ainsi formée, cristallise en aiguilles prismatiques qui se dissolvent ensuite, lorsque le gypse est épuisé, pour former des plaquettes hexagonales de monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) selon la réaction suivante :



C. Propriétés de la pâte de ciment durcie

Pendant l'hydratation, les principaux hydrates formés sont les silicates de calcium hydratés ($C-S-H$), la portlandite (CH), l'ettringite (AFt) et le monosulfoaluminate (AFm).

Les alcalins, de par leurs charges et force ionique, modifient les concentrations d'équilibre des espèces ioniques et jouent un rôle déterminant dans l'avancement de l'hydratation du ciment et donc de sa performance.

La concentration élevée en alcalins ne favorise pas la formation d'ettringite mais la formation d'une phase AFm , incorporant du sodium (en présence de NaOH). La présence de KOH joue un rôle dans l'inhibition de la formation de l'ettringite de sorte que les espèces actives d'aluminates et de sulfates entrent dans les $C-S-H$ formés.

Les propriétés physico-chimiques (résistance mécanique, résistance chimique, pouvoir de confinement) de la pâte de ciment durcie vont dépendre premièrement de la composition du ciment anhydre (teneurs en C_3A , C_4AF , C_3S , C_2S , SO_3 ,) et deuxièmement de sa préparation (teneur en eau, cure).

Le seuil minimum théorique de teneur en eau pour hydrater tout le ciment est défini pour le rapport massique eau sur ciment (noté e/c) de 0,38 pour un CPA [1].

Le volume poreux final dépend de la quantité d'eau (plus le rapport e/c est élevé plus la porosité est importante et inversement) ajoutée à la poudre de ciment anhydre et du degré d'hydratation (totale ou partielle). La porosité diminue au fur et à mesure que l'hydratation progresse, conséquence du remplissage des pores par les hydrates qui se forment.

La porosité, présente dans le matériau cimentaire se range dans deux grandes classes :

- ⇒ **La porosité capillaire** : elle est le vestige des espaces intergranulaires diminuant au cours de l'hydratation. Elle dépend du rapport e/c,
- ⇒ **La micro-porosité (ou nano-porosité)** : elle résulte de la porosité interne des hydrates et ne dépend pas du rapport e/c.

Les paramètres permettant de caractériser la pâte de ciment durcie sont sa résistance mécanique à 28 jours, son module d'élasticité et ses propriétés de transport (porosité, coefficient de diffusion, perméabilité intrinsèque).

Les forces de cohésion, responsables de la résistance mécanique de la pâte de ciment durcie, peuvent être classées par ordre d'intensité décroissante suivant :

$$C - S - H > CH > AFm \text{ et } AFt$$

Des essais de diffusion ont été effectués sur des matériaux cimentaires confectionnés pour différents e/c [2] [3]. L'exploitation de ces résultats a montré qu'il est possible d'exprimer le coefficient de diffusion effectif D_e en fonction de la porosité ϕ par une loi d'évolution exponentielle (Figure II- 1) :

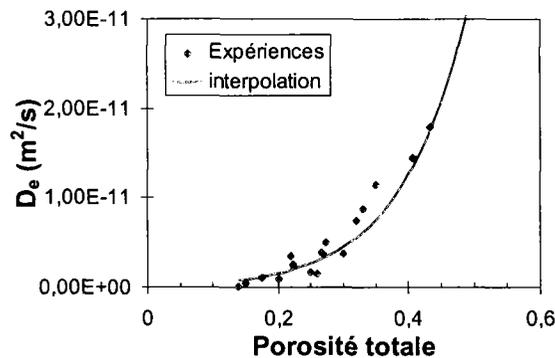


Figure II- 1 : Relation entre le coefficient de diffusion effectif D_e et la porosité totale [3].

L'expression donnée à cette loi est [3] :

$$D_e = 2,3 \cdot 10^{-13} \cdot \text{Exp}(9,95 \cdot \phi_{\text{totale}}) \quad \text{(II- 11)}$$

Il existe une loi empirique (loi de Kendall) reliant la variation du module d'élasticité (E) et la porosité (ϕ) (Figure II- 2) :

$$E = E_0 (1 - \phi)^3 \quad \text{(II- 12)}$$

où E_0 est le module de Young théorique du matériau sain pour une porosité nulle.

La portlandite (~ 20% en volume de la pâte dans un ciment de type CPA-CEM-I) jouant un rôle particulier, le module de Young macroscopique ($E_{p\grave{a}te}$) est fréquemment d ecompos e en deux modules élémentaires par la relation suivante (Figure II- 2) :

$$E_{p\grave{a}te} = 0,2 \cdot E_p + 0,8 \cdot E_r \quad \text{(II- 13)}$$

avec E_r module de la pâte sans la portlandite et E_p celui de la portlandite ($E_p = 35000$ MPa).

Le module de Young de la pâte saine ($E_{p\grave{a}te} = 16000$ MPa) est mesur e. La figure ci-dessous (Figure II- 2), représente l'évolution du module de Young en fonction de la porosité pour les deux expressions présentées ci dessus (II-12 et II-13). L'équation (II-13) représente une approximation linéaire de la loi de Kendall (II-12) souvent utilisée en modélisation.

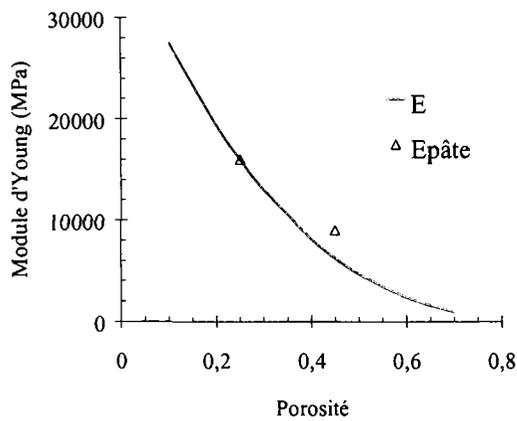


Figure II- 2 : Evolution du module d'Young macroscopique en fonction de la porosité, loi de Kendall et approximation linéaire.

II . L'HYDROLYSE DE LA PÂTE DE CIMENT

Les mécanismes et les conséquences de l'exposition prolongée d'une pâte de ciment au contact d'une eau pure (faiblement ionisée) ont déjà été examinés, notamment par Adenot [4] et par Bourdette [5] concernant les mortiers. La composition et les propriétés microscopiques de la pâte de ciment saine ont une influence directe sur l'hydrolyse du matériau.

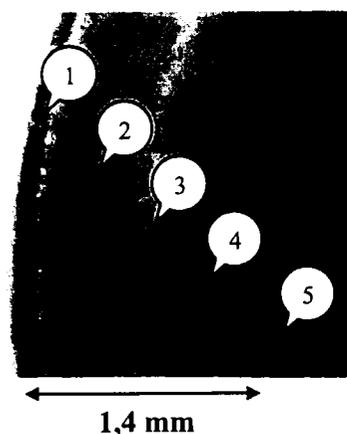
1. Les mécanismes de la Dégradation en Eau Pure (DEP)

Lorsqu'un matériau cimentaire est au contact d'une eau faiblement chargée, deux phénomènes se produisent :

- Les gradients de concentration entre l'eau interstitielle du matériau cimentaire, très chargée, et la solution agressive , peu chargée, créent un transfert d'ions par diffusion,
- Les variations de concentration résultant de la diffusion provoquent des réactions chimiques de dissolution - précipitation.

Les expériences réalisées mettent en évidence des fronts nets de dissolution - précipitation dans la zone dégradée (zone décalcifiée), ce qui vérifie l'hypothèse de l'équilibre local. Cela signifie que la solution interstitielle est, en tout lieu, en équilibre avec les phases solides présentes. Cet équilibre est modifié dès qu'une diffusion des ions de la solution interstitielle vers la solution agressive (conditions extérieures) a lieu. Il est aussitôt rétabli soit par la dissolution d'une ou plusieurs phases en cas de sous-saturation, soit par précipitation (d'une ou plusieurs phases) en cas de sur-saturation.

L'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une surface polie par (Figure II- 3) permet de distinguer plusieurs zones distinctes du cœur sain, où les différentes phases hydratées du ciment sont visibles ($C-S-H$, CH , AFm , AFt).



- 1 : gel de surface
- 2 : $C-S-H$
- 3 : $C-S-H$, AFt
- 4 : $C-S-H$, AFt , AFm
- 5 : cœur sain, soit $C-S-H$,
 AFt , AFm , $Ca(OH)_2$

Figure II- 3 : Coupe d'une pâte de ciment CPA-CEM I de rapport e/c de 0,38 après 3 mois de DEP [4].

En se déplaçant depuis le cœur sain vers la surface, on observe une modification de la matrice cimentaire avec dissolution de la portlandite puis décalcification des $C-S-H$ (et dissolution de l' AFm et de l' AFt). En surface (zone au contact avec la solution agressive), on détecte un gel de silice et d'alumine.

La cinétique de lixiviation d'une pâte de ciment ne dépend donc que des équilibres chimiques et de la vitesse de diffusion. D'ailleurs les analyses des lixiviats ont montré que les quantités d'ions relâchés par la matrice augmentent proportionnellement à la racine carrée du temps, tant que la zone inaltérée subsiste et que la solution agressive a une composition chimique constante (Figure II- 4). Ce résultat est caractéristique du transfert par diffusion.

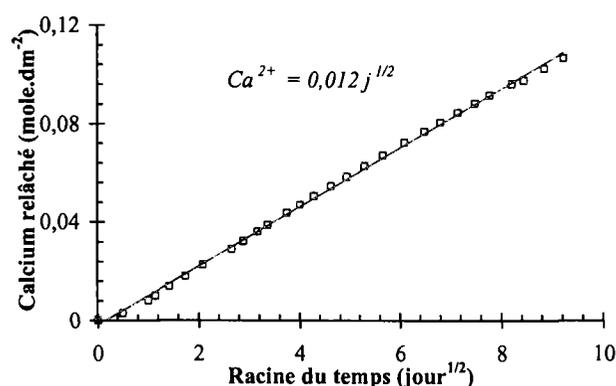


Figure II- 4 : Quantité de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps, obtenue en DEP (pH = 8,5) sur une pâte de ciment CPA-CEM I de rapport e/c de 0,38 [6].

L'analyse chimique de la solution lixiviante au contact d'une pâte de ciment de rapport e/c de 0,4 révèle que :

- Les quantités d'ions (calcium, aluminium, silicium, hydroxyle, sodium, sulfate, potassium...) lixiviés augmentent proportionnellement à la racine carrée du temps,
- Les ions calcium et hydroxyle relâchés par la matrice cimentaire sont majoritaires (de deux ordres de grandeur environ),
- La quantité cumulée d'hydroxyle lixivié est environ deux fois plus forte que celle de calcium, ce qui montre la prédominance du processus de dissolution de la portlandite,
- L'aluminium est très peu lixivié,

2. Evolution des propriétés physiques de la pâte de ciment durcie

L'analyse de la matrice cimentaire d'une pâte de ciment CPA-CEM-I de e/c de 0,4 dégradée en eau pure pendant plusieurs mois met en évidence :

- Une épaisseur dégradée de 1,4 mm en trois mois de lixiviation (mesurée entre la surface d'attaque et le front de dissolution de la portlandite, parallèle au front d'attaque) et une cinétique de dégradation linéaire en fonction de la racine carrée du temps,
- Un noyau inaltéré et une zone dégradée de porosité beaucoup plus élevée (mise en évidence d'une augmentation de 20 % environ de la porosité entre ces deux zones, par porosimétrie mercure),
- Les propriétés de transport de la zone décalcifiée sont fortement modifiées [2], la valeur du coefficient de diffusion de la zone dégradée est estimée d'un ordre de grandeur supérieur à celle du noyau inaltéré,
- Les propriétés mécaniques de la pâte de ciment se trouvent affectées par la dissolution des hydrates ($C-S-H$ et CH essentiellement), des tests de micro dureté [7] ont mis en évidence une chute du module d'élasticité sur matériau dégradé par rapport à la pâte de ciment saine.

Ainsi, la simple mise en eau pure d'un matériau cimentaire, sans présence de sulfate, a déjà un impact considérable sur les propriétés de transport et mécanique de la pâte.

3. Modélisation

Le modèle DIFFUZON a été développé par Adenot [4] pour la simulation de la dégradation des pâtes de ciment. Il repose sur un transport par diffusion des espèces en solution et sur l'hypothèse des équilibres chimiques locaux (entre solide et solution). Le matériau est divisé en zones séparées par des fronts de dissolution ou de précipitation. Dans chaque zone, de composition minéralogique constante (nature des phases solides fixée mais teneur variable), délimitée par des fronts de dissolution ou de précipitation mobiles, un système d'équations composé de la combinaison des équations de diffusion, d'équilibres chimiques et de bilan matière est résolu. La porosité et le coefficient de diffusion de chaque zone sont supposés constants. La porosité est déterminée à partir de la nature et des quantités moyennes de phases solides présentes (elles sont donc différentes d'une zone à l'autre). Le coefficient de diffusion est soit déterminé à partir de la porosité et de la quantité de $C-S-H$, soit imposé et pris égal à une valeur déterminée expérimentalement.

Les principaux phénomènes pris en compte dans cette modélisation sont :

- La dissolution ou la précipitation à l'équilibre des différentes phases solides initialement présentes, la variation de porosité et du coefficient de diffusion associé,
- La décalcification des $C-S-H$ à l'équilibre et la formation d'une zone superficielle inerte chimiquement en dehors de leur domaine de stabilité,

- La diffusion des principales espèces du ciment : le calcium, le silicium, l'aluminium et le soufre.

Les principaux paramètres pris en compte dans cette modélisation sont :

- La nature et la teneur initiale des principaux hydrates du matériau : portlandite, $C-S-H$, ettringite et AFm .
- Le pH et la concentration en calcium de la solution agressive, supposés constants au cours de la dégradation.

Les principaux résultats fournis par la modélisation sont :

- Les quantités lixiviées,
- L'épaisseur dégradée en fonction du temps de dégradation,
- La zonation de la partie dégradée et son évolution dans le temps et pour chaque zone :
 - La composition minéralogique et les quantités de chaque solide,
 - Les profils en phases solide et liquide en différents constituants,
 - La porosité,
 - Le coefficient de diffusion déduit de la porosité.

Le modèle DIFFUZON a été validé sur des pâtes CPA (e/c 0,38 à pH = 4,5-8,5-11,5 et e/c 0,4 à pH = 7), mortier CPA (e/c 0,4 à pH = 8,5) et pâtes CLC (e/c 0,38 à pH = 4,5-8,5-11,5).

En l'état actuel de cette modélisation, DIFFUZON ne permet pas de décrire la phénoménologie liée à la précipitation d'une phase qui n'est pas présente initialement. De ce fait, il ne permet pas de modéliser l'ASSO² par exemple.

Une modélisation simplifiée a été développée, sous le nom de DIFFU-CA [8] [9] [3] [10], où tous les paramètres hormis le temps et la position par rapport à la surface sont décrits en fonction de la concentration en calcium en solution. De plus, il peut intégrer des conditions aux limites fonction du temps.

Ce modèle calcule en fonction du temps :

- Les profils en calcium dans la solution interstitielle et dans le solide,
- Les profils de porosité et de coefficient de diffusion,
- Les quantités en calcium et hydroxydes lixiviées
- Les concentrations en calcium et hydroxydes dans la solution agressive.

² ASSO : Attaque au Sulfate de Sodium

Les principaux paramètres pris en compte sont :

- Les quantités initiales en minéraux ($C - S - H$ et portlandite),
- Les rapports [Surface de pâte de ciment exposée] / [Volume de la solution agressive] et [Surface de pâte de ciment exposée]/[Débit de la solution agressive].

Cette modélisation permet de rendre compte des principaux phénomènes se produisant au cours de l'altération d'une pâte ou d'un béton et a été validée sur des pâtes CPA (e/c 0,38-0,4 à $pH = 7-11,5$ à $20^{\circ}C$ et e/c 0,38 à $pH = 7$ à $20^{\circ}C$ faible débit et e/c 0,38 à $pH = 7$ à $50^{\circ}C$) et sur mortier CPA normal et macro-fissuré ($pH = 7, 20^{\circ}C$).

L'expérience et la simulation sont en assez bon accord concernant l'évaluation des épaisseurs dégradées et des quantités d'ions lixiviés.

III . L'ATTAQUE SULFATIQUE

Les phénomènes à l'origine de l'attaque sulfatique ne sont pas toujours bien connus et encore moins maîtrisés. Celle-ci est accompagnée d'une précipitation de produits sulfatés secondaires, d'une expansion importante et de détériorations chimico-mécaniques (modification des propriétés de transport et de la porosité, fissures, pertes de résistance et de cohésion...).

Ceci conduit à la ruine du matériau cimentaire, à plus ou moins long terme en fonction de l'attaque (nature, teneur et concentration des sulfates au contact) et du ciment utilisé (type et rapport e/c).

On distingue l'attaque interne, intervenant soit pendant la prise soit en différé (DEF³), de l'attaque externe, se produisant à n'importe quel instant dès lors que les conditions externes sont réunies.

L'objet de ce paragraphe est de présenter l'attaque sulfatique externe, (observations, origines, conséquences) afin d'extraire les paramètres influençant l'expansion (essentiellement ettringitique) associée.

1. Complexité des phénomènes : état de l'art

A. Généralités

Les mécanismes fondamentaux d'altération des bétons par réactions chimiques, ainsi que leurs effets ont été représentés à l'aide d'un schéma proposé par Mehta [11]. Dans la figure ci-dessous (Figure II- 5) ce schéma a été simplifié pour se focaliser sur l'attaque sulfatique. Deux réactions y figurent, l'hydrolyse des hydrates de la pâte de ciment durcie (phénomène associé à la DEP) et les réactions entraînant la formation de produits expansifs (associées à l'ASSO). Néanmoins les conséquences macroscopiques sont d'ordre mécanique [11] : chute de résistance et de rigidité, fissuration et déformation du matériau et physico-chimiques [12] : affaiblissement des propriétés liantes, modification de la porosité et des propriétés de transport, et formation d'un hydrate expansif.

L'attaque externe se produit lorsqu'un matériau cimentaire se trouve en contact direct avec une source de sulfate, comme dans les sols, les eaux souterraines, les eaux d'infiltration, les pluies acides (acide sulfurique) liées à la pollution industrielle atmosphérique. Elle peut être décrite selon trois processus permettant d'évaluer l'agression :

- ⇒ *Le transfert dans le milieu poreux des ions sulfates qui est contrôlé par la perméabilité et la diffusivité du matériau,*
- ⇒ *Les réactions chimiques entre les composants de la pâte de ciment, qui dépendent du ciment utilisé, et les ions SO_4^{2-} ,*
- ⇒ *Le phénomène d'expansion, résultant de l'apparition de nouvelles phases cristallines et conséquence des deux premiers processus.*

³ DEF : Delayed Ettringite Formation

La quantité de sulfates pouvant intervenir dans les réactions dépend de chaque source (lieu, quantité, type) considérée.

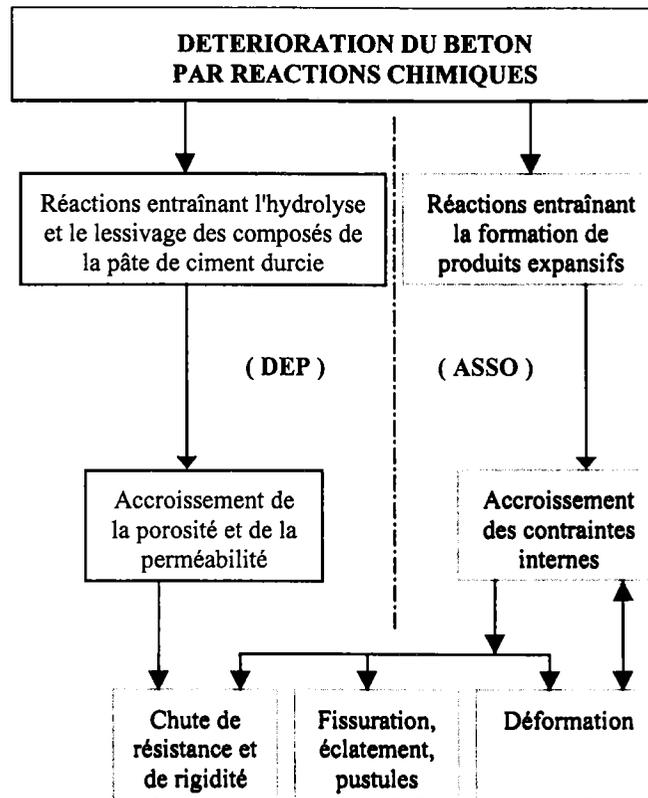


Figure II- 5 : Schéma simplifié des processus de détérioration du béton intervenant lors des attaques sulfatiques (issu de [11]).

L'intensité du mécanisme de l'expansion sulfatique va dépendre de la qualité du béton (structure et type de ciment, mode de fabrication, cure, son état d'endommagement avant l'attaque,...), de l'exposition sur le site (concentration en SO_4^{2-} et sa distribution dans le sol, humidité, opportunités de transport,...), des conditions environnementales et atmosphériques (changement d'humidité, fréquence des intempéries, température, surface exposée,...) [13].

B. Un bref historique

Cela fait plus de 70 ans que de nombreuses attaques par les sulfates, présents naturellement dans le sous-sol, ont été constatées sur les fondations d'ouvrages en béton, partout dans le monde. Ainsi la désintégration du béton en milieu marin est attribuée en partie à la réaction des sulfates avec les hydrates de la matrice cimentaire. Mehta recense de nombreux cas de corrosion par les sulfates dans le monde entier [14].

Dès les années 1950, les premières réglementations en matière de protection des ouvrages contre l'attaque sulfatique, recommandaient l'utilisation de ciment à faible ratio e/c, à taux de C_3A limité et à ajouts pouzzolaniques accrus. Ces mesures visaient à limiter la quantité

d'aluminates réactifs et à ralentir la diffusion des espèces ioniques agressives depuis le milieu externe vers le milieu interne

Les sulfates à l'origine de la destruction des ouvrages en béton peuvent être présents naturellement dans les sous-sols, intégrés dans la préparation du béton ou provenir de l'industrie (chimique et pétrochimique) suite à une pollution, accidentelle ou non. Les sulfates se trouvent également associés aux alcalins dans les sels (sulfates de sodium, potassium, calcium et magnésium).

On trouve aussi (dans le cadre du stockage de déchets radioactifs) des sulfates dans le déchet lui-même, ou dans les eaux de ruissellement ayant traversé des zones sulfatées (eaux séléniteuses, eaux d'infiltration, pluies acides...).

On mesure fréquemment, dans les eaux souterraines des sites géologiques (étudiés en vue du stockage de déchets radioactifs, site de l'est de la France), des teneurs en sulfates de l'ordre de 5 à 32 mmol/L [15] [16]. Ces teneurs sont très variables et dépendent du site, du massif ou encore de la nature des roches. D'après des analyses minéralogiques (chimiques, DRX, MEB, sonde ionique, MET) réalisées sur les argiles des laboratoires de Mol (Belgique) et du Mont-Terri (Suisse), sur la solution interstitielle [17] extraite par pressage ou par lessivage, il a été mis en évidence jusqu'à 4 % de pyrites et des concentrations en sulfate de 0,03 à 76,74 mmol/L selon les conditions expérimentales et les lieux de prélèvements.

Dans le cadre du séminaire québécois sur les mécanismes de l'attaque sulfatique (« Sulfate Attack Mechanisms » 1998), un état des lieux des différentes normes ASTM, concernant la prédiction de la durabilité des bétons vis à vis d'une attaque externe par les sulfates, est réalisé [18]. Ces normes sont discutées et quelques recommandations sont données quant à leurs applications.

Dans un souci de développement d'outils fiables de prédiction à long-terme de la durabilité chimique et de la performance mécanique des bétons (utilisable en génie civil aussi bien pour les ouvrages que pour le confinement de déchets nucléaires), cinq critères majeurs de recherche dans le domaine de l'attaque sulfatique ont été définis comme prioritaires par Cohen en 1991 [19] :

- Etablir des tests accélérés d'attaques sulfatiques, permettant de tester rapidement la résistance du matériau cimentaire vis à vis de certains facteurs reconnus et ce de manière normalisée,
- Etablir une liste d'indicateurs appropriées à mesurer ou à contrôler pendant les essais d'attaque sulfatique,
- Etablir des critères qui permettent d'affirmer de façon claire si le matériau a réussi le test,
- Etablir une méthodologie systématique pour l'analyse des données,
- Etablir une relation entre la durabilité de la pâte de ciment et celle du béton.

Toutefois toutes ces recommandations et tous ces axes de recherche ne donnent pas d'indication sur la phénoménologie des réactions sulfatiques et leur modélisation.

L'attaque sulfatique ne se caractérise pas par une ou même plusieurs réactions chimiques possibles entre les sulfates et les composants de la matrice cimentaire. Elle est un

enchaînement de processus physico-chimiques complexes qui résultent de modifications structurales de la matrice de la pâte de ciment durcie.

La détérioration des propriétés mécaniques du béton, qu'elle soit évaluée visuellement, mise en évidence par une décroissance de la résistance du matériau ou encore par des mesures d'expansion volumique, est la conséquence des réactions chimiques et des modifications micro-structurales causées par l'attaque sulfatique [13]. Il apparaît alors primordial de réaliser un contrôle des propriétés physico-chimiques du matériau soumis à une attaque aux sulfates mais aussi de le faire avant que la détérioration de celui-ci ne soit trop avancée (forte expansion et destruction).

Discuter de la durabilité d'un béton soumis à une attaque sulfatique ne peut donc pas se résumer en la seule prise en compte de la perte de résistance mécanique du matériau. Le mécanisme de l'attaque implique d'étudier le couplage physico-chimique des processus mis en jeu.

C. Diversité des conditions expérimentales : un réel problème !

Le taux de formation et la morphologie de l'ettringite dépendent du rapport solution / ciment, c'est-à-dire de la quantité d'ions sulfates disponibles. La taille, le nombre et la longueur des aiguilles d' *AFt* augmentent avec la quantité d'ions SO_4^{2-} disponibles. D'ailleurs la plupart des expériences menées et tests accélérés développés pour mesurer la résistance d'un ciment vis à vis des sulfates sont effectués par des solutions externes de forte concentration en SO_4^{2-} (5 % Na_2SO_4 ⁴ [20] [21] [22] ou 0,2 mol/L [23]), pour un e/c généralement de 0,6 (et plus) [23] [24] et souvent à pH contrôlé (solution régulée par de l'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,01 mol/L [22], 2 mol/L [23] ou 10 % de H_2SO_4 [20]), entre 6 et 12 [20] [23] ou non contrôlé.

D. Diversité des techniques expérimentales employées

Les principales techniques de caractérisation de la dégradation sont au nombre de cinq : la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse élémentaire à la micro-sonde (EDS), la DRX, la mesure de l'allongement (expansion), la mesure de la résistance en compression.

On peut d'ores et déjà affirmer que personne n'a encore mis en œuvre l'ensemble de ces techniques lors d'une seule et même étude et que le rassemblement des différents paramètres mesurés (en fonction des conditions expérimentales, du matériau...) se révèle bien souvent difficile, d'autant plus que la totalité des conclusions faites par les différents auteurs ne s'appuient pas toujours sur leurs faits expérimentaux, ce qui pose au vu de la grande sensibilité de ces paramètres de sérieux problèmes d'interprétation des résultats.

La spectrométrie X en dispersion d'énergie est la seule technique utilisée pour la caractérisation du matériau cimentaire endommagé par une solution externe chargée en SO_4^{2-} , technique délicate à mettre en place, une fois le matériau dégradé (fissuration, désagrégation). Cette technique permet principalement la localisation et l'identification des phases minérales

⁴ 5 % de Na_2SO_4 équivaut à 33,8 g/L de SO_4^{2-} soit une concentration de 0,352 mol/L

dans le matériau dégradé. Elle est également employée pour des caractérisations morphologiques.

La DRX reste assez limitée en quantitatif, néanmoins, elle permet d'identifier les phases bien cristallisées comme la portlandite, l'*AFm*, le gypse, l'*AFt* non colloïdale et d'autres phases minérales hydratées de la pâte de ciment. Les études faisant appel à cette technique ne donnent pas d'information précise sur la zonation minéralogique de la matrice cimentaire dégradée.

Quelques mesures d'allongement sont disponibles pour caractériser le gonflement, mais peu (voire pas du tout selon les études) de mesures mécaniques comme le suivi de la résistance en compression du matériau.

La pression interne de gonflement associée à la précipitation des phases sulfatées n'a pas été encore mesurée expérimentalement.

Quant au contrôle de la fissuration, il se fait visuellement. L'évolution de la fissuration au cours de l'attaque sulfatique n'est pas décrite.

De gros efforts restent à faire pour l'établissement d'un protocole expérimental précis complet et commun (sorte de normalisation) dans la caractérisation du solide et de l'expansion sulfatique : l'obtention de la zonation minéralogique, des zones fissurées, des allongements associés, des mesures de résistance mécanique...

Dans ces conditions la preuve expérimentale est très difficile à établir et la phénoménologie impossible à comprendre.

2. Quelques phases sulfatées

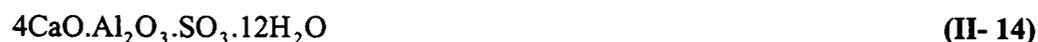
Les matériaux cimentaires, en présence de sulfates, se désordonnent et se détruisent par réaction des constituants de la pâte de ciment. Ces derniers peuvent donner naissance à de l'ettringite (*AFt* dite néo-formée ou secondaire), aux propriétés expansives, souvent supposée responsable des désordres macroscopiques, à du gypse ou encore aux deux simultanément.

Les constituants jouant un rôle dans l'expansion sont essentiellement le monosulfoaluminate de calcium hydraté (*AFm*) et le trisulfoaluminate de calcium hydraté (*AFt*), tous deux formés pendant l'hydratation du ciment, le gypse (\overline{CSH}_2) et le sulfoaluminate de calcium ($C_4A_3\overline{S}$) donnant naissance en s'hydratant à de l'ettringite.

Leurs structures cristallines et leurs propriétés physiques et chimiques seront détaillées.

A. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté :

Il s'agit d'un des constituants des pâtes de ciment durcies obtenues après l'hydratation du ciment dont une formule a été donnée par Lerch en 1929 :



ou avec la notation cimentière (*cf. Annexes*)



(II- 15)

Le monosulfoaluminate de calcium hydraté fait partie du groupe des *AFm* de formule générale :



Il présente une structure hexagonale stratifiée, dérivant de la structure du $Ca(OH)_2$. En substituant un Al sur trois Ca, une charge supplémentaire est apportée ce qui induit des attirances d'anions afin de rétablir la neutralité. De plus, dans les couches intermédiaires peuvent se fixer des molécules d'eau car l'ion Al^{3+} est plus petit que l'ion Ca^{2+} . Le monosulfoaluminate de calcium hydraté peut se représenter de la façon suivante :

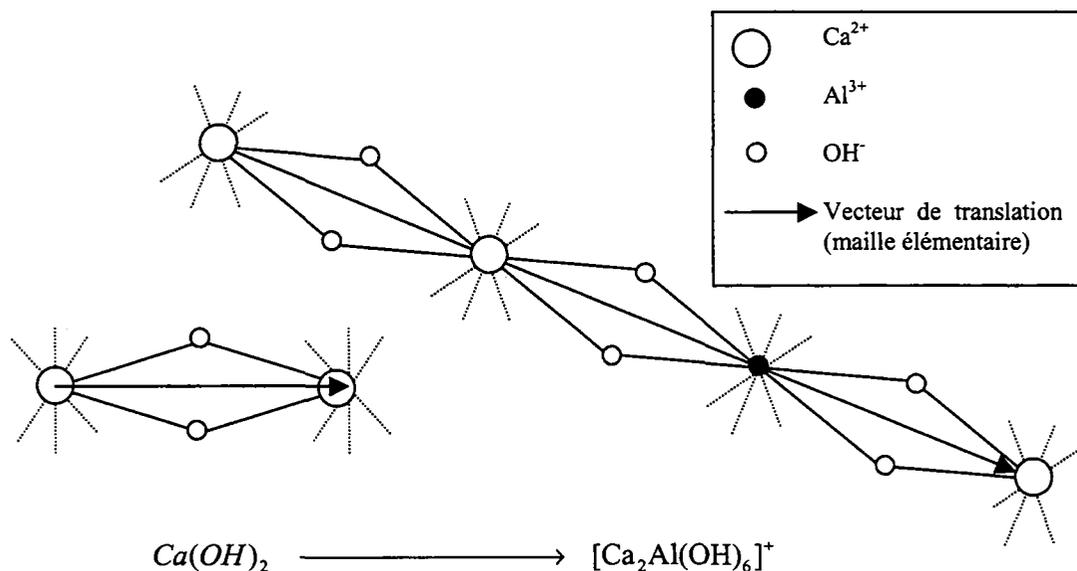


Figure II- 6 : Représentation de la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Les principales caractéristiques de ce minéral sont :

- Sa densité : $d = 1,99$ à $20^\circ C$ [25].
- La raie principale en DRX correspond à une distance $d = 8,92.10^{-10} m (\text{Å})$.
- Les paramètres influençant sa cristallisation sont : l'hygrométrie, la température, la composition du mélange réactif.
- En analyse thermique différentielle (ATD), le pic atteint son maximum entre $190^\circ C$ et $200^\circ C$ [1].

Ce constituant n'est pas directement expansif mais peut intervenir dans les réactions chimiques donnant naissance au gonflement dans les matériaux cimentaires.

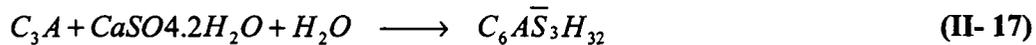
Taylor [1] liste 26 phases *AFm* de structure équivalente. On trouve parmi elles la phase U, découverte par Dosch et Strassen [26] en 1967, où un Na^+ s'est intégré à la phase *AFm*, de formule $4CaO \cdot 0,9Al_2O_3 \cdot 1,1SO_3 \cdot 0,5Na_2O \cdot 16H_2O$ [27].

B. Le trisulfoaluminate de calcium hydraté :

1. Découverte et généralités

Le trisulfoaluminate de calcium hydraté, plus souvent appelé ettringite, est le premier constituant à se former lors de l'hydratation d'un ciment. L'ettringite a été découverte par Lehman en 1874 dans la localité allemande d'Ettringen d'où son nom. Plus tard elle a été trouvée en France à Boisséjour et en Irlande à Scwat Hill. Les travaux de Candlot en 1890 ont permis de la synthétiser (II- 17) à partir d'un mélange saturé de sulfate et d'aluminate de calcium [28].

Synthèse de Candlot :



Il observa des sphères de 2 à 3 mm de diamètre. L'ettringite est parfois présente en faible quantité dans les milieux naturels (certains basaltes ou autres roches éruptives) [29] [30]. Elle est constituée de chaux, d'alumine, de sulfate de calcium et d'eau. Sa formule chimique exprimée en oxyde est :



ou avec la notation cimentière,



Le trisulfoaluminate de calcium hydraté fait partie du groupe des phases *AFt*.

La formation de l'ettringite dans une pâte de ciment fraîche est considérée comme bénéfique dans la mesure où elle contribue à la cohésion de la pâte dans les premiers instants [31]. En effet, au jeune âge la précipitation de l'ettringite est accompagnée d'une baisse de la porosité et d'une augmentation de la résistance mécanique. Elle conduit à des expansions localisées dès lors que le matériau a fait sa prise. Sa formation dans les pâtes de ciment durcies est associée à des désordres d'ordre mécanique (expansion, fissuration, perte de résistance) [32] [33] [34].

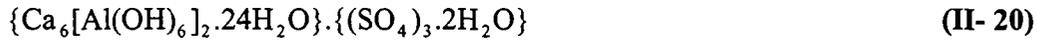
Du fait de son caractère expansif, l'ettringite apparaît comme une phase minéralogique à double action. Des recherches ont été menées sur l'utilisation de l'ettringite pour compenser le retrait du béton ou pour créer des auto-contraintes dans les bétons armés, dès les années 1930 [35] (ciments sulfo-alumineux).

Le taux de formation et la morphologie de l'ettringite dépendent de la concentration en calcium. La taille et la quantité des cristaux d'*AFt* formés diminuent avec un excès de $Ca(OH)_2$. Les cristaux d'*AFt* ont tendance à se former, à la surface des grains alumineux, comme le C_3A ou le C_3AH_6 , à cause de leur solubilité limitée.

2. Caractéristiques physico-chimiques

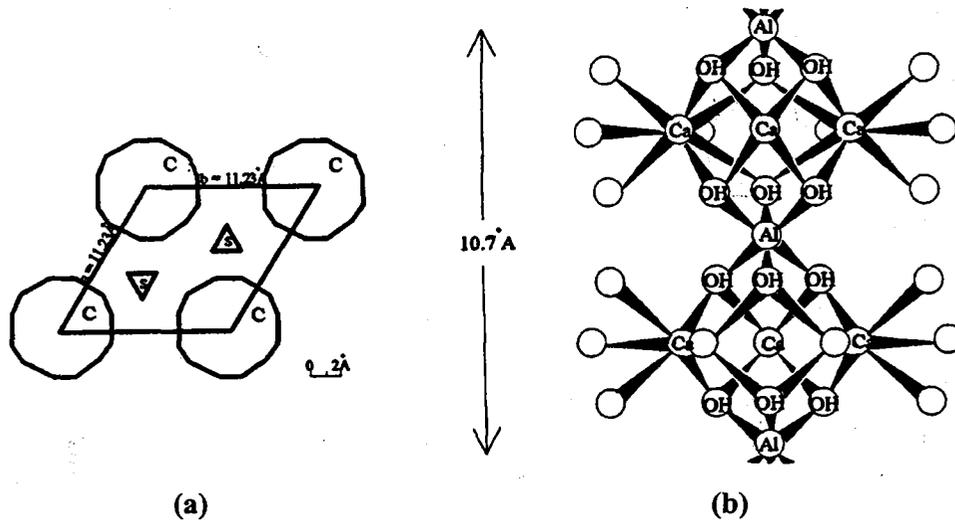
La structure cristalline de l'ettringite s'organise en colonnes hexagonales, de composition $[Ca_3 \cdot Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]^{3+}$, les ions sulfates SO_4^{2-} par trois et les 2 molécules d'eau résiduelles s'intègrent dans les interstices. Ces dernières molécules d'eau sont moins liées au cristal [36].

Sa formule structurale chimique s'écrit alors :



Les études de Mehta ont montré que l'ettringite pouvait perdre jusqu'à 15 molécules d'eau sans changer de structure [37].

Ce n'est que dans les années 1970 que Moore et Taylor proposent une composition de ce corps et sa structure associée (Figure II- 7). Les colonnes (C) sont hydrophiles.



- (a) Projection le long de l'axe : C \rightarrow colonnes, S \rightarrow SO_4^{2-} et H_2O dans les canaux.
 (b) Structure d'une colonne de composition $\{Ca_3 \cdot [Al(OH)_6] \cdot 12H_2O\}^{3+}$: cercle vide \rightarrow eau de solvatation (les molécules H_2O attachées aux Ca^{2+} de la ligne verticale ont été omises).

Figure II- 7 : Structure de l'ettringite d'après Moore [36].

Les caractéristiques principales de cette molécule sont :

- La dimension et la forme des cristaux dépendent fortement de la phase liquide de la pâte de ciment durcie : *si la phase liquide est sursaturée en sulfates et en hydroxyde de calcium, l'ettringite apparaît sous forme de très petits cristaux peu ou mal formés ayant des propriétés expansives* [37] [38] [39] [40] [41] [42] [43].
- Sa densité : $d = 1,73$ à $20^\circ C$ [25].

- Les raies principales en DRX correspondent à une distance $d = 9,73 \cdot 10^{-10}$ m et $d = 5,61 \cdot 10^{-10}$ m [44].
- En analyse thermique différentielle (ATD), le pic maximum se situe vers 120°C [1].

3. Domaine de stabilité

Pour que l'ettringite se forme, la phase aqueuse doit contenir au moins :

- 0,215g de CaSO_4 par litre,
- 0,043g de CaO par litre,
- 0,035g de Al_2O_3 par litre.
- Ces valeurs correspondent au domaine de stabilité de l'ettringite, d'après le diagramme de phase de Jones [45].

Sur la figure suivante (Figure II- 8), le domaine de stabilité de l'ettringite est représenté par une surface dont le contour est défini par les points « d – f – e - n » dans le système invariant $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. L'existence du point invariant « f » montre qu'il existe une solution en équilibre avec les trois phases minérales : gypse, ettringite et portlandite.

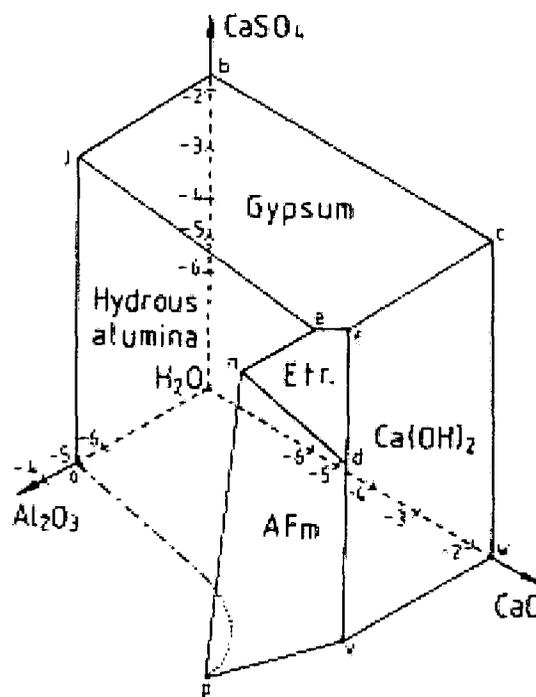


Figure II- 8 : Diagramme d'équilibre des différentes phases minérales présentes dans les ciments (issu de « Cement Chemistry », Taylor [1], p. 179) dans le système invariant $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ à 20°C , étudié par D'Ans (1953)⁵.

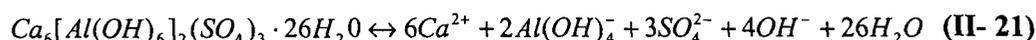
⁵ D'ANS J., Eick H., (1953) Zem-Kalk-Gips 6, pp. 197, 302.

Les concentrations en CaO et $CaSO_4$ sont alors respectivement de 20 mmol/L et 12 mmol/L (Tableau II- 1).

Point	Solid phases	Concentrations (mmol l ⁻¹)		
		CaO	Al ₂ O ₃	CaSO ₄
w	Ca(OH) ₂	20.7	-	-
o	Hydrous alumina	-	~0.01	-
b	Gypsum	-	-	15.2
v	Ca(OH) ₂ , C ₄ AH ₁₃	21.5	0.0329	-
y	C ₄ AH ₁₃ , C ₂ AH ₈	10.9	0.94	-
p	C ₂ AH ₈ , hydrous alumina	5.79	6.74	-
c	CH, gypsum	19.7	-	12.4
j	Hydrous alumina, gypsum	-	~0.01	15.2
f	Ettringite, gypsum, Ca(OH) ₂	20.6	0.0272	12.2
e	Ettringite, gypsum, hydrous alumina	0.151	0.103	15.1
d	Ettringite, monosulfate, Ca(OH) ₂	21.1	0.022	0.0294
n	Ettringite, monosulfate, hydrous alumina	5.98	1.55	5.88

Tableau II- 1 : Composition minérale correspondant aux points invariants de la figure précédente (issu de « Cement Chemistry », Taylor [1], p. 177) dans le système invariant $CaO - Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$ à 20°C, étudié par D'Ans (1953)⁵ et Brown (1986)⁶.

La réaction de dissolution de l'ettringite peut s'écrire :



Le produit de solubilité de l'ettringite, K_{SP}^{AFt} , prend l'expression suivante :

$$K_{SP}^{AFt} = \{Ca^{2+}\}^6 \{Al(OH)_4^-\}^2 \{SO_4^{2-}\}^3 \{OH^-\}^4 \{H_2O\}^{26} \quad (II- 22)$$

Des études ont été réalisées pour déterminer la solubilité de l'ettringite dans l'eau. Le fruit de cette recherche est rassemblé dans le tableau suivant (Tableau II- 2), où l'on trouve des informations sur les concentrations des ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} et $Al(OH)_4^-$, le pH ou encore le ratio entre les éléments chimiques, Ca/S, S/Al et Ca/Al.

⁶ BROWN P. W., (1986) in 8th ICCS, Vol.3, p.231.

Reference	Dissolution	Concentration (X 10 ⁻³) ^a			pH	Ratio in solution		
		Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Al(OH) ₄ ⁻ ^b		Ca / S (2) ^f	S / Al (1.5) ^f	Ca / Al (3) ^f
Turriziani (1964) ^c	(Al-gel, Ca(OH) ₂ , gypsum)	0.62	0.54	4.22	...	1.15	0.13	0.15
Lea (1970)	Incongruent (Al-gel)	2.35	1.58	0.68	10.80	1.49	2.32	3.45
Ghorab and Kishar (1985)	Congruent (30 °C)	...	2.10	1.09	11.0	...	1.92	...
Zhang et al. (1980)	Congruent (implied)	2.53	1.31	0.714	...	1.93	1.83	3.54
Atkins et al. (1991a)	Congruent	1.21 to 2.29	0.97 to 1.27	0.41 to 0.59	...	1.16 to 2.34	1.76 to 2.93	2.05 to 4.9
Average :		1.96	1.18	0.49	...	1.66	2.41	4.00
Warren and Reardon ^d (1994)	Congruent (implied)	3.4 to 5.3	3.7 to 5.3	0.24 to 0.40	10.64 to 10.83	0.92 to 1.02	22.3 to 6.91	22.6 to 3.50
Warren and Reardon ^e (1994)	Congruent (implied)	4.79 and 5.01	6.85 and 6.54	0.187 and 0.222	10.45 and 10.61	0.693 and 0.766	36.6 and 29.4	29.4 and 22.5

^a Concentrations are given in mol/l except Warren and Reardon (1994) that are in molality.

^b Values calculated from published data.

^c Invariant point.

^d Values for solutions with [Na⁺] < 2 mmol/l and approaching equilibrium from undersaturation. Four values met these criteria, and the authors mentioned that the solution was supersaturated with respect to Al(OH)₃.

^e Values for solutions with [Na⁺] < 4 mmol/l and approaching equilibrium from undersaturation and excluding a value where [Al³⁺] was unusually low. Two values met these criteria.

^f Stoichiometric value.

Tableau II- 2 : Solubilité de l'ettringite dans l'eau [46]

Il est fréquent d'observer de l'AFt pour les concentrations (mol/L), pH et rapports suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} Ca^{2+} \cong 1,96.10^{-3} \quad SO_4^{2-} \cong 1,18.10^{-3} \quad Al(OH)_4^- \cong 0,49.10^{-3} \\ pH \cong 10,9 \\ Ca / S \cong 1,66 \quad S / Al \cong 2,41 \quad Ca / Al \cong 4,00 \end{array} \right. \quad (II- 23)$$

Les valeurs du produit de solubilité de l'ettringite, K_{SP}^{AFt} , sont éloignées les unes des autres.

Les $LogK_{SP}^{AFt}$ peuvent varier de -35 à -45 et sont inscrits dans le Tableau II- 3.

RÉFÉRENCES	$\text{Log}K_{SP}^{AFt}$ à 25°C	Commentaires
ZHANG (1980) ¹	-39,96	Concentrations au lieu des activités
SATAVA (1988) ²	-41,37	Activités calculées à partir de l'équation de Davies
ALLISON (1990) ³ MINTEQA2	-35 à -45	Recalculé à partir de MINTEQA2, à partir de Jones (1939) ¹⁰
	-44,61 ± 0,56	Exclusion des échantillons > pH = 13 ⁽⁶⁾
	-44,36 ± 0,46	Expériences de dissolution ⁽⁶⁾
	-44,95 ± 0,55	Expériences de précipitation ⁽⁶⁾
	-43,88 ± 0,65	A partir de Atkins (1991) ⁴
	-45,08	A partir de Myneni (1998) ⁸
ATKINS (1991) ⁴	-111,3	Dans la base Al^{3+} et non $Al(OH)_4^-$
DAMIDOT (1992) ⁵	-44,43	Valeur du pH non reportée
WARREN (1994) ⁶	-44,91 ± 0,64	Exclusion des échantillons > pH = 13
GHORAB (1998) ⁷	-36,70	
MYNENI (1998) ⁸	-111,6 ± 0,8	Concentrations au lieu des activités dans la base Al^{3+} et non $Al(OH)_4^-$
PERKINS (1999) ⁹	-44,90 ± 0,32	Exclusion des échantillons > pH = 13
	-44,95 ± 0,24	Moyenne d'expériences de dissolution
	-44,84 ± 0,38	Moyenne d'expériences de précipitation

¹ Zhang F., Zhou Z., Lou Z., (1980). "Solubility product and stability of ettringite". Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, pp. II-88/II-93.

² Satava V., (1988). "Stanoveni standardni slučovaci gibbovy energie, enthalpie absolutni entropie hydratovanych sulfo-a karboaluminatu vapanatych". Silikaty, c. 3, pp. 203-208.

³ Allison J. D., Brown D. S., Novo-Gradac K. J., (1980). "MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical model for environmental systems : version 3.0". U.S. Environmental Protection Agency.

⁴ Atkins M., Macphee D., Kindness A., Glasser F. P., (1991). "Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O system". Cem. Con. Res., Vol. 21, pp. 991-998.

⁵ Damidot D., Atkins M., Kindness A., Glasser F. P., (1992). "Sulphate attack on concrete : limits of the AFt stability domain". Cem. Con. Res., Vol. 22, pp. 229-234.

⁶ Warren C. J., Reardon E. J., (1994). "The solubility of ettringite at 25°C". Cem. Con. Res., Vol. 24, pp. 1515-1524.

⁷ Ghorab H. Y., Kishar E. A., Elfetouh S. H. A., (1998). "Studies of the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part II : Effect of alite, lime and monocarboaluminate hydrate". Cem. Con. Res., Vol. 28, pp. 53-61.

⁸ Myneni S., Traina S. J., Logan T. J., (1994). "Ettringite solubility and geochemistry of the Ca(OH)₂-Al₂(SO₄)₃-H₂O system at 1 atm pressure and 298 K". Chem. Geol., Vol. 148, pp. 1-19.

⁹ Perkins R. B., Palmer C. D., (1999). "Solubility of ettringite (Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃.26H₂O) at 5-75°C". Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, No. 13/14, pp. 1969-1980.

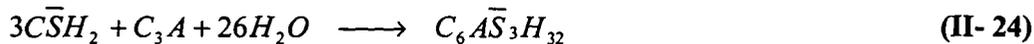
¹⁰ Jones F. E., (1939). "The quaternary system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at 25°C". Trans. Faraday Soc., Vol. 35, pp. 1484-1510.

Tableau II- 3 : Résumé bibliographique donnant les valeurs de solubilité de l'ettringite, issu de Perkins 1985 [44] et Constantinier 1999 [46].

4. L'ettringite dans le béton

Dans le domaine de la chimie des bétons, trois types d'ettringite de composition chimique et de minéralogie identiques se distinguent mais sont à l'origine d'effets différents sur la matrice liante et se différencient par le moment de leur cristallisation.

① L'ettringite dite **primaire** est sans effet destructeur sur le liant : elle se forme dans les premiers moments de l'hydratation du ciment, alors que la pâte de ciment est encore fluide, par action du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sur le C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).



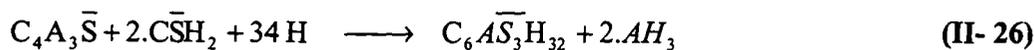
② L'ettringite dite **secondaire ou SEF**⁷ se forme une fois la prise du ciment réalisée, entraînant des désordres macroscopiques irréversibles. Cette ettringite néoformée peut conduire à des gonflements dus à une réorganisation du matériau. En règle générale, dans les ciments, la teneur en gypse ou anhydrite est insuffisante pour transformer tous les aluminates en ettringite primaire. *Le facteur limitant est donc la teneur initiale en gypse.* Dans ce cas l'ettringite réagit pour former le monosulfoaluminate. Mais si les sulfates viennent à être disponibles, ils réagiront avec les aluminates pour former de l'ettringite. Le facteur limitant devient dans ce cas les aluminates.

③ L'ettringite dite **différée ou DEF** apparaît lorsque la pâte de ciment est chauffée pendant sa prise. Les sulfates apportés par le ciment ne réagissent parfois pas complètement avec le C_3A . Il subsiste alors dans la matrice cimentaire des sulfates libres susceptibles à long terme de réagir pour former à retardement de l'ettringite (DEF). De plus, l'ettringite primaire formée dans les premières heures se décompose au delà de 60-70°C (température en cœur d'ouvrage largement atteinte dans le cas de pièces massives en béton) pour former du monosulfoaluminate hydraté (AFm) en libérant des sulfates.

Les principales réactions chimiques donnant naissance à l'ettringite et écrites par de nombreux auteurs [47] [48] [49] sont les suivantes :



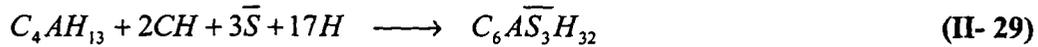
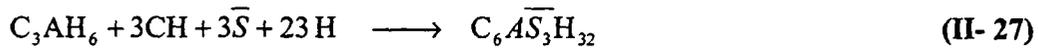
Cette réaction concerne l'hydratation du ciment anhydre (à partir des grains de C_3A) essentiellement. Elle peut éventuellement avoir lieu si l'hydratation n'a pas été complète et si la pâte est au contact d'une eau sulfatée.



Cette réaction concerne l'hydratation des ciments expansifs. Elle est donnée en raison de la présentation faite des modèles d'hydratation (à partir des grains de $\text{C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$) de ce type de ciment au paragraphe §.VI.2.

Les réactions qui peuvent se produire lors de l'immersion d'une pâte de ciment dans un milieu contenant des sulfates sont :

⁷ SEF : Secondary Ettringite Formation



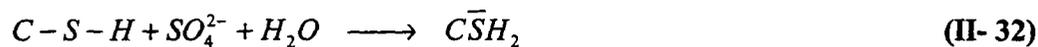
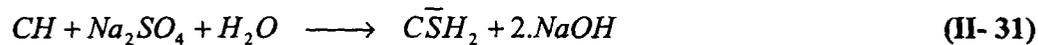
C. Le sulfate de calcium ou gypse :

C'est un minéral souvent associé aux marnes. Sa solubilité dans l'eau est de 2,48 g/L et sa formule est :



Le gypse naturel se présente sous diverses formes [50], il est souvent concentré en masse à grains plus ou moins grossiers, et a alors l'aspect « saccharoïde ». Il est aussi fréquent de le trouver en petits cristaux bien formés, souvent maclé en fer de lance dans de nombreux niveaux argileux. Enfin, le gypse se rencontre aussi en masses fibreuses à l'aspect soyeux.

L'équation suivante traduit la formation de gypse en milieu sulfaté et en présence de portlandite ou des $C-S-H$ [49] :



D. Provenance du $C_4A_3\bar{S}$

Le sulfoaluminate de calcium ($C_4A_3\bar{S}$) donnant naissance en s'hydratant à de l'ettringite est beaucoup employé dans la fabrication des ciments expansifs de type K (à raison de 8 à 50%). Il s'agit d'un ciment américain mis au point dans les années 1960 et dont le mélange est :

- Un clinker ordinaire pauvre en C_3A , riche en C_3S
- Du $C_4A_3\bar{S}$
- Un mélange d'anhydrite et de gypse.

Le ciment est alors obtenu par cobroyage de ces éléments. L'hydratation d'un tel ciment conduit à une forte expansion globale et non plus à un retrait comme pour un ciment classique. C'est justement la recherche de cette propriété qui est à l'origine de sa fabrication. Des conditions particulières d'emploi sont utilisées pour un meilleur contrôle du phénomène d'expansion (dosage en eau, température, temps de malaxage).

L'utilisation d'un tel ciment dans la confection de béton armé, avec l'utilisation de granulats exempts d'impuretés de sulfates ou de chlorures et un taux d'armatures minimal de 0,15%

dans chaque direction de l'espace permet de fabriquer des pièces précontraintes ayant des propriétés mécaniques intéressantes et une porosité plus faible.

Ceci nécessite évidemment de maîtriser totalement l'expansion due à la formation de l'ettringite aussi bien en quantité que dans le temps. Quelques modèles ont justement vu le jour dans ce but et sont présentés au § V-2.

3. Paramètres influençant l'expansion sulfatique :

Le problème de l'expansion sulfatique dans les matériaux cimentaires est encore aujourd'hui mal maîtrisé parce qu'il n'est pas bien compris. Après la présentation des phases sulfatées qui peuvent intervenir dans l'attaque sulfatique, faisons un tour d'horizon des différents paramètres qui jouent un rôle déterminant dans l'expansion sulfatique (et qui, par la suite, nourrissent les normes françaises, européennes et internationales visant à limiter, dans les ciments, les « catalyseurs de désordres »).

A. Les espèces réactives

Les produits sulfatés comme le gypse et l'ettringite, les deux produits *a priori* susceptibles de se former lors d'attaques sulfatiques (en éliminant les minéraux comme la phase U ou encore la thaumasite), ont besoin, pour précipiter, d'un apport de calcium (Ca^{2+}) et de sulfate (SO_4^{2-}). Ces ions peuvent se trouver sous trois formes différentes [51] : libres dans la solution interstitielle (solution porale), adsorbés physiquement sur les parois des pores, ou encore chimiquement liés aux produits de l'hydratation.

Dans le cas d'une attaque externe, l'apport des sulfates se fait essentiellement de l'extérieur. Le calcium lui ne peut venir que des hydrates de la pâte, de la portlandite ($Ca(OH)_2$), des aluminates de calcium ou des $C-S-H$. Il semblerait que le calcium nécessaire pour précipiter l'*AFt* soit mobilisé à partir de la dissolution de la portlandite, alors que celui nécessaire pour la formation du gypse pourrait être pris dans la structure des $C-S-H$ (induisant alors une décalcification de ceux-ci) [52].

B. Compétition du gypse et de l'ettringite

Le gypse précipite, selon Mehta [40], quand la précipitation de l'*AFt* cesse, à cause d'un déficit d'aluminium dans les phases alumineuses présentes dans la matrice cimentaire, alors que Gollop [52] prétend que le gypse se forme en premier puis vient l'*AFt*.

Le gypse aurait une influence sur la perte globale de cohésion de la matrice cimentaire (décalcification des $C-S-H$) et pourrait obstruer une partie de la porosité en se formant. L'ettringite serait responsable des contraintes de traction seules capables de créer de la fissuration dans la matrice cimentaire (facilité par la perte de résistance engendrée par la précipitation du gypse).

Il est fréquent de trouver des « veines de gypse » [21] [24] [52] : une précipitation de gypse abondante est localisée au niveau d'une fissure dans la matrice cimentaire. La fissure n'est pas

attribuée au gypse mais sa présence s'explique par une précipitation intervenant après l'apparition de la fissure (fissure en général causée par la précipitation de l'*AFt*), la comblant entièrement.

Ces affirmations sont assez difficiles à vérifier expérimentalement, d'autant plus que généralement dans le cas où gypse et ettringite sont présents, l'attaque externe est réalisée à pH faible et régulé (pH < 12,5), ce qui couple l'attaque sulfatique à une attaque acide (lixiviation des hydrates de la pâte) [53].

C. Teneur en C_3A du ciment

La proportion en C_3A dans le ciment anhydre varie de 5 à 10 % pour un CPA. Plus cette teneur est élevée plus la résistance chimique aux agents agressifs (sulfates et autres sels) est faible [54]. Lorsque la pâte (préparée à partir d'un ciment à fort taux de C_3A) est mise en contact avec une solution contenant des sulfates, des expansions importantes sont mesurées (Figure II- 9). Simultanément une précipitation d'ettringite est détectée [1]. L'expansion est alors entièrement attribuée aux propriétés dites expansives de l'*AFt* [40].

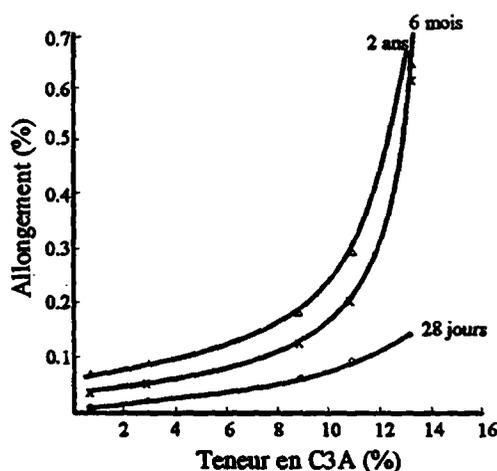


Figure II- 9 : Allongement en fonction du temps et de la teneur en C_3A [54].

La figure ci-dessus (Figure II- 9), montre que l'allongement reste inférieur 0,12 % pour une teneur en C_3A de 6 %. Par contre pour des teneurs plus fortes, l'expansion devient 5 fois plus importante.

D. Concentration externe en SO_4^{2-}

La concentration en SO_4^{2-} de la solution externe a une influence sur le produit sulfaté précipité. Pour de fortes teneurs, le gypse précipite préférentiellement. Dans le cas contraire, il s'agit de l'*AFt*. Une détérioration (fissuration) du matériau cimentaire est pourtant constatée dans les deux cas.

Plus la concentration en SO_4^{2-} de la solution externe est élevée plus l'expansion est rapide.

E. Teneur en C_3S du ciment

La teneur en C_3S du ciment anhydre a une forte influence sur la sensibilité d'une pâte vis à vis d'une solution contenant des sulfates [32]. Pour une teneur en C_3A nulle (Tableau II- 4) et des conditions externes identiques pour les différents ciments, plus le ciment contient du C_3S plus la mise au contact de la pâte (confectionnée à partir de ce ciment) peut conduire à de fortes expansions [32].

	CPA 40	CPA 50	CPA 60	CPA 74
SiO_2	23,66	22,93	22,35	21,00
Al_2O_3	3,00	3,09	3,17	3,29
CaO	62,14	63,53	64,92	66,00
SO_3	1,59	1,77	1,96	2,20
C_3S	40	50	60	74
C_2S	38	28	18	4
C_3A	0	0	0	1
C_4AF	15	15	15	14

Tableau II- 4 : Composition (en % massique) en oxyde et minéralogique des ciments anhydres utilisés pour l'étude de résistance en milieu sulfaté [32].

Remarque : L'expansion (Figure II- 10) atteint près de 0,6 % en 2 ans d'exposition pour une pâte préparée à partir du ciment CPA 74 (contenant 74 % de C_3S , 1,0 % de C_3A et 14,0 % de C_4AF). La répartition de l'aluminium total (à travers le C_4AF et le C_3A) est légèrement différente pour le CPA 74 par rapport aux autres ciments anhydres. Le comportement mécanique s'en trouve alors fortement modifié.

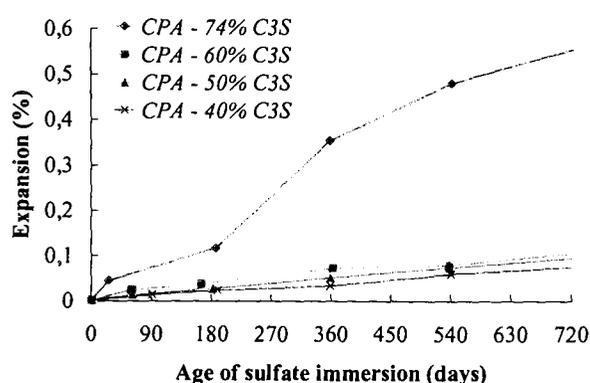


Figure II- 10 : Allongement en fonction du temps et du % de C_3S [32] de pâtes CPA.

Dans ce cas, de l'ettringite et du gypse sont observés par MEB et l'expansion est attribuée à la SEF depuis le C_4AF , mais laisse sous entendre que la localisation de la précipitation du

gypse joue un rôle dans le phénomène d'expansion [32]. Pourtant, il est connu que les ciments riches en C_4AF sont résistants à l'eau de mer (présence de sulfate).

Le choix de la seule teneur en C_3S du ciment anhydre ne suffit pas pour se prémunir contre l'expansion. Une étude réalisée sur mortier à base de CPA-CEM-I, mis au contact d'un milieu sulfaté à 5 % de Na_2SO_4 (selon ASTM C1012) maintenu à pH constant par de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 10 % conclut en proposant une combinaison de plusieurs facteurs pour garantir la résistance chimique d'un mortier vis à vis des sulfates. Des échantillons préparés à partir d'un ciment à faibles taux de C_3A et de C_3S , et d'un faible ratio C_3S/C_2S vont mieux résister aux sulfates de la solution externe. Cette résistance est encore plus marquée quand le mélange à base de CPA-CEM-I contient une proportion importante (plus de 40 %) de fumée de silice ou cendres volantes (constituants pauvres en CaO , Al_2O_3 et SO_3) [20].

En fait, l'expansion associée à la teneur en C_3S n'est pas claire. Il est parfois admis que la perte d'adhérence et de résistance est associée à la formation de $C\bar{S}H_2$ (gypse) à partir du CH (portlandite) et du calcium issu de la décalcification des $C-S-H$.

F. pH de la solution d'attaque

Etant donné le domaine de stabilité de l'ettringite (pH~11,5 Figure II- 11), l'expansion, associée à la formation de l'ettringite, devrait être moindre à pH plus faible [44].

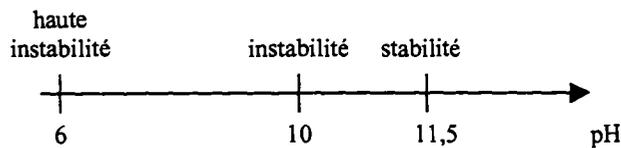


Figure II- 11 : Domaine de stabilité de l'ettringite en fonction du pH.

Or il semble que cela soit le contraire. La décalcification des $C-S-H$ est d'autant plus grande que le pH de la solution d'attaque est faible [55].

La figure ci-dessous (Figure II- 12) illustre ce fait. Quel que soit le ciment employé pour la préparation du matériau, plus le pH de la solution externe (Na_2SO_4 à 5%) est faible moins grande est la résistance à la compression mesurée sur les échantillons exposés (Figure II- 12, a, c et e). De la même manière, plus le pH de la solution d'attaque est faible plus l'expansion associée à l'attaque sulfatique est importante (Figure II- 12, b et d).

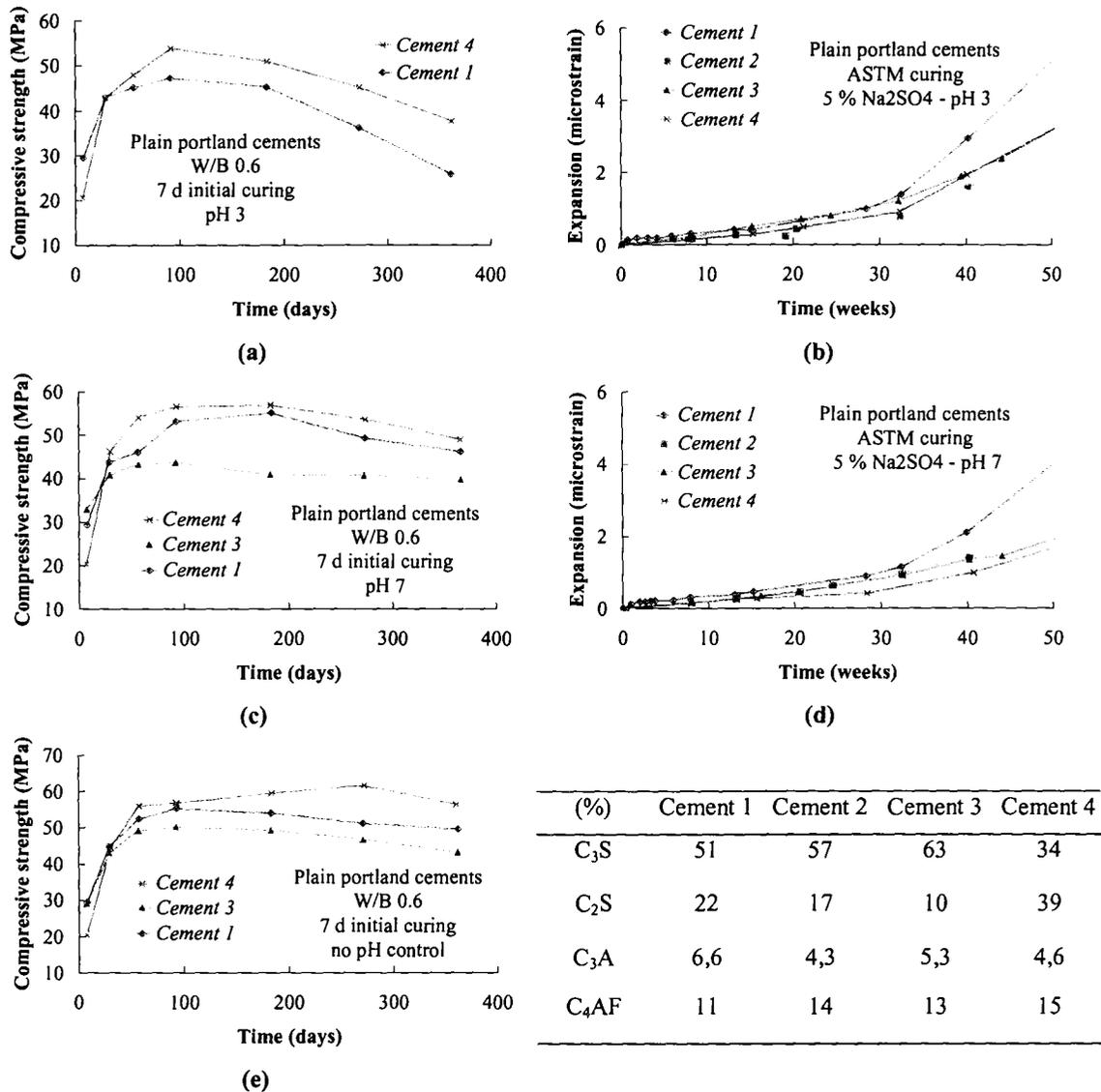


Figure II- 12 : Impacts du pH (pH = 3, 7 ou non contrôlé) sur l'expansion et sur la résistance en compression [20].

Une étude similaire plus ancienne a été effectuée par Brown en 1981 [23]. Travaillant sur matériau de type CPA-CEM-I, à fort taux de C_3A (10 % et 14%), de e/c de 0,6 mis en contact avec une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4 de concentration 0,35 mol/L), à pH contrôlé (6, 10 et 11,5) par de l'acide sulfurique (H_2SO_4 de concentration 2,0 mol/L) il a obtenu l'expansion maximale pour un domaine du pH de la solution d'attaque ne correspondant a priori pas à celui de stabilité de l' AFt (Figure II- 13).

Le pH et la teneur en ions agressifs de la solution interstitielle sont liés aux conditions externes (nature et pH de la solution d'attaque). Toutefois, des différences importantes existent, notamment en ce qui concerne la valeur du pH, si bien que localement dans le matériau les conditions peuvent être réunies pour que l'on précipite des phases expansives alors que le pH de la solution d'attaque est hors du domaine de stabilité de ces phases minérales.

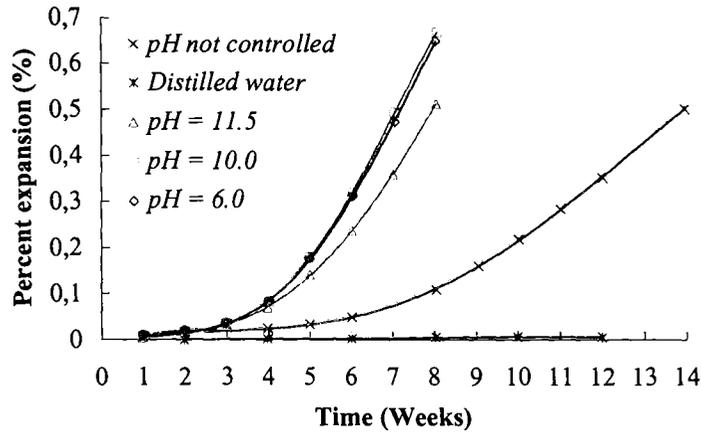


Figure II- 13 : Impact du pH de la solution d'attaque externe (Na_2SO_4) sur l'expansion [23].

Des tests de compression ont également été réalisés (Figure II- 14). Ils montrent que pour les temps courts, le remplissage des pores par les produits résultants de l'attaque aux sulfates augmente la résistance des échantillons. Les perturbations apportées ensuite par les diverses réactions et produits formés conduisent à une perte de résistance mécanique.

A pH non contrôlé, l'expansion est moins importante mais visible et la perte de résistance à la compression est moins marquée. En fait l'influence du pH sur l'expansion et la perte de résistance mécanique est certaine. Ce fait est utilisé pour constituer essentiellement des tests accélérés.

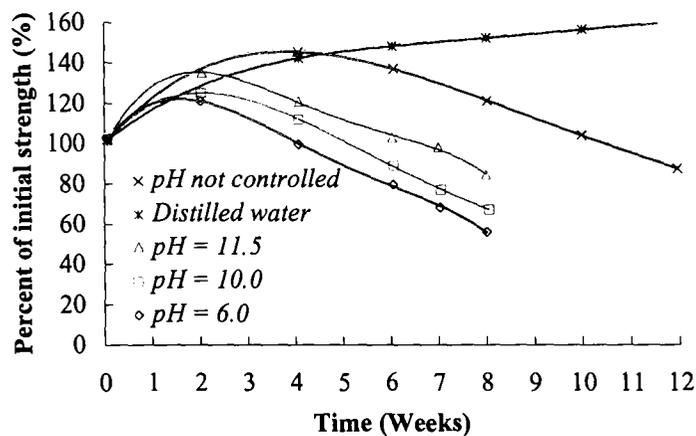


Figure II- 14 : Impact du pH de la solution d'attaque externe (Na_2SO_4) sur la résistance à la compression [23].

Une étude d'impact de la valeur du pH (7, 9 et 11) sur l'expansion en milieu sulfaté (H_2SO_4 à 10 % en masse) sur des échantillons à base de ciment CPA (pour différents teneurs en C_3A) a été effectuée et a montré que l'expansion est plus rapide dans le cas où les conditions externes sont régulées en pH d'une part et quand la régulation se fait à pH = 7 d'autre part [56].

G. Rapport C_3A / SO_3

L'étude du rapport des teneurs en C_3A et SO_3 du ciment semble assez bien caractériser la résistance chimique (vis à vis d'une solution externe agressive contenant des sulfates) d'un matériau cimentaire [57] [58]. Une teneur élevée en C_3A ne suffit pas à expliquer, à elle seule, l'expansion, ni même une forte teneur en SO_3 (Figure II- 15).

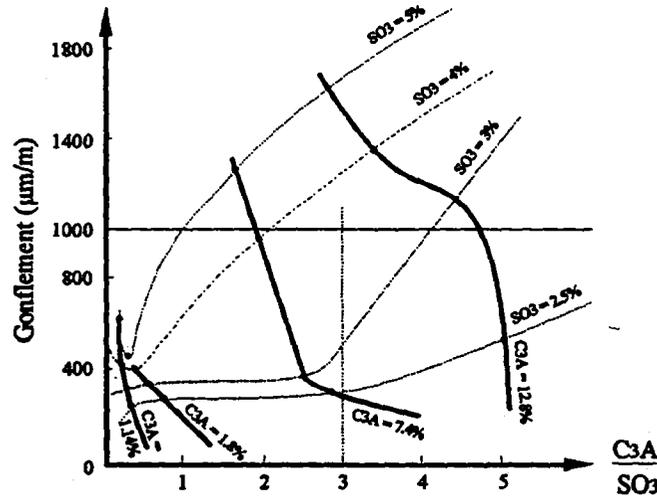


Figure II- 15 : Evolution du gonflement à un an en fonction des teneurs en C_3A et SO_3 , en conservation en eau de mer [58].

En outre, le rapport massique C_3A/SO_3 critique de 3 semble donner une limite supérieure au-delà de laquelle l'expansion augmente rapidement induisant une dégradation certaine du matériau cimentaire.

Deux types de rapports seuils ont été établis par Aardt [59] après une étude faite sur des éprouvettes de mortier ($e/c = 0,7$ et $c/s = 1/3$) mises en contact direct avec des solutions de sulfate de sodium et d'acide sulfurique. Pour limiter l'expansion ils ont proposé deux conditions à remplir :

$$\frac{C_3A\%}{SO_3\% + Na_2O_{eq}\%} < 3 \qquad 1 < \frac{SO_3\%}{Na_2O_{eq}\%} < 3,5 \qquad (II- 33)$$

On retrouve dans l'étude du comportement des ciments au contact avec l'eau de mer [57] de telles expressions définissant un domaine où la résistance du matériau cimentaire est accrue en milieu marin lorsque les conditions suivantes sont remplies :

$$C_3A/SO_3 < 3 \quad \text{et} \quad C_3A < 8\% \qquad (II- 34)$$

D'ailleurs les spécifications françaises et américaines fixent les teneurs en C_3A et SO_3 de la manière suivante (Tableau II- 5) :

Normes \ Teneurs	C_3A (%)	SO_3 (%)	C_3A / SO_3
NF P 15 - 319	10	2,5	4,0
ASTM C150	8	3,0	2,7

Tableau II- 5 : Limites des teneurs en C_3A et SO_3 selon les spécifications.

La teneur en SO_3 aurait une action sur le gonflement à court terme (1 à 2 ans) des éprouvettes de ciment exposées à l'eau de mer, alors que la teneur en C_3A serait à mettre en corrélation avec des expansions qui interviennent après des temps d'expositions plus longs (plus de 4 ans) [58].

H. Présence de chaux

L'expansion est forte et accompagnée d'une formation abondante d'ettringite lorsqu'un matériau cimentaire est en contact avec une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4 à 10 %) non régulée et non renouvelée [56]. Dans ces conditions expérimentales la présence de chaux (pH et concentration en calcium élevés) favorise la précipitation d'ettringite en amas (de type expansive ou colloïdale) par rapport à une précipitation de gypse [48] [60] [43]. L'équilibre (solution interstitielle – minéral) est alors contrôlé en première approximation par la portlandite. La présence d'une concentration importante en ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans la solution interstitielle favorise la formation de l'ettringite et du gypse [60].

L'ettringite dite colloïdale a la même formule chimique que l'ettringite bien cristallisée. Néanmoins, elle présente des propriétés particulières, comme celle d'absorber un grand nombre de molécules d'eau qui viennent se placer entre les colonnes (C) hydrophiles de l'*AFt* (cf. Figure II- 7) en provoquant un gonflement de sa structure par répulsion électrostatique et chute des forces de cohésion.

I. Granulométrie des ciments

L'expansion associée à une exposition à un milieu sulfaté est plus forte pour un ciment dont sa teneur en SO_3 est importante ($SO_3 > 5\%$) et sa finesse de mouture élevée ($\sim 4000 \text{ cm}^2/\text{g}$), [57] [58].

J. Influence des ajouts

Les ajouts sont de deux types. Le laitier, pauvre en calcium, intégré au clinker donne naissance à des pâtes de porosité plus fine ce qui augmente la résistance du matériau ainsi formé vis à vis des attaques chimiques [19] [40] [60]. Par contre la présence d'alumine (Al_2O_3) peut être un inconvénient dans la résistance à l'expansion sulfatique.

Les cendres volantes, par réaction pouzzolanique (réaction de la silice sur la portlandite pour former des $C-S-H$) produisent un volume de $C-S-H$ pauvres en calcium plus important que dans un ciment Portland grâce à la mobilisation de la silice et de l'alumine, phases présentes sous forme vitreuse.

La conséquence principale des ajouts est la diminution de la diffusivité de la pâte ainsi constituée.

D'une manière plus générale ces ajouts conduisent à une pâte de ciment hydratée contenant moins de portlandite, plus de $C-S-H$ mieux constitués et donc à une porosité plus fine.

K. Le rôle des $C-S-H$ dans l'expansion

Les $C-S-H$ joueraient plusieurs rôles dans l'expansion. Ils pourraient, de par leur structure et leur porosité, permettre au pH de rester élevé ($pH > 10$). Ainsi, combinés à la présence de gypse, ils offriraient une stabilité toute particulière à l'ettringite, en garantissant localement des teneurs en calcium, sulfate (et voir d'aluminium) suffisantes, pour permettre sa précipitation. Les $C-S-H$ auraient un effet tampon.

De plus, les $C-S-H$ peuvent incorporer au sein de leur structure de nombreux éléments [1] [4]. Les plus rencontrés sont l'aluminium, le fer, le soufre, le magnésium et le sodium. Les $C-S-H$ incorporent 1 aluminium pour 6 silicium selon les deux schémas suivant [61]:



L'incorporation de soufre (sous forme de sulfate) et d'aluminium pourrait jouer un rôle déterminant sur l'expansion (notamment pour la DEF). Les $C-S-H$ ainsi constitués, nommés communément « gel de $C-S-H$ », pourraient être impliqués dans les mécanismes d'expansion [62]. La dénomination de gel de $C-S-H$ a été donnée pour signifier qu'il pourrait s'agir d'un mélange de $C-S-H$ avec des phases sulfatées comme l' AFm et l' Aft , traduisant l'intégration de l'aluminium et du soufre dans la structure même des $C-S-H$.

On rencontre fréquemment des rapports entre les teneurs en aluminium et en soufre obtenues par analyses EDS, de l'ordre de 0,5 à 1,5 (S/Al) dans les $C-S-H$ [31] [52] [63] [64] (Figure II- 16) ce qui montre la capacité des $C-S-H$ à intégrer du soufre et de l'aluminium dans leur structure.

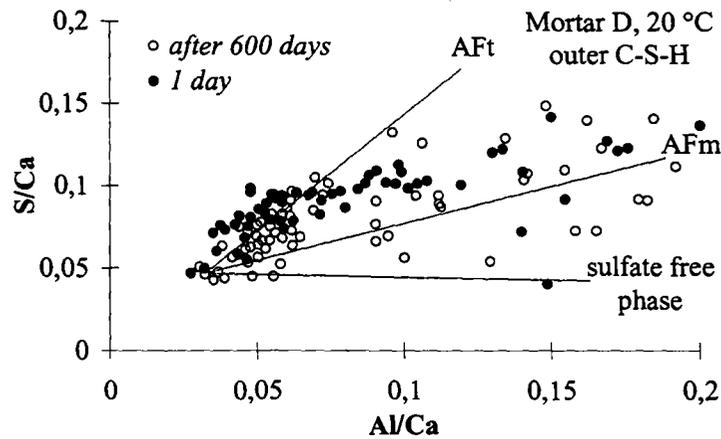


Figure II- 16 : Rapport S/Ca et Al/Ca rencontrés dans les C-S-H [63].

La capacité des *C-S-H* à adsorber des ions SO_4^{2-} dépend à la fois de la température et du pH de la solution interstitielle. Cette adsorption est réversible et peut atteindre 2 mmol d'ions SO_4^{2-} par gramme de *C-S-H* [62] [65] [66], soit près de 5 % et jusqu'à 10 % pour l'aluminium.

L. Localisation de l'expansion et cinétique

La mise en évidence d'une zonation minéralogique par les différents auteurs avec l'identification du gypse, de l'*AFt* ou encore de l'*AFm* n'a pas été étudiée précisément. Les contradictions sont fréquentes, comme par exemple une identification du gypse en surface [24] (due à la remontée de sulfates du sous-sol en surface des dalles de bétons) auquel est attribué l'écaillage des échantillons exposés ou encore la mise en évidence du gypse et de l'ettringite au même endroit, en profondeur dans le matériau exposé, avec du gypse préférentiellement dans le réseau de fissures [21] [52].

L'étude de Ferraris [56] s'est intéressée à l'effet d'échelle sur la dégradation du matériau cimentaire par un milieu sulfaté (H_2SO_4 à 10 % en masse).

La solution est mise en contact avec 3 échantillons cylindriques de différents diamètres soit 25, 50 et 75 mm. La pénétration des ions sulfates se fait selon la direction perpendiculaire au diamètre des cylindres. L'expansion se produit de la même façon et démarre après un temps de latence pour atteindre 0,5 % en 5 jours environ. Le début de l'expansion se produit pour les échéances suivantes : 25, 90 et 130 jours respectivement sur les cylindres de diamètre 25, 50 et 75 mm.

L'expansion, si elle est associée à un taux de dégradation (épaisseur dégradée / épaisseur totale), qui est piloté par la pénétration des ions sulfates dans la matrice (phénomène diffusif donc cinétique $\propto \sqrt{t}$), devrait apparaître selon l'enchaînement plus logique suivant : aux 25, 100 et 225 jours respectivement sur les cylindres de diamètre 25, 50 et 75 mm (en prenant comme référence l'expansion à 25 jours sur le cylindre de plus faible diamètre).

Cela met en évidence un effet d'échelle ou bien une cinétique dans la précipitation des phases secondaires sulfatées dans un matériau cimentaire soumis à un milieu contenant des sulfates.

IV . LES ORIGINES DE L'EXPANSION ETTRINGITIQUE : THÉORIES EN PRÉSENCE.

Après un rappel de quelques mécanismes de base, les principales théories qui ont été développées pour tenter d'expliquer le phénomène d'expansion ettringitique sont présentées ici : ① « *la croissance cristalline par voie topochemique* » théorie explicitée par Lafuma [67] [68], ② « *la croissance par solubilisation – précipitation par pression de cristallisation* » développée par Beaudoin [47] [60] et Dron [69] à partir des lois de la thermodynamique, ③ « *la croissance par solubilisation – cristallisation* » mise en évidence par Li [41] [43] et ④ « *la croissance par adsorption d'eau* » proposée par Mehta [37] [38] [39] [40].

Les trois premières théories (①, ② et ③) peuvent être regroupées à l'intérieur d'une même thématique : « *l'expansion associée à la formation de l'ettringite* », l'expansion du matériau intervient après néo-formation de l'ettringite. La dernière théorie (④) fait référence à « *l'expansion associée à la présence d'ettringite* », l'expansion intervient uniquement à partir de l'ettringite initialement présente.

En dehors de ces principaux courants, on peut signaler deux autres théories qui ont été développées puis, plus ou moins abandonnées : ⑤ « *l'expansion par effet osmotique de l'ettringite formée par voie de réaction topochemique* » théorie proposée par Hasan [70] et ⑥ « *l'expansion par formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté par voie de solubilisation-cristallisation* » proposée par Chatterjii [71] [72].

1. Les mécanismes rencontrés.

On rencontre trois mécanismes principaux dans la présentation des théories visant à expliquer le phénomène d'expansion par précipitation d'ettringite : la germination, les réactions de dissolution-précipitation et les réactions par voie topochemique.

□ La germination ou nucléation :

Ce principe résulte de lois thermodynamiques, souvent empiriques, qui décrivent l'apparition d'une phase solide en plusieurs étapes dont la première est la phase de germination pendant laquelle l'énergie de formation du germe solide, appelée énergie d'activation, est élevée jusqu'à atteindre le rayon dit critique (associé au germe) qui déclenche une réaction en chaîne de cristallisation et conduit à l'apparition de la phase solide avec une énergie de formation diminuée.

La nucléation peut être homogène, dans le cas de la création d'un unique noyau croissant, ou hétérogène, dans le cas d'une multitude de germes se formant préférentiellement au niveau d'impuretés ou de parois de pores (minimisation de l'énergie de cristallisation).

□ Les réactions de dissolution – précipitation :

A la suite de la dissolution d'une ou plusieurs phases solides, due à une rupture d'équilibre entre la phase solide et les concentrations des espèces ioniques de la solution au contact avec le solide, les ions migrent selon les lois de la diffusion, dont le moteur est un gradient de

concentration, pour finalement se recombinaient en une nouvelle phase cristalline lorsque les conditions de sursaturation du cristal en formation sont atteintes. Les quantités formées peuvent être importantes du fait de l'apport par dissolution.

□ Les réactions par voie topochemique :

Une réaction est dite topochemique quand elle a lieu entre une phase solide et une phase liquide. Celle-ci ne peut se produire qu'à l'interface liquide-solide et peut nécessiter la diffusion des espèces ioniques dites réactives à l'intérieur du solide avant réaction avec le solide même, par restructuration de la phase solide (Figure II- 17).

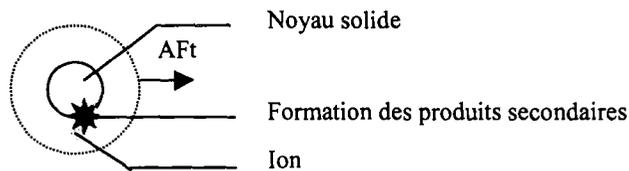


Figure II- 17 : Schéma de la réaction par voie topochemique.

2. Expansion associée à la formation d'ettringite.

A. Croissance par voie topochemique.

Cette théorie a été développée par Lafuma dans les années 1929-1930. C'est la plus ancienne. Toutes les études pour le développement de cette théorie ont eu pour but de mieux caractériser l'hydratation en particulier la formation de l'ettringite primaire. La précipitation de l'ettringite a lieu par réaction entre l'aluminate tricalcique (C_3A) et les ions sulfates (SO_4^{2-}) en milieu saturé en chaux ($Ca(OH)_2$) sans passage en solution [67] [68]. La formation de l'ettringite par passage en solution ne provoque pas d'expansion.

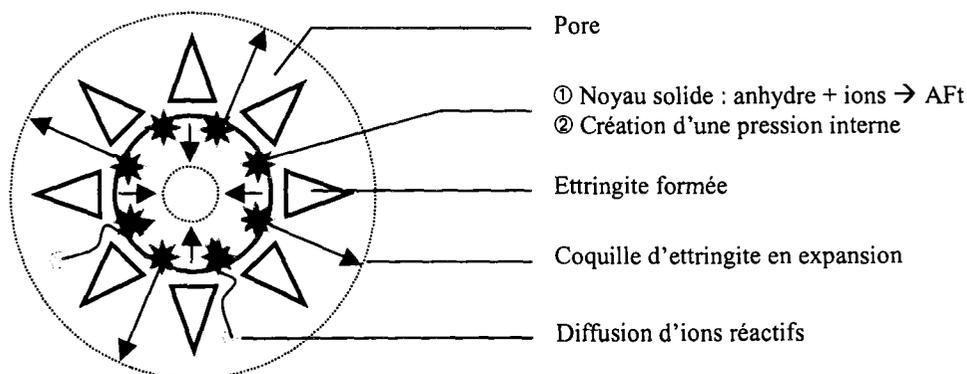


Figure II- 18 : Schéma de la croissance ettringitique par voie topochemique.

La pénétration d'ions SO_4^{2-} , Ca^{2+} et de molécules d'eau par diffusion à travers une couche d'ettringite initialement formée provoque une nouvelle précipitation d'ettringite, en réaction

avec l'anhydre [73] [74] [75]. La croissance de la couche d'ettringite se fait vers l'intérieur du grain (sphère) de ciment anhydre (Figure II- 18). Le volume d'ettringite étant plus important que le volume du C_3A anhydre, il se crée une pression interne capable d'atteindre 70 à 120 MPa ce qui fait fissurer la coquille et la pâte de ciment durcie environnante. Le gonflement mesuré est directement associé à la formation de l'ettringite.

B. Croissance par solubilisation – précipitation - cristallisation

C'est dans les années 1970 que cette théorie voit le jour sur fond de principes thermodynamiques avec notamment Dron, Beaudoin et Kalousek [76] [69] [47] [60] [77]. Elle se rapproche très largement de la première théorie présentée au paragraphe précédent (§ IV-2-A), bien que la formation d'ettringite n'ait pas forcément lieu dans le solide mais à sa surface (dans la porosité).

L'expansion a lieu dès lors que le système est initialement confiné et se développe par pression de cristallisation (Figure II- 19). Ainsi la porosité de la matrice dans laquelle se produit la précipitation semble jouer un rôle déterminant. De plus les concentrations en ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} et OH^- ... de la solution interstitielle sont des facteurs importants pour la cristallisation de l'AFt. L'expansion n'est pas fortement liée à la quantité d'ettringite formée, mais plutôt à l'augmentation des activités des ions dans la phase liquide (après que la pression de cristallisation ait commencé).

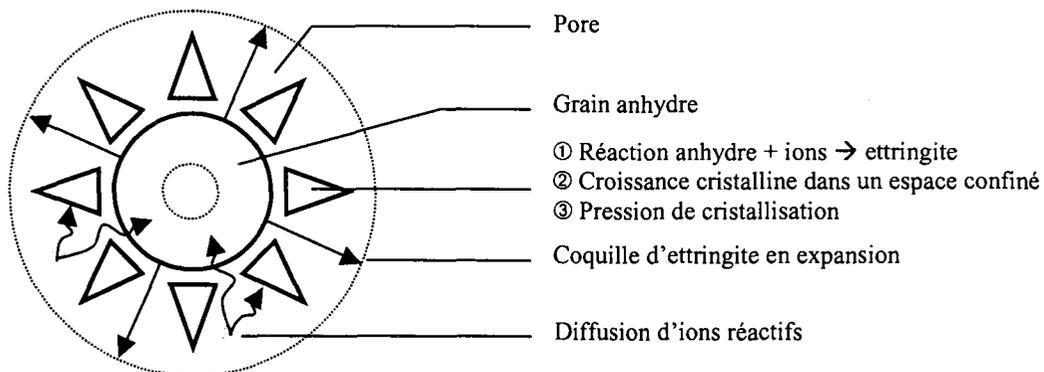


Figure II- 19: Schéma de la croissance ettringitique par solubilisation – précipitation – cristallisation dans un espace confiné.

Cette théorie, basée sur des concepts thermodynamiques, sous-entend une conversion de l'énergie chimique en travail mécanique.

Les différents auteurs parviennent à une écriture similaire de la pression qu'un cristal croissant exerce sur le solide environnant, donnée par l'expression (II-37) ci dessous [47].

$$P_c = \frac{RT}{V} \cdot \ln \frac{K}{K_s} \quad (\text{II- 37})$$

- P_c : Pression de cristallisation (en MPa),
 R : Constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
 T : Température (en K),
 V : Volume molaire de la substance croissante ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$),
 K/K_s : Degré de sursaturation, défini comme le rapport entre le produit de l'activité de la substance et cette valeur à la saturation.

La valeur du rapport K/K_s est estimée à 2,4 pour l'ettringite ce qui donne une pression de cristallisation de 3 MPa [31] à 8,2 MPa [47] selon les auteurs. Bien qu'il s'agisse de la pression maximale possible, Taylor affirme que cette valeur est sous estimée et que cette estimation ne prend pas en compte la surface (forme de la porosité) sur laquelle est exercée la pression.

Beaudoin [47] propose une relation reliant l'expansion à la pression de cristallisation (II-40). A partir de l'équation précédente (II-37), en introduisant l'équation suivante (II-38 reliant les déformations ε aux contraintes σ via le module d'élasticité E) et en postulant que la pression de cristallisation P_c n'est pas égale à la contrainte, à cause de l'interaction entre le produit formé et la pâte de ciment, il définit un facteur de proportionnalité ψ_s (II-39). Il représente la fraction de la surface de contact produit formé – solide. ψ_s dépend évidemment de la porosité et de la répartition de la taille des pores et de leur géométrie. Il varie avec la porosité et la quantité de produit formé et plus la surface spécifique du produit formé est grande plus ψ_s croît.

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad \text{(II- 38)}$$

$$\sigma = \psi_s \cdot P_c \quad \text{(II- 39)}$$

Il obtient alors la relation :

$$\varepsilon = \frac{\psi_s}{E} \cdot P_c = \frac{\psi_s}{E} \cdot \frac{RT}{V} \cdot \text{Ln} \frac{K}{K_s} \quad \text{(II- 40)}$$

La force motrice de l'expansion est la sursaturation des solutions et la condition nécessaire est le confinement des cristaux nouvellement formés (Figure II- 20). La sur-saturation de la solution interstitielle provoque la précipitation de l'ettringite et le développement d'une pression de cristallisation (dès lors que les cristaux se trouvent confinés).

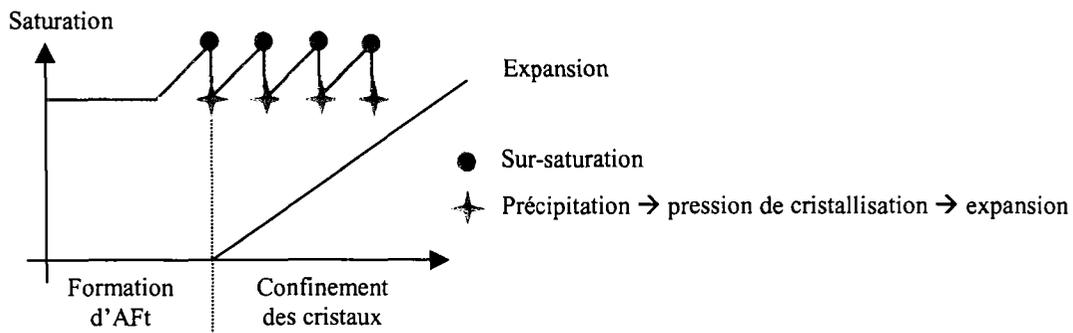


Figure II- 20 : Schéma de l'impact de la sursaturation sur l'expansion.

C. Croissance par solubilisation - précipitation

A l'aide d'une étude expérimentale adéquate Li met en évidence, *une expansion par effet stérique de l'ettringite* [41] par conversion de l'eau liquide en eau solide sous forme d'ettringite.

Cette étude, déjà réalisée par Cottin [75], utilise un mélange ciment alumineux - gypse de faible e/c ($e/c = 0,3$) et s'appuie sur les deux principes fondamentaux de l'hydratation d'un ciment.

Deux cas se distinguent :

- Le premier, où la teneur en eau de gâchage est en excès par rapport à la quantité d'eau nécessaire pour hydrater tous les anhydres : dans ce cas l'éprouvette durcie en immersion n'accuse pas de changement volumique important, seule la porosité initiale est remplie par l'eau extérieure.
- Le second, où la teneur en eau de gâchage est en défaut : l'hydratation plus tardive des anhydres résiduels, par apport d'eau extérieur peut former de l'ettringite et ainsi provoquer une détérioration progressive du matériau. Ce dernier cas permet d'avoir accès à quantité d'ettringite formée.

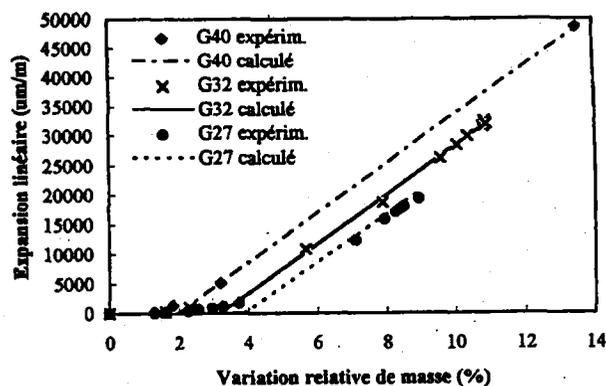
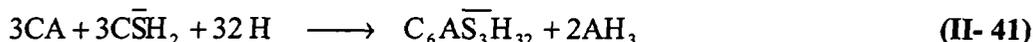


Figure II- 21 : Comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs calculées : relation entre l'expansion et la prise d'eau [41].

A partir du suivi de la prise de masse (prise d'eau, Figure II- 21) de l'échantillon mis en contact avec la solution, il est possible à l'aide de l'équation (hydratation du CA) suivante (II-41) de calculer la quantité nette d'ettringite formée (II-42) et le gonflement associé.



Soit, la quantité nette d'ettringite formée (n_{AFt}^{net} en mole), associée au gonflement et calculée de la manière suivante :

$$n_{AFt}^{net} = \frac{m_{H_2O}}{32.18} - n_{AFt}^0 \quad (II- 42)$$

n_{AFt}^0 : quantité d' AFt formée (en mole) avant le commencement du gonflement, ce qui permet d'évaluer le volume correspondant, et ainsi d'estimer la proportion du volume poreux qu'il faut combler avant l'expansion.

Ce calcul donne les informations suivantes :

- La quantité d'ettringite (n_{AFt}^0) nécessaire au comblement de la porosité (prise d'eau initiale) avant le début de l'expansion est estimée en procédant à une régression linéaire des points expérimentaux,
- De la prise d'eau nette, la quantité nette d'ettringite et le volume correspondant pour la contenir sont calculés (exactement la variation volumique, puisque la porosité initiale est comblée).

La comparaison de ces calculs avec les résultats expérimentaux (Figure II- 21) semble donner raison à la théorie de la croissance par effet stérique.

La création de l'espace nécessaire à contenir l'ettringite secondaire se réalise par une augmentation volumique apparente des éprouvettes. L'ettringite se forme par solubilisation-cristallisation, mais il est possible que la formation de l'ettringite reste locale, due à la saturation ou à la sursaturation de la solution environnante.

L'effet stérique de l'ettringite à l'échelle microscopique dans cette situation peut conduire également à une expansion, sans que la porosité dans la pâte ne soit complètement remplie.

3. Expansion associée à la présence d'ettringite.

Mehta dans les années 1970 est le premier à mettre en place une théorie d'expansion de l'ettringite par adsorption d'eau. Celle-ci se caractérise par [37] [38] [39] [40] :

- L'expansion est liée aux propriétés colloïdales de l'ettringite, lesquelles seraient dues à l'extrême petitesse des cristallites, dont la taille est de l'ordre du micromètre, mais aussi à leur caractère hautement hydrophile.
- Mehta pense qu'il existe des forces de cohésion très élevées entre les particules d'ettringite. Ces particules, chargées négativement et à très grande surface spécifique, ont la capacité d'absorber un grand nombre de molécules d'eau au voisinage des cristaux.
- Cette adsorption de molécules d'eau conduit à une augmentation des distances entre particules d'ettringite, à une décroissance rapide des forces de cohésion et par suite à un phénomène de gonflement sans entraîner de changement morphologique dans la matrice cristalline d'ettringite.

Pour mettre en évidence l'expansion par adsorption d'eau et étudier la morphologie de l'ettringite et de son influence sur l'expansion, Li [41] a utilisé la transformation de la phase U (découverte par Dosch et Strassen en 1967 [26] et de composition $4CaO.0,9Al_2O_3.1,1SO_3.0,5Na_2O.16H_2O$ [27]), incorporée dans les mélanges (C_3S + phase U) et (laitier + phase U) pour former de l'ettringite. Les mélanges sont hydratés par une solution de NaOH afin de produire de l'ettringite puis mis en lixiviation dans une solution saturée en $Ca(OH)_2$ (échantillon A) et dans une solution dépourvue de $Ca(OH)_2$ (échantillon B).

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure ci-dessous (Figure II- 22). L'échantillon A présente une expansion importante, la formation d'ettringite est confirmée. Pour l'échantillon B il n'y a pas d'expansion notable.

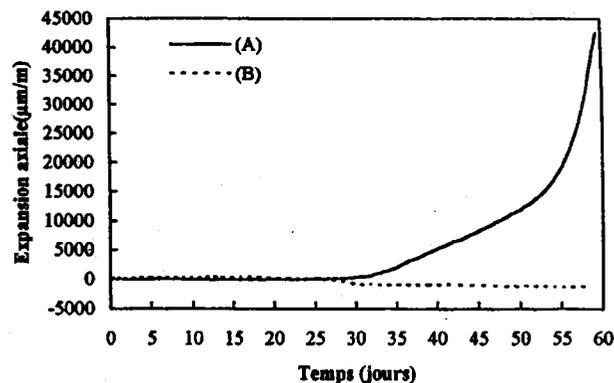


Figure II- 22 : Evolution de l'expansion pendant la lixiviation simple, sur des éprouvettes cylindriques $\phi 30 \times H30$ mm [41].

(A) : (50,6% C_3S + 49,4% U), lixiviation en présence de $Ca(OH)_2$.

(B) : (50,6% laitier + 49,4% U), lixiviation en l'absence de $Ca(OH)_2$.

Une étude de la minéralogie en profondeur par DRX a permis de montrer que l'ettringite s'est formée pour les deux échantillons mais de façon différente.

Une minéralogie uniforme est observée pour (A), avec une ettringite massive et très mal cristallisée à caractère expansif certain. Dans (B), la morphologie de l'ettringite est identique dans toutes les zones (bien que moins fréquente là où la phase U est encore observée) et les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles très fines et bien cristallisée sans caractère expansif.

La morphologie de l'ettringite a un effet particulier sur le comportement de l'expansion. Cela signifie que :

- L'ettringite mal cristallisée en présence de $Ca(OH)_2$ a un caractère expansif et l'expansion se créerait par répulsion électrostatique entre particules d'ettringite colloïdales lors de la diminution de la concentration en alcalins.
- L'ettringite bien cristallisée en absence de $Ca(OH)_2$ n'induit pas d'expansion.

4. Conclusion

Les théories visant à faire la lumière sur les phénomènes d'expansion sur les bétons soumis à une attaque par les sulfates ne permettent finalement pas de relier le gonflement du matériau à la quantité de produit formés.

Pourtant l'ettringite peut être responsable de nombreux désordres observés à cause de ses propriétés gonflantes (et volume molaire important) et donc de sa capacité à fissurer la matrice de ciment. Or, les opinions sur la formation de l'ettringite restent très partagées dans le monde des scientifiques à cause de la complexité des phénomènes mis en jeu. La comparaison des théories en présence en est une bonne illustration.

Il n'est d'ailleurs pas exclu que les phénomènes, décrits pour expliquer l'expansion, puissent se produire simultanément selon les conditions expérimentales rencontrées. Une solubilisation – précipitation – (pression de) cristallisation (théorie ② ou ③) pourraient avoir lieu simultanément avec une adsorption d'eau (théorie ④) conduisant à une expansion du matériau.

V . MODÈLES D'EXPANSION PAR FORMATION D'ETTRINGITE :

On présente dans ce paragraphe deux sortes de modèles visant à simuler l'expansion induite par l'ettringite. Le premier, défini à l'échelle macroscopique rend compte des phénomènes de diffusion. Le second, de type micro-mécanique est plus approprié à décrire l'apparition de l'*AFt* pendant l'hydratation.

1. Modèle d'Atkinson

Dans le cadre de l'étude des stockages des déchets radioactifs et le développement de modèles prédictifs capables de quantifier notamment l'expansion des matériaux cimentaires soumis à une attaque sulfatique, une expérimentation a été menée par Atkinson [78] pour rassembler toute une série de paramètres en vue de les intégrer dans un modèle mécanique pour lequel le critère de rupture est défini par l'accumulation d'une quantité critique d'énergie élastique dans la zone réactive.

L'expérimentation est réalisée sur deux types de CPA l'un résistant aux sulfates et l'autre non. La concentration externe en sulfate est 12,2 mmol/L (solution saturée en $Ca(OH)_2$ et \overline{CSH}_2). L'évolution de la largeur de la zone réactive (X en m) est traduite par la relation suivante :

$$\frac{X^2}{t} = 2 \cdot D_i \cdot \frac{c_0}{C_E} \quad (\text{II- 43})$$

- D_i : Coefficient de diffusion (m^2/s),
 c_0 : Concentration de la solution externe (mol/m^3),
 C_E : Quantité d'ettringite formée (mol/m^3),

L'expansion est reliée à la quantité d'ettringite formée par le coefficient β :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \beta \cdot C_E \\ \beta &= 1,8 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \quad (\text{II- 44})$$

Ce coefficient β traduit le fait que seule une partie du volume solide (1/20 selon Atkinson) croît à cause de l'apparition de l'ettringite.

Les contraintes s'expriment de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{E \cdot \varepsilon}{(1 - \nu)} \quad (\text{II- 45})$$

- E : Module d'Young (GPa)
 ν : Coefficient de poisson (0,3)

Au début, la zone réactive crée une expansion négligeable. Puis, pour maintenir la cohésion entre la zone réactive et la zone initiale, le système conduit à une compression de la zone réactive. Une contrainte de traction apparaît simultanément (à côté de la zone comprimée) par simple équilibre des forces jusqu'à la rupture et l'écaillage de la surface. La propagation d'une fissure est décrite par le dépassement de l'énergie limite plastique (W) du matériau :

$$\sigma \cdot \varepsilon \cdot X = W > 2 \cdot \alpha \cdot \gamma \quad (\text{II- 46})$$

- α : Facteur de rugosité pour le chemin de fissuration
 γ : Energie surfacique de fissuration (J.m^{-2})
 σ, ε : Contrainte et déplacement uniformes selon la direction X .

Finalement il obtient une relation à partir des équations précédentes donnant le taux de dégradation (R) fonction des différents paramètres (les paramètres les plus importants étant l'énergie de fissuration et la diffusivité).

$$R = \frac{X}{t} \Big|_{t_i} = \frac{E \cdot \beta^2 \cdot c_0 \cdot C_E \cdot D_i}{\alpha \cdot \gamma \cdot (1 - \nu)} \quad (\text{II- 47})$$

L'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle est grand, 58 % pour le ciment non résistant aux sulfates et 90 % concernant celui résistant aux sulfates. Le modèle demande à être retravaillé.

Néanmoins, il est intéressant de noter pour ce modèle plusieurs points :

- Il prend en compte une cinétique de réaction (évolution de la zone réactive) proportionnelle à la racine carrée du temps,
- Il relie l'expansion à la quantité d' AFt formée (via une sorte de facteur d'efficacité de la précipitation),
- Il prend en compte une répartition non uniforme des contraintes (zone saine / zone réactive) mais avec des caractéristiques mécaniques néanmoins identiques.

2. Modèles micro-mécaniques

Trois modèles micro-mécaniques d'expansion par formation d'ettringite ont vu le jour dans le cadre de l'étude des ciments expansifs (ces ciments ont été développés en utilisant les propriétés gonflantes de l'ettringite lors de l'hydratation pour combler la porosité due au retrait de dessiccation et même pour créer des précontraintes).

Le premier a été développé par Ogawa et Roy en 1981 [79] et en 1982 [80], le second, mis au point par Richards et Helmuth, puis modifié par Cohen [81], le troisième, présenté par Ish-Shalom et Bentur [74]. Ils sont assez semblables et tous trois basés sur une description de l'hydratation du sulfoaluminate de calcium ($C_4A_3\bar{S}$) synthétique, en présence de chaux (CH) et de sulfate de calcium en proportions stoechiométriques, déduite d'observation au MEB. Il s'agit de la réaction :



L'hydratation entraîne la formation d'ettringite autour des grains de $C_4A_3\bar{S}$ (grains sans forme particulière [79] [80] ou de forme sphérique [81] [74]) dans un premier temps sans orientation préférentielle [79] [80], puis radialement autour pour tous les modèles. L'expansion débute à partir d'un certain degré d'hydratation qui correspond à l'entrée en contact des produits de l'hydratation (ettringite). Simultanément la porosité diminue [79] [80] [74]. La porosité n'intervient pas pour le modèle de Cohen et la taille des cristaux d'ettringite est estimée comme variant en sens inverse de la surface spécifique des grains de $C_4A_3\bar{S}$ [81].

L'expansion croît par répulsion mutuelle de ces zones de précipitation d'ettringite [79] [80]. La vitesse de croissance des cristaux d'ettringite est croissante. Le modèle développé par Cohen permet aussi de déduire la durée de l'expansion [81]. Le modèle proposé par Ish-Shalom et Bentur permet de calculer l'expansion totale et la porosité en fonction du degré d'hydratation [74]. Le modèle représente aussi le comportement de la pâte expansive soumise à un état de contrainte uniaxial, triaxial ou hydrostatique.

Ces modèles sont très simples et ne permettent pas de prédire l'état des contraintes au niveau local. Ils sont basés sur l'observation de l'hydratation du sulfoaluminat de calcium ($C_4A_3\bar{S}$) en prenant en compte, au mieux, l'influence de la porosité ou de la température sur la formation d'ettringite. Ils ne considèrent pas la morphologie des cristaux (système cubique). Ils permettent par contre de prévoir l'expansion macroscopique.

VI . CONCLUSION

Cette étude bibliographique sur l'expansion dans les bétons soumis à un milieu sulfaté nous a éclairés sur les causes, les mécanismes et les conséquences des phénomènes entraînés par la mise au contact d'un béton avec une solution chargée en sulfate.

Les conséquences sont évidemment le côté visible de l'expansion, qui a poussé bon nombre de chercheurs à s'intéresser aux sulfates et à leurs interactions avec les matériaux cimentaires. L'attaque sulfatique est une agression chimique apportant une expansion qui induit une détérioration de la matrice et conduit à sa désagrégation. A ce titre elle est à rapprocher de la corrosion des matériaux métalliques. Le diagnostic, même visuel, fait état d'une dissolution des hydrates de la matrice cimentaire (désordres d'ordre chimique) et d'un réseau important de fissures (désordres d'ordre mécanique) bien souvent traversantes, accompagnées d'un faïençage de surface et d'un gonflement important du matériau.

C'est lors de l'analyse des conséquences de cette corrosion chimico-mécanique qu'un grand nombre d'études ont tenté de **rechercher les causes menant à la dégradation** si souvent rapide du matériau à base de ciment.

Deux causes se dégagent alors, la première, le matériau lui-même :

- Il apparaît que la nature et la teneur des composants initiaux du ciment anhydre (C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF , SO_3 , la finesse de mouture) sont deux paramètres déterminants dans la prédiction de la résistance de la pâte vis à vis des sulfates,
- Le mélange effectué à partir du ciment originel est un facteur à considérer (type de ciment, rapport e/c, porosité, diffusivité, perméabilité, nature et teneurs des ajouts, fillers, cendres volantes,..., chimique, nature composition et provenance des agrégats),

Puis la seconde, les conditions environnementales d'exposition :

- L'environnement chimique immédiatement au contact du matériau cimentaire ou dans une zone proche est décisif quant à la durabilité du matériau (chimie et minéralogie des sols, teneur en eau du sous-sol, quantité et concentrations des différentes espèces réactives, SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ..., degré d'acidité),
- Les conditions atmosphériques peuvent jouer le rôle de catalyseur des réactions chimico-mécaniques (température, humidité relative, précipités),
- Les cycles d'alternance des conditions externes peuvent induire des phénomènes couplés.

Enfin la **mise en évidence des mécanismes** consiste à réaliser des études d'impact des paramètres sur l'état de dégradation (fissuration, expansion, dégradation chimique) et d'identifier les produits formés menant à la dégradation.

Les deux principales phases rencontrées lors d'attaques externes d'un béton au contact d'un milieu sulfaté sont l'ettringite et le gypse.

Néanmoins des points restent à éclaircir sur les mécanismes, mais aussi sur une uniformisation des techniques et types de mesures à réaliser sur un matériau cimentaire au contact d'un milieu sulfaté agressif :

- La zonation minéralogique dans le cadre de l'attaque sulfatique est mal connue,
- La quantité de sulfates pénétrés et utilisés pour la fabrication des phases secondaires n'est pas connue,
- Ou encore la relation entre expansion et quantité d'ettringite formée,
- L'impact de la sursaturation de la solution interstitielle sur la précipitation de l'ettringite,
- La porosité, sa prise en compte initialement et au cours du temps,
- Le rôle des autres hydrates comme les $C-S-H$, leur porosité interne associée et l'adsorption sur ses feuillets n'est pas considérée,
- La nature des forces participant au phénomène de gonflement ettringitique et leurs actions.

VII . BIBLIOGRAPHIE (ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE)

- [1] TAYLOR H. F. W., (1990) « *Cement Chemistry* ». Academic Press, London.
- [2] RICHET C., (1992) « *Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques - Influence des vieillissements des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts* ». Thèse doctorale de l'Université de Paris XI , Orsay.
- [3] TOGNAZZI C., (1999) « *Couplage fissuration – dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation* ». Thèse doctorale de l'INSA de Toulouse.
- [4] ADENOT F., (1992) « *Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment* ». Thèse doctorale de l'Université d'Orléans.
- [5] 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* ». Thèse doctorale de l'INSA de Toulouse.
- [6] REVERTEGAT E., Adenot F., Glasser F.P., Damidot, D., Stronach A., Richet C., WU, (1997) « *Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment* ». Projet européen.
- [7] GERARD B., (1996) « *Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs* ». Thèse doctorale de l'ENS de Cachan.
- [8] ADENOT F., Aspart A., (1998) « *Modélisation de l'influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d'une pâte de ciment* ». Congrès Sciences des Matériaux et Propriétés des bétons, Toulouse.
- [9] TORRENTI J.-M., Didry O., Ollivier J.-P., Plas F., (1999) « *La dégradation des bétons : Couplage fissuration – dégradation chimique* ». éd. Hermès Sciences Publications, Paris – ISBN 2-7462-0009-0.
- [10] MATTE V., Moranville M., Adenot F., Richet C., Torrenti J.-M., (2000) « *Simulated microstructure and transport properties of ultra-high performance cement-based materials* ». Cement and concrete Research, vol. 30, pp. 1947-1954.
- [11] MEHTA P.K., (1986) « *Concrete: structure, properties and materials* ». Prentice-Hall, p. 105-169, Ed.1986.
- [12] LOVERA P., Le Bescop P., Gallé C., Adenot F., Bouniol P., Richet C., (1999) « *Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des colis bétons* », Rapport Technique CEA Saclay, DESD/SESD/LBSE N°99-201.

- [13] SKALNY J., Pierce J. S., (1998) « *Sulfate attack issues* ». Quebec Seminar on sulfate mechanisms, Quebec City, Quebec October 5 and 6 (Canada).
- [14] MEHTA P. K., (2000) « *Sulphate attack on concrete – separating myths from reality* ». 5th Canmet / ACI, International Conference on Durability of concrete, Barcelone (Espagne).
- [15] ANDRA, (1998) « *Synthèse des options initiales de conception d'un stockage de déchets de haute activité et à vie longue (HAVL)* ». Rapport de synthèse.
- [16] ANDRA, (2000) « *Etudes pour le stockage des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue* ». Bilan des travaux.
- [17] SANJUAN B., Gaucher E., (2001) « *Vers la modélisation de la composition géochimique du callovo-oxfordien : approche de modélisation chimique et de mesures in-situ (exemple de Mol et du Mont-Terri)* ». Etude pour la faisabilité des stockages de déchets radioactifs, Acte des Journées Scientifiques ANDRA, Nancy 7-9 décembre 1999, Chap. 7, ed. EDP Sciences, pp. 177-202.
- [18] CLIFTON J. R., Frohnsdorff G., Ferraris C., (1998) « *Standards for evaluating the susceptibility of cement-based materials to external sulfate attack* ». Quebec Seminar on sulfate mechanisms, Quebec City, Quebec October 5 and 6 (Canada).
- [19] COHEN M. D., Mather B., (1991) « *Sulfate attack on concrete – Research needs* ». ACI Materials Journal, Vol. 88, No 1, pp. 62-69.
- [20] CAO H.T., Bucea L., Ray A., Yozghatlian S., (1997) « *The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of portland cements and blended cements* ». Cement and Concrete Composite Vol. 19, pp. 161-171.
- [21] YANG S., Zhongzi X., Mingshu T., (1996) « *The Process of sulfate attack on cement mortars* ». Advanced Cement Based Materials, Vol. 4, pp. 1-5.
- [22] WANG J. G., (1994) « *Sulfate attack on hardened cement paste* ». Cement and Concrete Research, Vol. 24, No 4, pp. 735-742.
- [23] BROWN P. W., (1981) « *An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment* ». Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 719-727.
- [24] BROWN P. W., Badger S., (2000) « *The distribution of bound sulfates and chlorides formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds : Part I* ». Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 1535-1542.
- [25] LEA F. M., (1970) « *The chemistry of cement and concrete* ». Third edition, Edward Arnold Ltd, Glasgow, 325 p.
- [26] DOSCH W., Strassen H., (1967) « *An alkali-containing calcium aluminate sulfate hydrate* ». Zement-Kalk-Gips, No 20, pp. 392-401.

- [27] LI G., Le Bescop P., Moranville M., (1997) « *Synthesis of the U-phase (4CaO.0,9Al₂O₃.1,1SO₃.0,5Na₂O.16H₂O)* ». Cement and Concrete Research, vol.27 (1), pp. 7-13.
- [28] BARON J., Sauterey R., (1982) « *Le béton hydraulique : Connaissance et pratique* ». Presses de l'ENPC, ISBN 2 85978 003 5.
- [29] ALEXANDER W.R., (1992) « *A natural analogue study of cement buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock I : definition of source terms* », Nagra Technical Report Series NTB 91-10, Nagra, Wettingen.
- [30] POINSSOT C., Langet T., (1998) « *Evolution de la barrière ouvragée en conditions hyper alcalines : synthèse bibliographique* », Rapport Technique CEA Saclay, DESD/SESD/LMGS N°98-186, 1998.
- [31] BROWN P. W., Taylor H. F. W., (1998) « *The role of ettringite in external sulfate attack* ». Quebec Seminar on sulfate mechanisms, Quebec City, Quebec October 5 and 6 (Canada).
- [32] GONZALEZ M. A., Irassar E. F., (1997) « *ettringite formation in low C₃A Portland cement exposed to sodium sulfate solution* », Cement and Concrete Research, Vol. 27, No 7, p. 1061-1072.
- [33] CLARK B. A., Brown P. W., (1999) « *The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds : Part I* ». Cement and Concrete Research, Vol. 29, No 12, p. 1943-1948.
- [34] CLARK B. A., Brown P. W., (1999) « *The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds : Part II* ». Cement and Concrete Research, Vol. 30, No 2, p. 233-240.
- [35] LOSSIER H., (1937) « *Le retrait et les ciments à expansion* ». Annales des Ponts et Chaussées, Vol. 107, N° 1, pp. 15-36.
- [36] MOORE A., Taylor H.F.W., (1968) « *Crystal structure of ettringite* ». Nature, Vol. 218, pp. 1048-1049.
- [37] MEHTA P.K., Hu F., (1978) « *Further evidence for expansion of ettringite by water adsorption* ». Journal of the American Ceramic Soc., vol.61, pp. 179-181.
- [38] MEHTA P.K., Wang S., (1973) « *Mechanism of expansion associated with ettringite formation* ». Cement and Concrete Research, vol.3, pp. 1-6.
- [39] MEHTA P.K., Wang S., (1982) « *Expansion of ettringite by water adsorption* ». Cement and Concrete Research, vol.12 (1), pp. 121-122.
- [40] MEHTA P.K., (1983) « *Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete-another look* ». Cement and Concrete Research, vol.13, pp. 401-406.

- [41] LI G., Le Bescop P., Bournazel J.P., (1996) « *Caractéristiques de l'ettringite dans l'expansion sulfatique : effets stérique et morphologique* », Proceedings of the International RILEM Conference Concrete : from Materiel to Structure, pp77-97.
- [42] LI G., Le Bescop P., Moranville M., (1996) « *Expansion mechanism associated with the secondary formation of the U-phase in cement-based systems containing high amounts of Na_2SO_4* ». Cement and Concrete Research, vol.26, pp. 195-201.
- [43] LI G., (1994) « *Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans les bétons : comportement des enrobés de déchets radioactifs sulfatés* ». Thèse doctorale de l'ENPC de Paris.
- [44] PERKINS R.B., Palmer C.D., (1998) « *Solubility of ettringite ($Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$) at 5-75°C* ». Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, No. 13/14, pp. 1969-1980.
- [45] JONES F.E., (1944) « *The quaternary system $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ at 25°C* ». Journal of Physics Chemistry, Vol. 48, pp. 311-394.
- [46] CONSTANTINIER D., Farrington S. A., (1999) « *Review of the thermodynamic stability of ettringite* ». Cement and Concrete Aggregates, CCAGDP, Vol. 21, No. 1, pp. 39-42.
- [47] XIE P., Beaudoin J. J., (1992) « *Mechanism of sulphate expansion - I. Thermodynamic principle of crystallization pressure* ». Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 631-640.
- [48] COHEN M. D., (1983) « *Theories of expansion in sulfoaluminate-type expansive cements : schools of thought* ». Cement and Concrete Research, Vol. 13, p. 809-818.
- [49] COLLEPARDI M., (2000) « *Ettringite formation and sulfate attack on concrete* ». Fifth CANMET / ACI International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, Spain, June 4-9, pp. 25-42.
- [50] LE ROUX A., Orsetti S., (2000) « *Les réactions sulfatiques : Conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaires sulfatés* », Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, N°225, mars-avril 2000, Réf. 4316 – pp.41-50.
- [51] MARCHAND J., Samson E., Maltais Y., (1998) « *Modelling microstructural alterations of concrete subjected to external sulfate attack* ». Quebec Seminar on sulfate mechanisms, Quebec City, Quebec October 5 and 6 (Canada).
- [52] GOLLOP R. S., Taylor H. F. W. (1992) « *Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary Portland Cement paste* ». Cement and Concrete Research Vol. 22, pp. 1027-1038.

[53] ADENOT F., Maury J., Richet C., (1997) « *Long-term prediction of concrete durability radioactive waste management. Influence of the pH of the aggressive solution* ». International Conference on Engineering Materials, Ottawa (Canada), Vol. 2, pp. 107-113.

[54] JASPERS M.J., (1977) « *Contribution à l'étude expérimentale de la résistance chimique des ciments mesurée selon la méthode d'immersion de micro prisme en solution agressive* », Revue des Matériaux de Construction N°704.

[55] REVERTEGAT E., Richet C., Gegout P., (1992) « *Effect of pH on the durability of cement pastes* ». Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 259-272.

[56] FERRARIS C. F., Clifton J. R., Stutzman P. E., Garboczi E. J., (1997) « *Mechanisms of degradation of portland cement-based systems by sulfate attack* ». Mechanism of chemical degradation of cement-based systems, édité par Scrivener K. L. & Young J. F., pp. 185-192.

[57] PAILLERE A.M., Raverdy M., (1981) « *Comportement à l'eau de mer des ciments avec et sans constituants secondaires à effet pouzzolanique. Influence du traitement thermique et de la présence d'entraîneur d'air* ». Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n°111 Janvier-Février 1981.

[58] PAILLERE A.M. et al. (1985) « *Influence du ciment sur la dégradation du béton en milieu marin* », Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n°135, janvier – février 1985.

[59] AARDT S. H. P., Visser S., (1985) « *Influence of alkali on the sulphate resistance of ordinary portland cement mortars* ». Cement and Concrete Research, Vol. 15, p. 485-494.

[60] XIE P., Beaudoin J. J., (1992) « *Mechanism of sulfate expansion - II. Validation of thermodynamique theory* ». Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 845-854.

[61] ROUGEAU P., (1994) « *Apport de l'étude de matériaux analogues anciens à la modélisation du comportement des barrières ouvragées en ciment vis à vis de la migration des radioéléments* ». Thèse doctorale de l'Université de Poitiers.

[62] DIVET L., Randriambololona R., (1997) « *Delayed ettringite formation : The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase* ». Cement and Concrete Research Vol. 28, No. 3, pp. 357-363.

[63] FAMY C., (1999) « *Expansion of heat-cured mortars phase* ». Thèse Doctorale de l'université de Londres.

[64] FAMY C., Scrivener K. L., Brough A. R., Atkinson A., Lachowski E., (1999) « *Characterization of Calcium-Silicate-hydrate products in expansive and nonexpansive heat-cured mortars - Electron microscopy study* ». Durability of concrete pp. 385-401.

- [65] **DIVET L., (2001)** « *Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée d'ettringite* ». Thèse Doctorale du Conservatoire National des Arts et Métiers.
- [66] **BARBARULO R., (2002)** « *Comportement à long terme des bétons : action des sulfates et de la température* ». Thèse Doctorale de l'Université de Laval (Québec-Canada) et de l'ENS de Cachan, à paraître.
- [67] **LAFUMA H., (1929-30)** « *Théorie de l'expansion des liants hydrauliques* ». Revue des Matériaux de Construction, N°243, pp.441-444, 1929, N°244, pp. 4-8.
- [68] **LAFUMA H., (1964)** « *Liants hydrauliques. Propriétés, choix, conditions d'emploi* », Dunod (Paris), 3ème Ed., p.117.
- [69] **DRON R., Brivot F., (1989)** « *Le gonflement ettringitique* ». Bulletin de liaison du laboratoire des ponts et chaussées, No. 161, pp. 25-32.
- [70] **HASAN W. C., (1944)** « *Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction produces expansion in concrete* ». ACI, Vol. 15.
- [71] **CHATTERJI S., (1980)** « *Mechanisms of sulfate expansion a reappraisal of literature* ». 7th ICCO (Paris), vol.4, pp. 586-591.
- [72] **CHATTERJI S., (1983)** « *Mechanisms of sulfate expansion* ». Seminary on calcium aluminates, Torino, Italy, thème 3, pp. 325-333.
- [73] **MATHER B., (1973)** « *Discussion of the paper : Mechanism of expansion associated with ettringite formation by Metha P.K.* ». Cement and Concrete Research Vol. 3, No. 5, pp. 651-652.
- [74] **BENTUR A., Ish-Shalom M., (1974)** « *Properties of type K expansive cement of components, II. : Proposed mechanism of ettringite formation and expansion in unrestrained paste of pure expansion component* ». Cement and Concrete Research, vol. 4, No 5, pp. 709-721.
- [75] **COTTIN B., (1979)** « *Hydratation et expansion des ciments* ». Annales de Chimie Française, Vol. 4, p. 139.
- [76] **KALOUSEK G.L., Benton E.J., (1970)** « *Mechanism of sea water attack on cement pastes* ». ACI, Vol.67, No.2, pp 187-192.
- [77] **DENG M., Tang M., (1994)** « *Formation and expansion of ettringite crystals* ». Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp. 119-126.
- [78] **ATKINSON A., Hearne J. A., (1990)** « *Mechanistic model for durability of concrete barriers exposed to sulphate-bearing groundwaters* ». Materials research society symposium proceedings, Vol. 176, pp. 149-156.
- [79] **OGAWA K., Roy D.M., (1981)** « *C₄A₃ \bar{S} hydration ettringite expansion and its expansion mechanism* ». Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 741-750.

[80] OGAWA K., Roy D.M., (1982) « $C_4A_3\bar{S}$ hydration ettringite expansion and its expansion mechanism ». Cement and Concrete Research, Vol. 12, pp .101-109, Vol. 12, pp. 247-256.

[81] COHEN M.D., (1983) « Theories of expansion in sulfoaluminate - Type expansive cements: Schools of Thought ». Cement and Concrete Research, vol.13, pp. 257-259.

VIII . LISTES DES ILLUSTRATIONS

1. Listes des Figures

Figure II- 1 : Relation entre le coefficient de diffusion effectif D_e et la porosité totale [3].	20
Figure II- 2 : Evolution du module d'Young macroscopique en fonction de la porosité, loi de Kendall et approximation linéaire.	21
Figure II- 3 : Coupe d'une pâte de ciment CPA-CEM I de rapport e/c de 0,38 après 3 mois de DEP [4].	22
Figure II- 4 : Quantité de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps, obtenue en DEP (pH = 8,5) sur une pâte de ciment CPA-CEM I de rapport e/c de 0,38 [6].	23
Figure II- 5 : Schéma simplifié des processus de détérioration du béton intervenant lors des attaques sulfatiques (issu de [11]).	28
Figure II- 6 : Représentation de la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté.	32
Figure II- 7 : Structure de l'ettringite d'après Moore [36].	34
Figure II- 8 : Diagramme d'équilibre des différentes phases minérales présentes dans les ciments (issu de « Cement Chemistry », Taylor [1], p. 179) dans le système invariant $CaO - Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$ à 20°C, étudié par D'Ans (1953).	35
Figure II- 9 : Allongement en fonction du temps et de la teneur en C_3A [54].	42
Figure II- 10 : Allongement en fonction du temps et du % de C_3S [32] de pâtes CPA.	43
Figure II- 11 : Domaine de stabilité de l'ettringite en fonction du pH.	44
Figure II- 12 : Impacts du pH (pH = 3, 7 ou non contrôlé) sur l'expansion et sur la résistance en compression [20].	45
Figure II- 13 : Impact du pH de la solution d'attaque externe (Na_2SO_4) sur l'expansion [23].	46
Figure II- 14 : Impact du pH de la solution d'attaque externe (Na_2SO_4) sur la résistance à la compression [23].	46
Figure II- 15 : Evolution du gonflement à un an en fonction des teneurs en C_3A et SO_3 , en conservation en eau de mer [58].	47
Figure II- 16 : Rapport S/Ca et Al/Ca rencontrés dans les C-S-H [63].	50
Figure II- 17 : Schéma de la réaction par voie topochimique.	52
Figure II- 18 : Schéma de la croissance ettringitique par voie topochimique.	52
Figure II- 19 : Schéma de la croissance ettringitique par solubilisation – précipitation – cristallisation dans un espace confiné.	53
Figure II- 20 : Schéma de l'impact de la sursaturation sur l'expansion.	55
Figure II- 21 : Comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs calculées : relation entre l'expansion et la prise d'eau [41].	56
Figure II- 22 : Evolution de l'expansion pendant la lixiviation simple, sur des éprouvettes cylindriques ϕ 30 x H30 mm [41].	57

2. Listes des Tableaux

Tableau II- 1 : Composition minérale correspondant aux points invariants de la figure précédente (issu de « Cement Chemistry », Taylor [1], p. 177) dans le système invariant $CaO - Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$ à 20°C, étudié par D'Ans (1953) ⁵ et Brown (1986).	36
Tableau II- 2 : Solubilité de l'ettringite dans l'eau [46]	37
Tableau II- 3 : Résumé bibliographique donnant les valeurs de solubilité de l'ettringite, issu de Perkins 1985 [44] et Constantinier 1999 [46].	38
Tableau II- 4 : Composition (en % massique) en oxyde et minéralogique des ciments anhydres utilisés pour l'étude de résistance en milieu sulfaté [32].	43
Tableau II- 5 : Limites des teneurs en C_3A et SO_3 selon les spécifications.	48

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

SOMMAIRE

I. Présentation du projet de recherche	79
1. Détérioration du béton par réactions chimiques :	79
2. Les différents couplages dans la dégradation :	81
3. Les moyens mis en œuvre :	83
A. 1 ^{ère} Phase expérimentale:	84
B. 2 ^{ème} phase expérimentale :	85
C. 3 ^{ème} phase expérimentale :	85
II. Caractérisation des conditions externes et de la pâte de ciment saine	86
1. Caractérisation de la solution d'attaque	86
2. Caractéristiques du ciment utilisé.	86
3. Préparation de la pâte ciment et fabrication des échantillons.	87
4. Caractéristiques de la pâte de ciment obtenue.	89
A. Identification des hydrates de la pâte par DRX	89
B. Distribution porale de la pâte par porosimétrie mercure	91
C. Le coefficient de diffusion de la pâte	93
D. Analyse par fluorescence X de la pâte	95
E. Mesure du module d'élasticité de la pâte	95
III. Obtention des quantités lixiviées et consommées	96
1. Dispositif expérimental et dimensionnement	96
2. Lixiviation simple : en eau pure (DEP)	97
A. Cuve 2 L, DEP : chimie en solution	97
B. Cuve 35 L, DEP : chimie en solution	98
C. Cuve 35 L, DEP : mesures dimensionnelles	99
3. Lixiviation simple couplée à une attaque au sulfate (ASSO)	100
A. Cuve 2 L, ASSO : chimie en solution	100

B.	Cuve 35 L, ASSO : chimie en solution	101
C.	Cuve 35 L, ASSO : variations dimensionnelles.	103
D.	Cuve 35 L, ASSO : fissuration	104
E.	Cuve 35 L, ASSO : porosimétrie mercure	106
F.	Cuve 35 L, ASSO : DRX	107
4.	Comparaison des flux obtenus en DEP et en ASSO	109
5.	Conclusion :	110
IV.	Zonation Minéralogie	112
1.	Lixiviation simple : DEP	112
A.	Suivi des variations dimensionnelles et massiques	112
B.	Zonation minéralogique par DRX	113
2.	Lixiviation couplée à une attaque externe : ASSO	114
A.	Suivi des variations dimensionnelles	114
B.	Zonation minéralogique par DRX	115
C.	Cinétiques de dissolution – précipitation des hydrates	117
D.	Echéances de fissuration	119
E.	Effet d'échelle	120
F.	Faciès de fissuration	122
G.	Morphologie : Examen au MEB d'une fracture fraîche	125
H.	Analyse quantitative élémentaire par spectrométrie X à dispersion	129
1.	Etude préliminaire au MEB et à la micro-sonde	129
2.	Analyses complémentaires à la micro-sonde	131
3.	Photographies MEB et localisation des lignes analysées par EDS	132
4.	Interprétation des pointés d'analyses sous forme de diagrammes triangulaires	140
I.	Superposition des profils de DRX et d'une photographie de MEB	142
3.	Comparaisons DEP et ASSO et discussion	143
A.	Zonation minéralogique par DRX et cinétiques	143
B.	Bilan volumique	144
1.	Données de base:	144
2.	Les hypothèses :	144
3.	1 ^{ère} zone : [0 ; 0,5]	145
4.	2 ^{ème} zone : [0,5 ; 1,0]	146
5.	3 ^{ème} zone : [1,0 ; 1,3]	146
V.	Campagne d'évaluation des coefficients de diffusion en DEP et en ASSO	148
1.	Résultats expérimentaux	148
2.	Comparatifs	150
3.	Coefficient de diffusion par zone de dégradation	153
4.	Conclusion et perspectives	154

VI.	Gonflement libre	156
1.	Dispositif expérimental	156
2.	Lixiviation simple : DEP	158
A.	Dimensionnement	158
B.	Informations complémentaires sur les flux	158
C.	Mesures des allongements pendant la DEP	160
D.	Bilan de la DEP	161
3.	Lixiviation couplée à une attaque externe : ASSO	161
A.	Dimensionnement	161
B.	Informations complémentaires sur les flux	161
C.	Mesures des allongements pendant l'ASSO	163
D.	Suivi de la fissuration	165
E.	Bilan de l'ASSO	168
VII.	Gonflement empêché	169
A.	Dispositif et conditions expérimentales	169
B.	Résultats et problèmes rencontrés	173
VIII.	Conclusion	175
IX.	Bibliographie (Chapitre III)	177
X.	Liste des illustrations	179
1.	Liste des Figures	179
2.	Liste des Tableaux	181

CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

Après une présentation du projet de recherche (§ I), ce chapitre est consacré à l'exposé des résultats expérimentaux obtenus lors des diverses campagnes menées tout au long de l'étude. Cet exposé s'articule en six parties, une première concernant la caractérisation de la pâte de ciment saine (§ II), avant toute dégradation. Les deux parties suivantes concernent l'exposé des résultats des deux campagnes d'expérimentation de dégradation chimique qui ont apporté d'une part des informations sur les quantités de matière entrant et sortant ainsi que sur les échéances de fissuration (§ III), et d'autre part la zonation minéralogique du matériau (§ IV). Une quatrième partie sera consacrée à la présentation des résultats d'expériences au cours desquelles un suivi de l'expansion a été effectué pendant la dégradation chimique (§ V). Enfin, avant de conclure sur ce chapitre (§ VII), une dernière partie (§ VI) présente un essai où un suivi de la pression de gonflement du matériau est effectuée.

I. PRÉSENTATION DU PROJET DE RECHERCHE

1. Détérioration du béton par réactions chimiques :

La lixiviation constitue une des principales agressions extérieures pour les ouvrages de stockage en béton. C'est la raison pour laquelle de nombreuses études sont menées, notamment pour déterminer le comportement à long terme du béton à base de CPA en milieu saturé, en contact avec une eau pure (DEP¹) [1] [2] [3] ou en présence d'ions agressifs comme les carbonates [4] et les sulfates (ASSO¹).

La conséquence immédiate de la lixiviation (Figure III- 1) est la décalcification de la matrice cimentaire, le calcium étant le constituant élémentaire majoritaire de la pâte hydratée. Les conséquences de ce phénomène sont d'ordre microstructural avec une augmentation de la porosité accompagnée d'une diminution des propriétés mécaniques au cours du temps, plus particulièrement une baisse du module d'élasticité et de la résistance [5] [6].

La lixiviation est un lessivage des produits solubles et constituants de la pâte de ciment durcie, C-S-H, CH, AFm et AFt notamment. Elle se produit dès lors que le béton se trouve en contact avec une eau dont le pH est inférieur au pH de la solution interstitielle (pH ~ 13). Elle conduit à une décalcification, à une perte d'alcalinité, à un accroissement des propriétés de transport (porosité, perméabilité, coefficient de diffusion), à une perte de masse et à une chute des propriétés mécaniques (résistance, rigidité, module d'élasticité) [7].

¹ DEP : Dégradation en Eau Pure, il s'agit d'une lixiviation en milieu déminéralisé
ASSO : Attaque au Sulfate de Sodium, il s'agit d'une lixiviation en milieu sulfaté

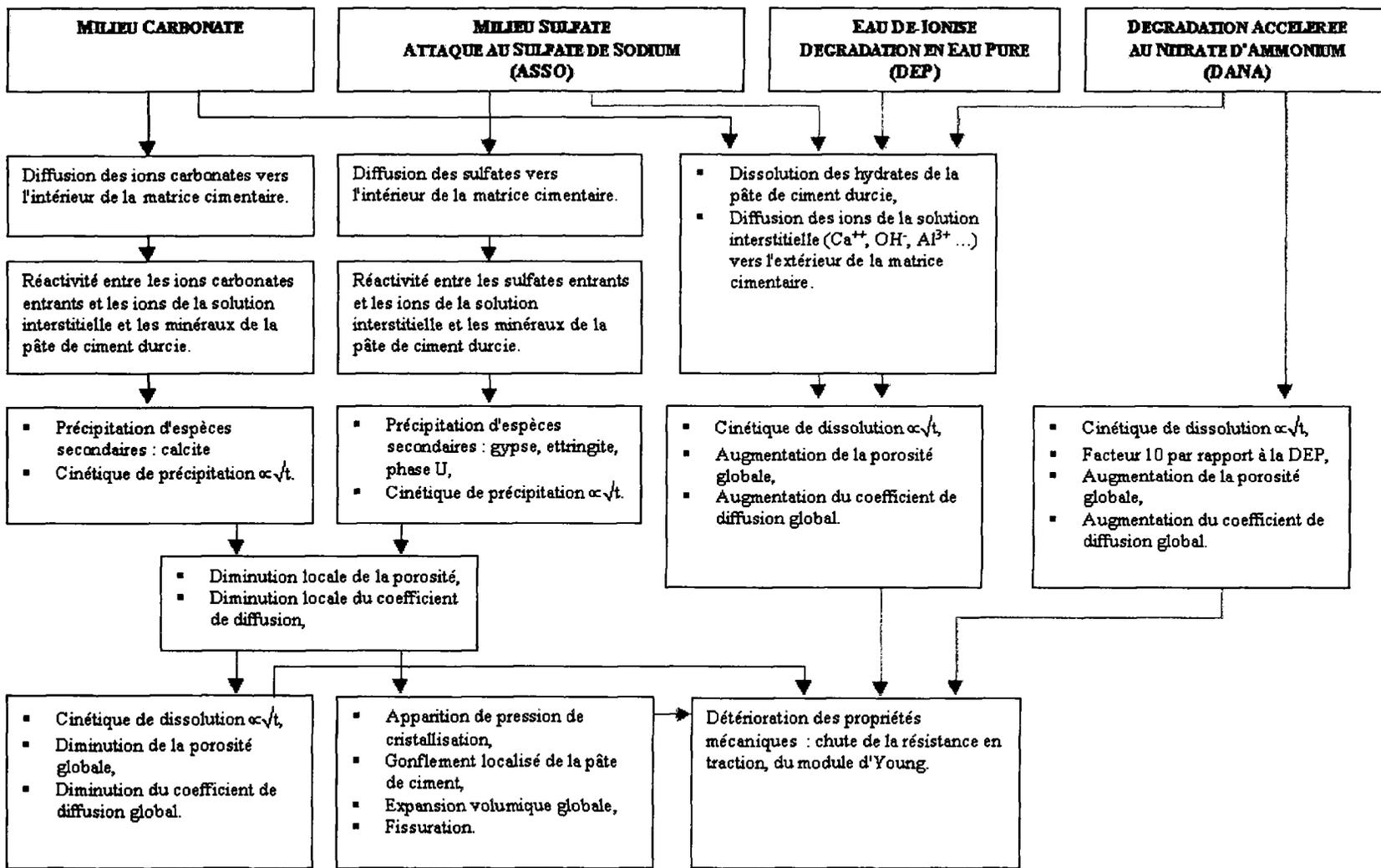


Figure III- 1 : Schéma général des diverses dégradations chimiques rencontrées dans les bétons. Synoptique de la dégradation chimique des bétons.

Elle peut s'accompagner également d'une précipitation d'espèces secondaires (Figure III- 1), notamment lorsque l'eau en contact est chargée en ions comme par exemple les carbonates ou les sulfates. Ces derniers diffusent vers l'intérieur de la matrice cimentaire et interagissent avec le solide et les ions de la solution interstitielle (solution de l'espace poreux) pour donner naissance à des composés minéraux tels que la calcite, le gypse, l'ettringite ou encore la phase U. Ces précipitations peuvent induire un accroissement des contraintes internes, conduire à des déformations (expansion) et à la fissuration du matériau.

Le but du programme expérimental présenté dans cette partie est de mettre en évidence les effets de la précipitation d'espèces secondaires dans les pâtes de ciment durcies placées en milieu lixiviant sulfaté. Ces précipitations peuvent s'accompagner d'un gonflement local de la pâte de ciment conduisant à l'apparition de déformations macroscopiques des éprouvettes lixiviées. Le suivi de l'évolution de la dégradation chimique (décalcification et précipitation d'espèces secondaires) et du comportement mécanique (suivi de la fissuration et de ses conséquences) de la pâte de ciment est incontournable pour comprendre les phénomènes entrant en jeu, dans ces conditions expérimentales.

L'objectif final de ce projet est d'évaluer l'influence de la dégradation chimique sur le comportement mécanique et vice versa via une modélisation couplée, intégrant les divers paramètres mesurés expérimentalement.

2. Les différents couplages dans la dégradation :

En matière de stockage de déchets radioactifs, l'élaboration de modèles prédictifs est fondamentale pour l'évaluation de la fiabilité des ouvrages et la préservation de l'Homme et de l'environnement. Afin de valider la modélisation, des programmes expérimentaux sont définis.

L'étude générale de la décalcification du béton en milieu saturé (Figure III- 2) a mis en évidence l'existence de plusieurs types de couplage qui ont déjà fait l'objet d'études particulières.

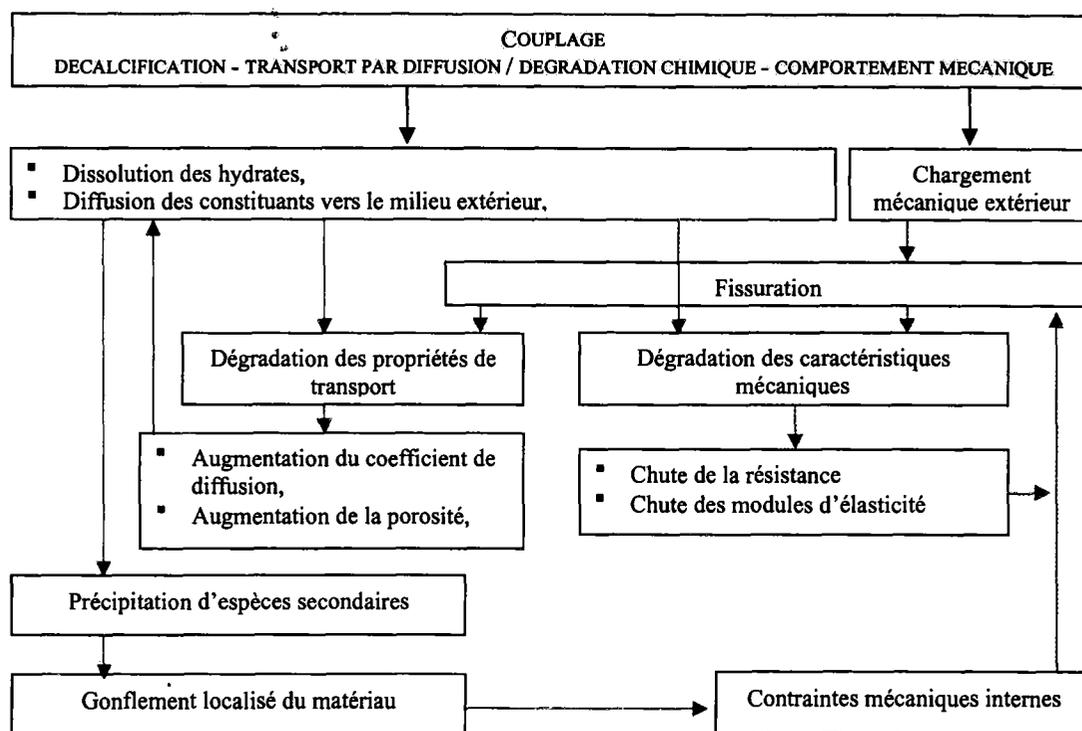


Figure III- 2 : Organigramme de la décalcification du béton et des différents couplages.

- Les travaux de *F. Adenot [1]* et *B. Bourdette [2]* ont permis de mettre en place une modélisation de la **décalcification** d'une pâte de ciment CPA (DIFFUZON) et d'un mortier à base de CPA, ainsi qu'un modèle opérationnel simplifié (DIFFU-CA)
- Les travaux de *C. Tognazzi [3]* ont conduit à la **prise en compte de la fissuration** dans la modification des propriétés de transport au cours de la décalcification,
- Les travaux de *B. Gérard [6]* et *C. Le Bellégo [8]*, ont apporté une modélisation couplant la décalcification à un modèle d'endommagement non local,
- Les travaux de *C. Carde [5]*, ont abouti à un modèle de comportement basé sur une loi élastique endommageable couplée à une fonction de vieillissement dépendant de la lixiviation du matériau,
- Les travaux de *A. Sellier [9]* et *B. Capra [10]*, ont apporté une modélisation du **comportement mécanique** de la pâte de ciment, en développant un modèle d'endommagement local orthotrope capable de prendre en compte des pressions internes de gonflement dues à la précipitation d'espèces secondaires (modélisation de la Réaction Alcalis Granulats) issues de la dégradation des bétons,
- Les travaux réalisés lors du *projet GEO Durabilité des bétons [11]* ont conduit au couplage **diffusion - fissuration** et à une modélisation simplifiée,
- Les travaux de *F. Badoux [4]* ont permis la **prise en compte d'espèces secondaires** (calcite, C - S - H carbonatés) dans le modèle de décalcification DIFFUZON,
- Les travaux de *V. Matte [12]* ont montré l'importance du taux d'hydratation des ciments sur leur dégradation.

En ce qui concerne le couplage décalcification diffusion, des données expérimentales convenables [1] [2] [13] ont permis des modélisations numériques fiables et une implantation dans des codes de calcul. Cette partie est relativement maîtrisée.

Concernant les couplages décalcification – diffusion / dégradation mécanique [6] [8], dégradation mécanique / fissuration [9] [10], fissuration / diffusion [3] [11], des résultats expérimentaux sont disponibles et ont déjà permis de modéliser les phénomènes.

D'autres couplages restent à effectuer afin d'être en mesure de prédire la pérennité d'un béton à long terme en tenant compte de tous les phénomènes connus et recensés de la décalcification.

La précipitation d'ettringite, espèce secondaire à caractère expansif (cf. Chapitre II : Etude Bibliographique), apparaissant dans la partie dégradée de la pâte de ciment au cours de la décalcification fait l'objet de cette étude.

Ce gonflement induit des contraintes internes de traction qui peuvent conduire à une forte expansion allant jusqu'à la fissuration du matériau à plus ou moins long terme (cf. Chapitre II : Etude Bibliographique).

Les propriétés de transport d'une part et les caractéristiques mécaniques d'autre part s'en trouvent modifiées.

3. Les moyens mis en œuvre :

Notre étude a pour objectifs d'observer, mesurer, quantifier, analyser, comprendre et simuler les désordres liés à la précipitation des phases secondaires sulfatées (ettringite et gypse) au cours de la lixiviation des pâtes de ciment en milieu sulfaté.

L'étude expérimentale, mise en place, vise à donner les paramètres d'entrée pour les modélisations chimique et mécanique. Elle a été élaborée dans le souci de réaliser l'étude phénoménologique de l'attaque de la pâte de ciment par les ions sulfates.

Plusieurs questions se sont posées notamment sur le choix du ciment et de la concentration en sulfate de la solution externe ou encore sur les différents paramètres à mesurer :

- ❑ Quelle est la cinétique de dégradation de la pâte en milieu sulfaté, en comparaison avec celle mesurée en dégradation simple ?
- ❑ Quelle est la zonation minéralogique associée ?
- ❑ Quelles sont les quantités des produits sulfatés (ettringite, gypse) formés au cours de l'ASSO en comparaison avec ceux précipités pendant la DEP ?
- ❑ Quelle est la contrainte locale associée au gonflement ettringitique ?
- ❑ Quelle est l'expansion associée à la précipitation des phases sulfatés ?
- ❑ Y a-t-il une relation simple entre la quantité de ces produits néoformés et l'expansion mesurée ?
- ❑ Peut-on évaluer une consommation des ions SO_4^{2-} entrant dans la matrice ?

- Quelle est le niveau de dégradation en terme d'endommagement et de gonflement ?
- Peut-on mettre en évidence un amorçage de fissure, la prévoir et la localiser ?

De l'analyse des résultats expérimentaux, une explication sera donnée quant aux désordres engendrés par la précipitation des phases sulfatées (ettringite et gypse) au cours de l'attaque au sulfate de sodium et par suite une première modélisation simplifiée de l'ASSO en prenant en compte l'impact de la dégradation chimique sur le comportement mécanique associé sera proposée.

Pour répondre à ces questions, trois phases expérimentales sont mises en œuvre.

A. 1^{ère} Phase expérimentale:

Un des objectifs de cette première série expérimentale est d'évaluer les quantités des phases secondaires sulfatées (ettringite et gypse) ayant précipité au cours de la DEP et de l'ASSO à 15 mmol/L. Cela passe par une connaissance des cinétiques de dégradation, des flux entrant (consommation de sulfates) et sortant, au cours du temps. Afin d'étudier l'effet d'échelle au cours de l'ASSO (instant de fissuration), des échantillons de différentes épaisseurs sont testés.

L'expérimentation se fait sur des plaquettes de pâte de ciment cylindriques (de diamètre 70 mm et d'épaisseurs 4, 8 et 16 mm) et de rapport massique eau sur ciment (e/c) de 0,4. Les échantillons sont d'épaisseurs différentes afin de mesurer l'impact de l'effet d'échelle sur la dégradation du matériau mis en DEP ou en ASSO. La solution d'attaque est régulée en pH par ajout d'acide nitrique et renouvelée régulièrement chaque fois qu'une certaine quantité d'acide est ajoutée.

Cette phase comprend deux volets. Le premier consiste à réaliser une lixiviation en eau pure de la pâte de ciment, le deuxième à effectuer une attaque en milieu faiblement sulfaté. Ces deux expériences sont menées parallèlement. La première sert de référence à la deuxième.

La dégradation en eau pure donne la cinétique de la décalcification pour la pâte de ciment considérée. La deuxième expérience comprend une lixiviation (comme en eau pure) couplée à une attaque de la matrice cimentaire par les sulfates contenus dans la solution externe en contact avec la pâte de ciment. Une double diffusion a lieu : l'une vers l'extérieur de l'échantillon en ce qui concerne les constituants de la pâte de ciment et l'autre vers l'intérieur pour ce qui est des sulfates (et du sodium). L'évaluation des cinétiques de décalcification et de précipitation des espèces secondaires ou encore des quantités de matière diffusive (« flux » entrant et sortant des différents ions présents) est effectuée pendant cette phase.

Le second objectif de cette première phase est de comprendre les phénomènes chimiques qui interviennent au cours de la lixiviation avec et sans présence de sulfates. Ainsi des expertises du solide, à différentes échéances de dégradation, par différentes techniques (DRX, MEB et sonde EDS) ont aidé à comprendre les phénomènes de précipitation des phases secondaires (ettringite et gypse). Elles ont donné des indications sur l'origine des désordres souvent observés (expansion, fissuration, perte de résistance mécanique).

B. 2^{ème} phase expérimentale :

L'objectif de cette deuxième phase est d'évaluer les déformations volumiques libres (par la mesure des allongements longitudinaux et transversaux) au cours de la DEP et de l'ASSO à 15 mmol/L. Pour ce faire, le principe de l'essai de lixiviation (régulation du pH par ajout d'acide nitrique et renouvellement de la solution d'attaque pour un volume d'acide ajouté fixe) a été repris. Simultanément, les allongements longitudinaux et transversaux de l'échantillon testé sont mesurés à l'aide de capteurs de déplacements.

Le travail se fait sur des éprouvettes prismatiques de dimension 4x1,6x16 cm. Deux valeurs de rapport massique e/c ont été choisies, e/c = 0,4 comme pour la première phase et e/c = 0,6 pour mesurer l'impact de la porosité sur l'ASSO. Pour cette dernière valeur de e/c, les flux ont été évalués.

L'allongement transversal est mesuré sur l'épaisseur la plus grande et l'attaque a lieu selon l'épaisseur la plus petite.

C. 3^{ème} phase expérimentale :

La dernière phase consiste à mesurer les pressions de gonflement dues à la précipitation des phases secondaires (ettringite et gypse), dans le cas d'une attaque par une solution de sulfate de sodium. Cette expérience a nécessité l'utilisation de cellules œdométriques adaptées à la particularité de notre matériau. La solution de sulfate est injectée sous pression dans l'échantillon cylindrique de diamètre 40 mm et de hauteur 20 mm. Toute déformation selon la hauteur ou le diamètre est bloquée par l'utilisation d'un dispositif massif.

Le tableau ci-dessous (Tableau III- 1) rassemble l'ensemble des expérimentations réalisées pour cette étude.

	Pâte CPA de e/c	Géométrie	Type d'essai	Essai sur matériau dégradé
1^{ère} phase :	0,4	Cylindres ϕ 70 mm – h 4, 8 et 16 mm	DEP ASSO (15 mmol/L)	Diffusion, DRX Diffusion, DRX, MEB
2^{ème} phase :	0,4 0,6	Prismes 1,5 x 4 x 16 cm	DEP ASSO (15 mmol/L)	Suivi des allongements
3^{ème} phase :	0,4 0,6	Cylindres ϕ 40 mm – h 20 mm	Percolation de Na_2SO_4 à 35 mmol/L sous pression	

Tableau III- 1 : Tableau récapitulatif, des échantillons, des géométries et des essais réalisés pour les trois phases expérimentales.

II. CARACTÉRISATION DES CONDITIONS EXTERNES ET DE LA PÂTE DE CIMENT SAINE

Ce paragraphe expose les critères de choix du ciment de la dimension des échantillons et de leur mode de fabrication. Les méthodes d'analyses utilisées au cours de la phase expérimentale pour la caractérisation du matériau sain et dégradé sont décrites en annexes.

Après avoir choisi la solution d'attaque puis le ciment en fonction de sa composition, les échantillons de pâte de ciment sont préparés pour deux valeurs de rapport e/c ($e/c = 0,4$ et $e/c = 0,6$). Puis, la pâte de ciment saine ainsi obtenue est caractérisée (DRX, porosimétrie mercure, coefficient de diffusion) avant d'être découpée en plaquettes aux dimensions souhaitées pour les essais.

1. Caractérisation de la solution d'attaque

La formation de l'ettringite et du gypse est étroitement liée à la présence ou non de sulfates. Alors, afin d'accroître les phénomènes de précipitation de l'ettringite (quantité plus importante sur des échéances plus courtes), l'étude a été réalisée en utilisant une teneur en sulfates (15 mmol/L) correspondant à une moyenne observée sur nombre de sites géologiques (de 5 à 32 mmol/L [14] [15] sur sites géologiques étudiés en vue d'un stockage de déchets radioactifs, cf. *Chapitre II : Etude Bibliographique*).

La solution utilisée pour l'expérimentation est une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) de concentration 15 mmol/L.

2. Caractéristiques du ciment utilisé.

Le ciment utilisé pour la fabrication des éprouvettes est un ciment CPA-CEM I 52,5 R de la société Ciments Calcia, de l'usine de Couvrot. Ce ciment a été choisi dans le cadre de l'étude de la dégradation chimique de pâtes pures de CPA-CEM I en milieu sulfaté et en eau pure. Sa mauvaise résistance vis à vis des sulfates est ce qui a motivé le choix par rapport à un autre CPA-CEM I.

La composition chimique des principaux constituants du CPA-CEM I 52,5 R Calcia utilisé, est donnée dans le Tableau III- 2.

Composition élémentaire (% massique)								
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO
64,44	20,42	5,21	2,33	3,68	1,14	0,89	1,07	0,04

Tableau III- 2 : Composition élémentaire du ciment CPA-CEM I 52,5 R gypsé.

Il est constitué de 100 % de clinker dont les constituants sont donnés dans le Tableau III- 3 auquel est ajouté 6 % de gypse de Taverny (CaSO₄ - 2.H₂O).

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
58,4	14,5	9,9	7,1

Tableau III- 3 : Composition du clinker, estimé par la formule de Bogue².

La masse volumique du ciment anhydre est $\rho_{\text{ciment anhydre}} = 3120 \text{ kg/m}^3$. La surface spécifique, appelée surface Blaine, est $S_{\text{Blaine}} = 4400 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Ce ciment, étant donné sa composition élémentaire (Tableau III- 2) et celle du clinker (Tableau III- 3) entre dans la catégorie des ciments non résistant aux eaux sulfatées. En effet, les fortes teneurs en SO₃, Gypse, C₃A et C₄AF, couplées à une surface spécifique élevée (finesse de mouture) garantissent sa réactivité toute particulière vis à vis des sulfates.

3. Préparation de la pâte ciment et fabrication des échantillons.

La préparation des échantillons nécessite de fixer le rapport massique eau sur ciment (e/c). Le nombre d'échantillons souhaités et le matériel utilisé dimensionne le volume de la gâchée. Ainsi la relation suivante est utile à la confection des échantillons :

$$\frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{ciment}}} = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{ciment}}} \times \frac{\rho_{\text{ciment}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{(III- 1)}$$

Posons :

$$\frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{ciment}}} = e/c \quad \text{et} \quad V_{\text{total}} = V_{\text{eau}} + V_{\text{ciment}} \quad \text{(III- 2)}$$

$$V_{\text{ciment}} = \frac{V_{\text{total}}}{1 + \frac{\rho_{\text{ciment}}}{\rho_{\text{eau}}} \times e/c} \quad \text{(III- 3)}$$

$V_{\text{eau}}, V_{\text{ciment}}$: volumes d'eau et de ciment (m³),

$m_{\text{eau}}, m_{\text{ciment}}$: masses d'eau et de ciment (kg),

$\rho_{\text{eau}}, \rho_{\text{ciment}}$: masses volumiques de l'eau et du ciment (kg/m³).

² La formule de Bogue permet d'estimer la composition du clinker à partir de la composition chimique de la poudre de ciment (Cf. Annexes).

Le gâchage du matériau est effectué dans un malaxeur normalisé de type Perrier, dans une pièce à 25°C. La gâchée est coulée et vibrée dans une pièce à 20°C et dont l'humidité est voisine de 100% :

- Dans des moules cylindriques (pour la phase de lixiviation, DEP et ASSO : *phase 1*) de diamètre 7 cm et de hauteur 10 cm, de rapport $e/c = 0,4$;
- Dans des moules parallélépipédiques (pour la phase de gonflement libre : *phase 2*) de dimension 4x4x16 cm, de rapport $e/c = 0,4$ et $e/c = 0,6$;
- Dans des moules cylindriques (pour la phase de « gonflement empêché » : *phase 3*), de diamètre 4 cm et de hauteur 2 cm de rapport $e/c = 0,4$ et $e/c = 0,6$

Les moules une fois remplis, sont entreposés 48 heures dans des récipients fermés en plastique. Pour obtenir une humidité maximale pendant la prise, une faible quantité d'eau a été versée au fond des bacs en plastique avant de les recouvrir.

Les cylindres utilisés pour *la phase 1* et les prismes de *la phase 2* sont démoulés, au bout de 48 heures et conservés en sac étanche, eux-mêmes entreposés dans une salle maintenue à 100% d'humidité relative. Les cylindres utilisés pour *la phase 3* sont plongés, laissés dans leur moule (bague en téflon) dans une solution saturée en chaux pendant toute la durée de la cure.

Au bout de 28 jours de cure, les rondins et prismes ont pu être tronçonnés en plaquettes de différentes épaisseurs selon les expériences à l'aide d'une scie circulaire munie d'une lame diamantée, fonctionnant sous eau pour éviter l'échauffement du matériau. Certaines faces sont recouvertes de colle époxy (Araldite), de façon à n'avoir des dégradations chimiques que dans une seule direction (perpendiculairement à la face d'attaque). Ce revêtement est translucide ce qui permet de suivre visuellement la fissuration des échantillons.

Les différents échantillons ont été numérotés, mis en sac étanche et stockés en boîte à gants jusqu'au jour de lancement des expériences de lixiviation. La boîte à gants, sous atmosphère d'azote, empêche la carbonatation du matériau. Sa température est de 25°C et l'humidité relative interne est de 20%.

Les géométries des échantillons utilisés pour les différentes phases sont schématisées sur les trois figures suivantes (Figure III- 3 à Figure III- 5).

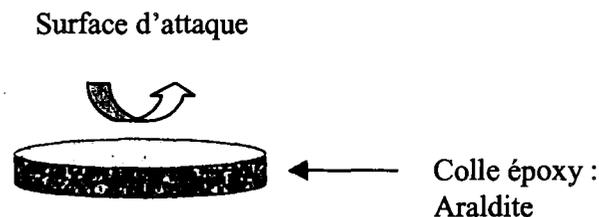


Figure III- 3 : Schéma de la géométrie d'une plaquette (épaisseur variable) de la phase 1.

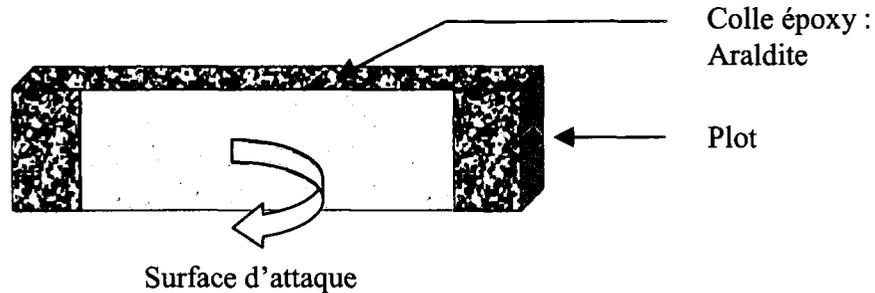


Figure III- 4 : Schéma de la géométrie d'une plaquette de la phase 2.

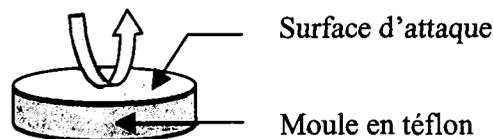


Figure III- 5 : Schéma de la géométrie d'une plaquette de la phase 3.

4. Caractéristiques de la pâte de ciment obtenue.

Différents paramètres permettant de caractériser la pâte de ciment durcie, sont présentés dans ce paragraphe : les résultats d'essais de DRX, de porosimétrie au mercure, de diffusion, à la micro-sonde à dispersion d'énergie (EDS) et au banc sonique.

A. Identification des hydrates de la pâte par DRX

Le diffractogramme des rayons X permet d'identifier les phases hydratées de la pâte et ainsi de déterminer si l'hydratation s'est déroulée de façon convenable.

Le diffractogramme des rayons X montre que la pâte de ciment durcie, de rapport massique eau sur ciment (e/c) de 0,4 ainsi obtenue est composée de portlandite, de monosulfoaluminate, d'ettringite et de C-S-H (Figure III- 6).

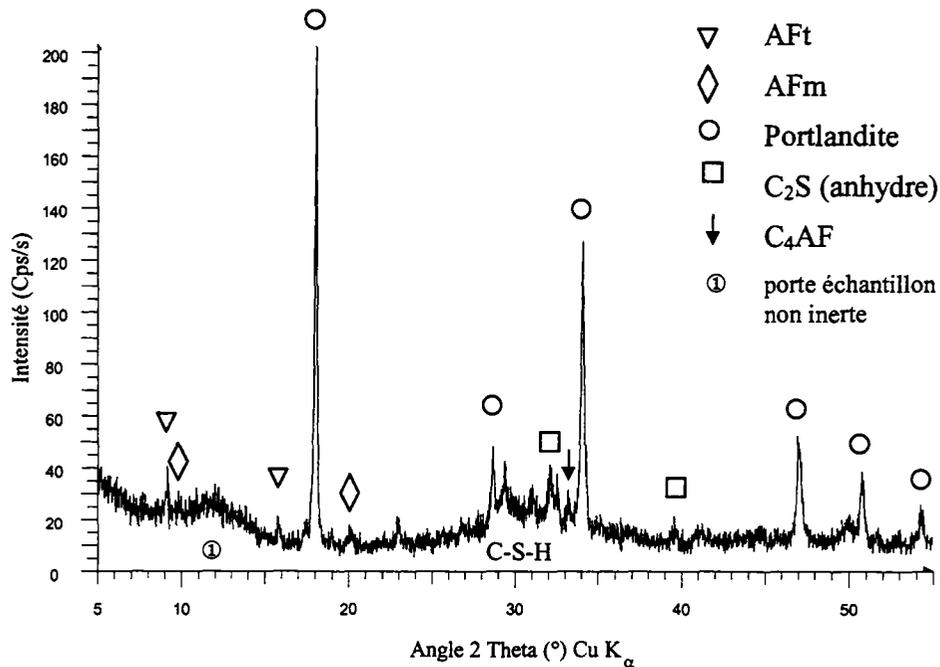


Figure III- 6 : Diffractogramme des rayons X de la pâte de ciment durcie, saine de e/c de 0,4

L'analyse par diffraction des rayons X des différents constituants de la pâte de ciment ne peut pas donner une mesure quantitative de ces éléments par absence de référence (interne au matériau). Il faudrait pour cela pouvoir comparer l'intensité des raies (nombre de coups détectés) à une hauteur de pic constante dans le temps et référencée pour une quantité de matière connue présente dans le matériau.

En revanche, une approche qualitative des résultats peut être menée par comparaison des intensités des raies entre les différents constituants.

Ainsi un fort signal est détecté aux angles $2\theta = 17,90^\circ$ et $2\theta = 34,10^\circ$ (respectivement 105 et 95 Cps/s) correspondant aux raies principales de la portlandite (Tableau III- 4).

De l'AFt et l'AFm sont également présents. Le signal correspondant aux raies principales de ces deux minéraux est plus faible que celui associé à la portlandite. De la larnite (anhydre) est détectée ce qui laisse penser que l'hydratation n'a pas été complète et peut-être un peu de C₄AF (pic pour l'angle $2\theta = 31^\circ$).

Les C-S-H sont représentés par une « bosse » pour les angles $28 < 2\theta(^{\circ}) < 30$. Il est assez difficile d'extraire un pic caractéristique pour ce minéral, dont la morphologie est plutôt amorphe, donc peu détectable en DRX.

Minéral	2θ (°)	d (nm)
Portlandite	34,10	0,262
	17,90	0,489
AFm	9,87	0,895
	19,82	0,448
AFt	9,10	0,975
	15,80	0,563
Gypse	20,80	0,427
	11,70	0,757
C-S-H	~ 28 à 35	~ 0,300

Tableau III- 4 : Deux raies principales des minéraux présents dans une pâte CPA-CEM-I et détectables par la méthode de la DRX.

B. Distribution porale de la pâte par porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure permet de mettre en évidence des familles d'accès de pores (Figure III- 8) et ainsi d'atteindre la microstructure de la pâte de ciment. Les essais sont doublés.

La figure suivante (Figure III- 7) donne la porosité mercure du matériau sain qui est de 26 % pour la pâte de ciment de e/c de 0,4 et de 33 % pour la pâte de ciment de e/c de 0,6.

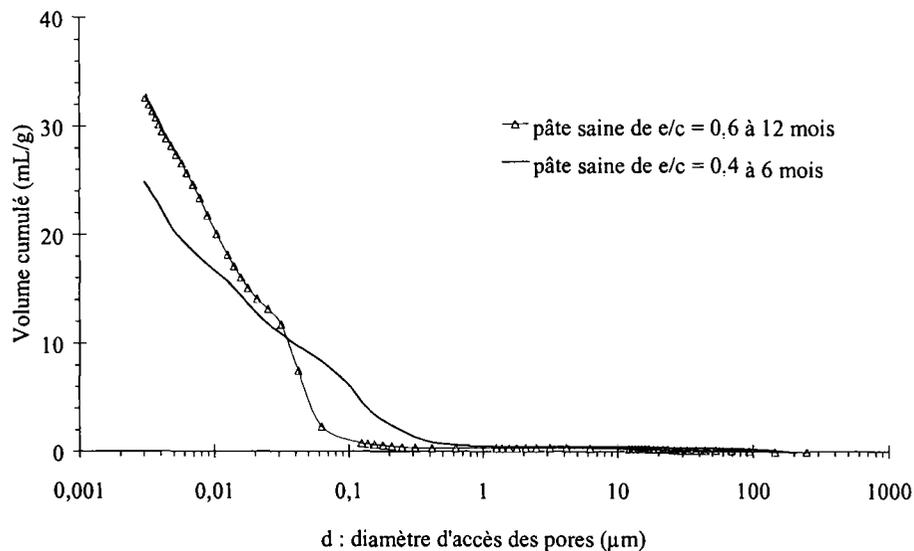


Figure III- 7 : Distribution des accès de pores en volume cumulé pour la pâte de ciment saine de e/c= 0,4 et de e/c= 0,6.

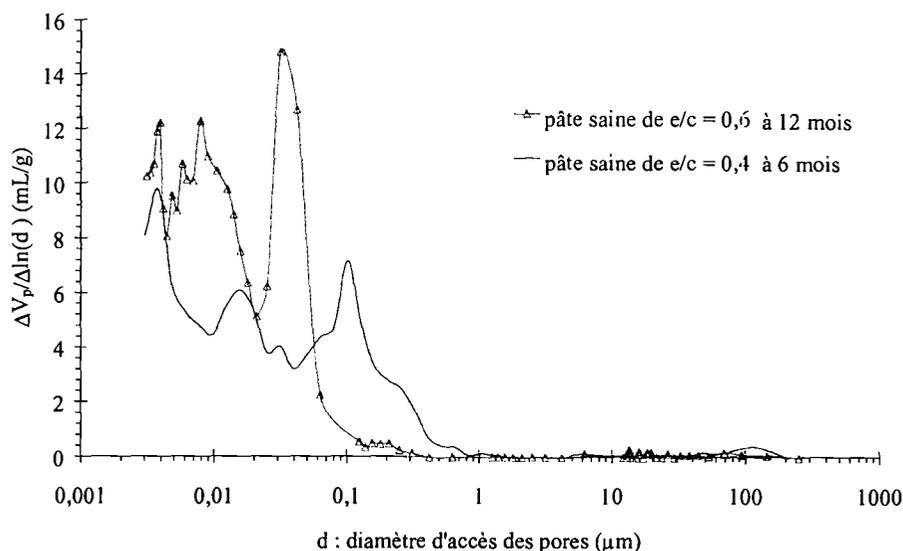


Figure III- 8 : Distribution différentielle des accès de pores pour la pâte de ciment de e/c= 0,4 et de e/c= 0,6.

Pour plus de clarté, trois grandes familles de pores (de F1 à F3) sont définies en fonction du diamètre des pores définis en μm (Tableau III- 5) :

F1	F2	F3
[0,003 ; 0,01]	[0,01 ; 0,02]	[0,02 ; 200]

Tableau III- 5 : Définition des familles de pores, diamètre en μm .

Les familles F1 et F2 correspondent à la porosité la plus fine résultant de la division de la porosité capillaire par les hydrates. La famille F3 est associée à la porosité capillaire. La famille F1 est peu accessible par la porosimétrie au mercure.

La figure précédente (Figure III- 8) donne la répartition en taille de pores de la pâte de ciment durcie de e/c 0,4. Les données sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Familles de pores	F1	F2	F3
pâte e/c = 0,4 à 6 mois	10	6	10
pâte e/c = 0,6 à 12 mois	12	9	12

Tableau III- 6 : Répartition en familles de pores de la porosité obtenue pour les deux pâtes de ciment.

Ce type de répartition porale est classique pour les pâtes de ciment CPA-CEM I. Néanmoins le pic, centré autour du diamètre d'accès de pore de taille $0,04 \mu\text{m}$, de la pâte de ciment de e/c = 0,6 fait état de l'existence d'une porosité plus fine concernant cette pâte, par rapport à celle de e/c = 0,4 ce qui est difficilement explicable.

Les différences d'âge (6 mois pour la pâte de e/c = 0,4 et 12 mois pour celle de e/c = 0,6, conservées en sac étanche) et de e/c des deux pâtes ne suffisent pas à expliquer cette

différence. La localisation du prélèvement dans l'échantillon analysé (face supérieure ou inférieure de l'échantillon coulé) et l'état de l'échantillon lui-même peuvent influencer sur les résultats. De plus, seuls deux essais ont été réalisés sur chacun des deux matériaux.

Un meilleur soin aurait donc dû être apporté à la préparation des échantillons à analyser par cette technique et un plus grand nombre de mesures auraient dû être réalisées. En l'absence de données supplémentaires aucune signification physique ne peut être annoncée concernant ce décalage.

C. Le coefficient de diffusion de la pâte

Les essais de diffusion (*cf. Annexes* pour le protocole expérimental) sur un échantillon de pâte de ciment saine permettent de déterminer des valeurs de coefficient de diffusion effectif $D_{e(\text{HTO})} = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure III- 9) et $D_{e(\text{Cs})} = (4,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure III- 10). L'âge de la pâte au moment de l'essai est d'environ 6 mois pour les deux valeurs de e/c .

Le coefficient de diffusion déterminé par l'essai avec le césium est cinq fois plus faible que celui déterminé pour l'HTO (eau tritiée). Cette différence met en évidence les interactions solide poreux - espèce diffusante ce que la théorie n'explique pas.

La nature du radionucléide utilisé pour l'essai influe également sur le temps de retard T_i , différent pour les deux espèces : normalement, la nature du radionucléide ne devrait influencer que sur le temps de retard (T_i) et non sur la pente (donc sur D_e) tel que le décrit la théorie.

Les temps de retard sont respectivement pour l'essai au césium et l'essai au tritium $T_{i(\text{HTO})} = (5,9 \pm 2,2) \cdot 10^{+5} \text{ s}$ (soit 6,8 jours) et $T_{i(\text{Cs})} = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{+6} \text{ s}$ (soit 14,8 jours).

Le rapport entre les coefficients de diffusion au tritium et au césium est $D_{e(\text{HTO})} / D_{e(\text{Cs})} = 4,8 \pm 0,6$.

Remarque : Les valeurs des coefficients de diffusion, temps de retard, rapports et coefficient α sont données comme étant la moyenne entre les différentes valeurs déterminées expérimentalement suivie de l'écart type.

Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau III- 7) :

$D_{e(\text{HTO})}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{e(\text{Cs})}$	$(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$T_{i(\text{HTO})}$	$(5,9 \pm 2,2) \cdot 10^{+5} \text{ s}$ (6,8 jours)
$T_{i(\text{Cs})}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{+6} \text{ s}$ (14,8 jours)
$\alpha_{(\text{HTO})}$	$0,44 \pm 0,12$
$\alpha_{(\text{Cs})}$	$0,22 \pm 0,04$
$D_{e(\text{HTO})} / D_{e(\text{Cs})}$	$4,8 \pm 0,6$

Tableau III- 7 : Coefficients de diffusion et temps de retard, CPA-CEM I sain.

Pour ces essais, une bonne reproductibilité des mesures des coefficients de diffusion de la pâte de ciment saine est observée. Néanmoins, une légère divergence des mesures en fin d'essai est

à noter. Cela est dû à l'appauvrissement du compartiment amont qui modifie le protocole expérimental ($C_{HTO \text{ Amont}} = \text{constante}$) et du coup les conditions aux limites s'en trouvent modifiées. D'où l'observation d'une légère rupture de pente (Figure III- 9) dans le graphique représentant QL/C_0 (quantité Q d'éléments radioactifs ayant traversé la lame d'épaisseur L , C_0 concentration initiale en tritium dans le compartiment amont) en fonction du temps (dans la partie linéaire : régime permanent) à partir du temps $8,8.10^{+06}$ s (près de 3,5 mois).

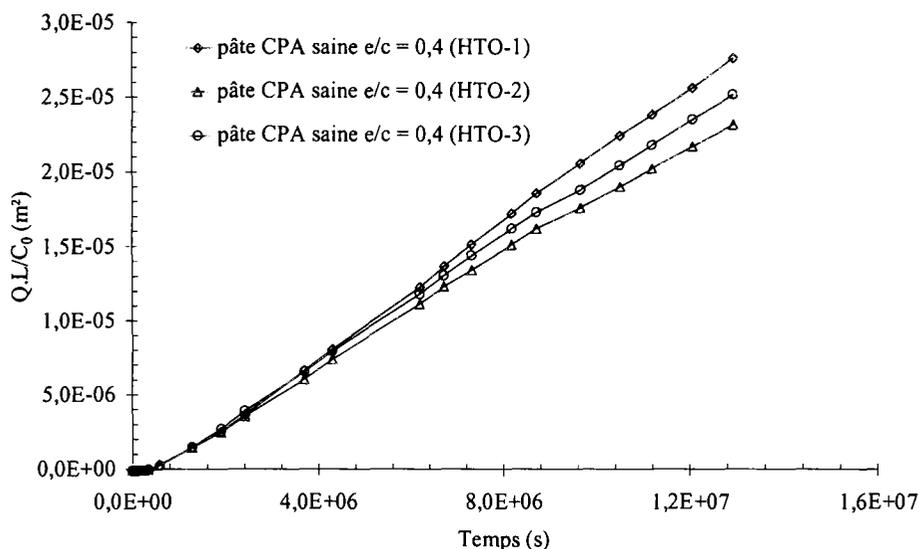


Figure III- 9 : Détermination des coefficients de diffusion effectifs de la pâte de ciment saine de e/c de 0,4 à l'eau tritiée (HTO).

Ce phénomène ne s'observe pas dans le cas de la diffusion du césium (Figure III- 10), celle-ci étant beaucoup plus faible d'un facteur 10 (en terme de quantité).

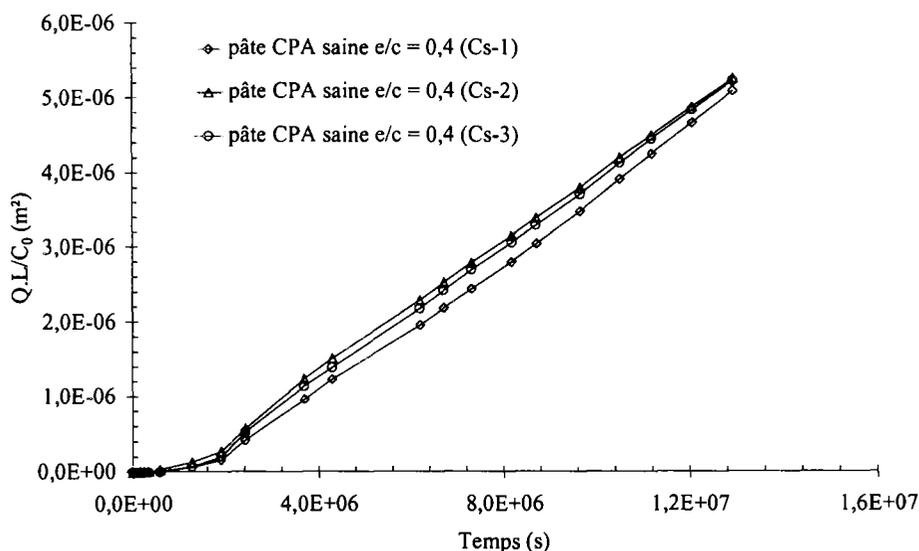


Figure III- 10 : Détermination des coefficients de diffusion effectifs de la pâte de ciment saine de e/c de 0,4 au césium 137 (^{137}Cs).

D. Analyse par fluorescence X de la pâte

Une analyse du cœur sain (loin de la surface d'attaque, à la profondeur 1870 μm) est réalisée, sur un échantillon ayant subi l'ASSO, par des pointés d'analyses à l'aide de la micro-sonde à dispersion d'énergie (EDS) du MEB. Ces points donnent une confirmation (en plus de l'analyse de DRX) de la composition de la pâte saine, i.e. la co-existence d'AFt et d'AFm. Les résultats sont exposés sous forme d'un diagramme triangulaire Ca-Al-S (Figure III- 11), sur lequel peuvent figurer les phases aluminosulfatées.

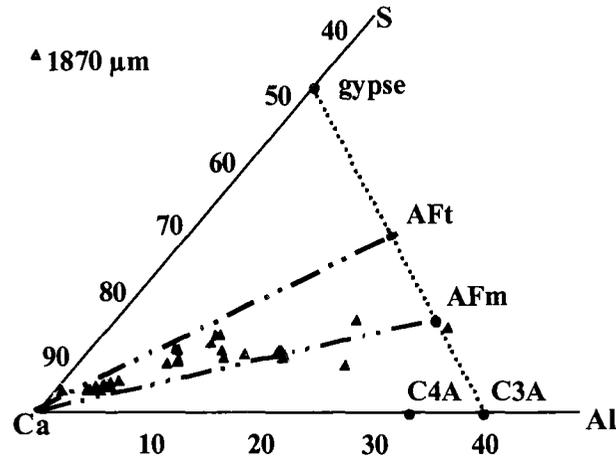


Figure III- 11 : Représentation en diagramme triangulaire Ca-Al-S de pointés d'analyses à la sonde EDS de la pâte de ciment ($e/c = 0,4$) saine (profondeur 1870 μm depuis la surface d'attaque) ayant subi l'ASSO.

L'échantillon âgé de 6 mois environ est immergé près de 3 mois en milieu sulfaté avant d'être lyophilisé puis analysé (après préparation) à la micro-sonde.

E. Mesure du module d'élasticité de la pâte

Le module d'élasticité de la pâte de ciment saine, de $e/c = 0,4$ et de $e/c = 0,6$ a été évalué En utilisant la technique du banc sonore (*cf. Annexes*). Les valeurs sont respectivement 20 Gpa et 16 Gpa.

Les mesures ont été réalisées sur une pâte âgée de 12 mois environ (pour les deux valeurs de e/c).

III . OBTENTION DES QUANTITÉS LIXIVIÉES ET CONSOMMÉES

Au cours de la lixiviation des pâtes de ciment, sans espèce agressive en solution, les constituants de la matrice cimentaire se dissolvent et diffusent vers l'extérieur (DEP).

Dans le cas de solutions externes riches en sulfates (ASSO), une diffusion des ions vers l'intérieur de la matrice cimentaire s'opère simultanément à la décalcification. Ainsi le matériau cimentaire est le siège de deux forts gradients (en calcium et en sulfate), orientés en sens inverse.

Une étude en parallèle de la DEP (référence) et de l'ASSO est conduite sur une pâte de ciment, pour un rapport e/c de 0,4.

L'obtention des quantités entrant et sortant des ions majoritaires en présence (Ca^{2+} , OH^- , Na^+ , SO_4^{2-}) a fait l'objet de la première campagne d'essai de dégradation chimique en DEP et en ASSO.

1. Dispositif expérimental et dimensionnement

La lixiviation, en eau pure (eau déionisée) ou en milieu sulfaté (Na_2SO_4 de concentration 15 mmol/L), consiste à immerger les lamelles de pâte de ciment préalablement découpées, mesurées et pesées et à maintenir le pH à la valeur 7 par ajout d'acide nitrique 1M grâce à une micro burette automatique. De façon à éviter toute carbonatation au cours de l'expérience, un bullage d'azote est réalisé en continu. Parallèlement, la solution est homogénéisée par agitation (agitateur magnétique).

La lixiviation en eau pure se fait dans deux réacteurs, l'un de 2 L dans lequel la composition chimique est particulièrement suivie, l'autre de 35 L servant de réservoir à matière pour les analyses du solide (grattage, DRX, MEB, sonde EDS).

Le même protocole expérimental est utilisé pour la lixiviation en milieu sulfaté.

Le volume de solution agressive, pour le réacteur de 2 L, est de 1,5L environ (volume mesuré à chaque renouvellement) maintenue à la température de 20°C grâce à un bain thermostaté. Il est de 31 L pour la cuve de 35L et la température maintenue à 20°C grâce à un climatiseur. Le renouvellement de la solution agressive, pour le réacteur de 2 L, est effectué tous les 7,5 mL d'acide HNO_3 1M ajouté par la micro burette automatique et tous les 150 mL d'acide HNO_3 1M ajouté pour la cuve de 35 L.

On trouve sur la figure suivante (Figure III- 12), le schéma du montage réalisé. Dans la cuve de 2 L (ou 35 L), une (ou plusieurs) plaquette(s) de pâte de ciment est (ou sont) plongée(s) dans une solution d'eau pure ou de sulfate de sodium, en début d'expérience. Le pH de la solution agressive est maintenu à la valeur 7 pendant toute la durée de l'expérience.

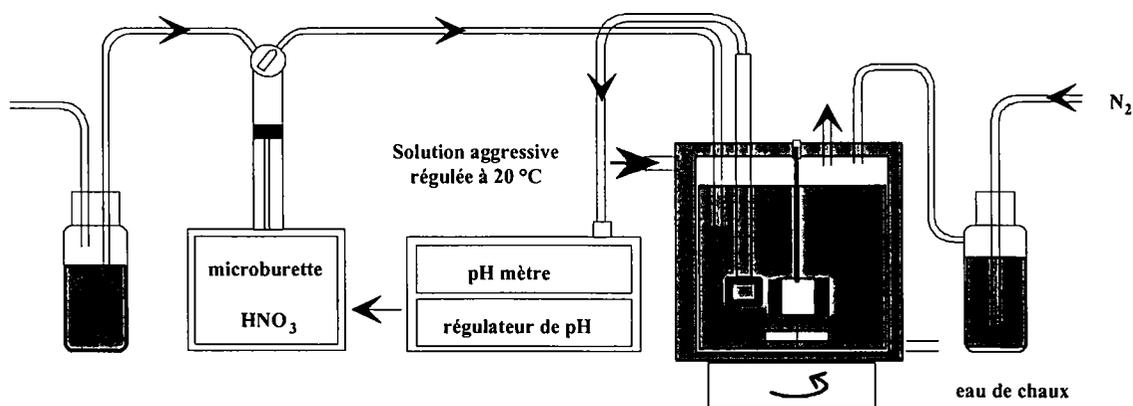


Figure III- 12 : Schéma du montage de lixiviation dans la cuve de 2 L [1].

Les caractéristiques des plaquettes utilisées pour ces diverses expériences se trouvent inscrites en *Annexes § X*. Le rapport de la surface exposée sur volume de la solution agressive (noté S/V) est de l'ordre de 5. Au plus le volume de la solution est important (rapport S/V faible) au plus les renouvellements du lixiviat seront espacés dans le temps.

Les bords extérieurs (suivant l'épaisseur) de l'ensemble des plaquettes testées sont protégés contre toute lixiviation par une colle à base de résine époxy (Araldite). Ainsi la dégradation de l'échantillon est unidirectionnelle suivant l'épaisseur (l'attaque de la solution agressive se fait par les deux faces de diamètre d).

2. Lixiviation simple : en eau pure (DEP)

A. Cuve 2 L, DEP : chimie en solution

L'analyse du lixiviat permet de déterminer les différents ions lixiviés notamment les ions calcium et hydroxyle résultant principalement de la dissolution de la portlandite mais aussi des autres minéraux (C-S-H,...). Pour interpréter ces résultats, les quantités mesurées par chromatographie ionique sont tracées en fonction de la racine carrée du temps (Figure III- 13).

La cinétique de dégradation est la suivante (pour la pâte de ciment utilisée) : les flux d'ions hydroxyle et calcium mesurés sont respectivement de $9,52 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$ et $4,74 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$. En première approximation, la dissolution des constituants de la plaquette entraîne essentiellement la lixiviation des ions calcium et hydroxydes puisque les quantités des divers autres ions mesurés, comme le potassium ou le sodium sont très faibles. Le rapport calcium sur hydroxyle mesuré, correspond à l'électroneutralité lorsque seuls ces deux ions sont présents, soit :

$$2 \times [\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] \quad (\text{III- 4})$$

Ces valeurs de flux mesurées correspondent aux ordres de grandeurs rencontrés pour les pâtes de ciment CPA mises en lixiviation en eau pure (pH = 7) [1].

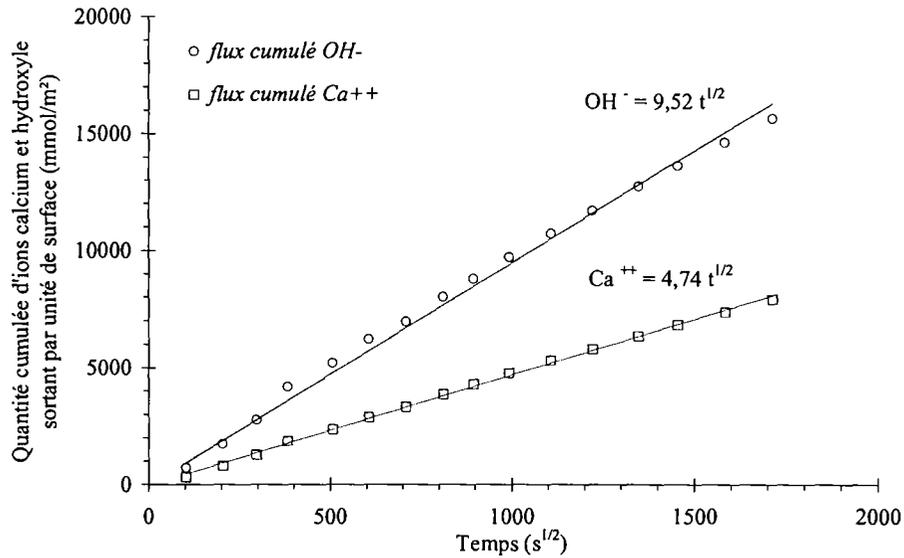


Figure III- 13 : Flux d'ions calcium et hydroxyles, DEP (cuve 2 L).

B. Cuve 35 L, DEP : chimie en solution

En ce qui concerne les cuves de 35 L, le lixiviat après chaque renouvellement a été analysé en chromatographie ionique. Les flux d'ions hydroxyle et calcium mesurés sont respectivement de $8,29 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$ et $4,20 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$ (Figure III- 14). L'égalité $2.[\text{Ca}^{++}] \approx [\text{OH}^-]$ reste quasiment valable.

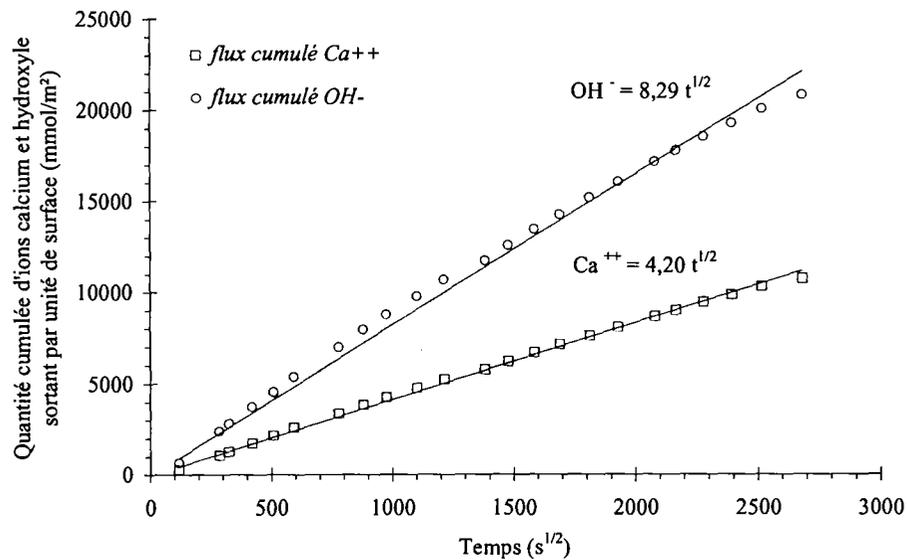


Figure III- 14 : Flux d'ions calcium et hydroxyles, DEP (cuve 35 L).

En fait, la vitesse de lixiviation des ions calcium est légèrement supérieure à celle des ions hydroxydes. L'équilibre semble légèrement déplacé (variation 1,3 %), soit :

$$2 \times [Ca^{2+}] > [OH^-] \quad \text{(III- 5)}$$

Le grand nombre d'échantillons peut expliquer que le suivi de la chimie en solution avec les techniques mises en œuvre ne soit pas optimal et moins précis que dans le cas précédent (cuve 2 L). Néanmoins, la faible différence des résultats entre les cuves de 2 L et de 35 L permet d'affirmer que les conditions expérimentales sont similaires dans les deux cas.

C. Cuve 35 L, DEP : mesures dimensionnelles

Pendant la durée de l'essai, des échantillons de la cuve de 35 L ont été pesés et mesurés afin de suivre leur évolution pendant la DEP. Ces mesures sont rassemblées dans le tableau suivant :

Identification	hauteur	masse	Hauteur	masse
	(mm)	(g)	(mm)	(g)
	T ₀	T ₀	T = 99 jours	T = 99 jours
H 4mm N9	4,180	30,61	4,040	27,21
H 4mm N10	4,120	30,71	4,020	27,29
H 4mm N11	4,150	31,31	4,003	27,70
H 4mm N12	4,080	29,87	3,885	26,48
H 8mm N11	8,010	60,66	7,875	58,50
H 8mm N12	8,070	60,99	7,955	57,97

Tableau III- 8 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 4 mm et 8 mm à la première échéance (~ 3 mois).

Ces mesures interviennent après trois mois de lixiviation en eau pure. Les plaquettes de 4 mm perdent environ 3,40 g et 0,20 mm. Cela correspond à une perte de masse de 12,7 % et une variation dimensionnelle de 3,7 % par rapport au matériau sain. Les plaquettes de 8 mm perdent environ 2,60 g et 0,12 mm. Cela correspond à une perte de masse de 4,5 % et une variation dimensionnelle de 1,6 % par rapport au matériau sain.

Les pertes de masse mesurées devraient être beaucoup plus proches les unes des autres pour les échantillons de 4 et 8 mm d'épaisseur. La pesée des échantillons intervient dès la sortie de l'éprouvette du lixiviat. Il est possible qu'il n'y ait pas reproductibilité dans cette mesure. L'échantillon est mouillé et peut sécher très rapidement. La variation de masse est très sensible à l'état du matériau.

3. Lixiviation simple couplée à une attaque au sulfate (ASSO)

A. Cuve 2 L, ASSO : chimie en solution

Comme pour les expériences de lixiviation en eau pure, l'analyse des lixiviats, récupérés après chaque renouvellement, est effectuée par chromatographie ionique.

La cinétique de dégradation et les flux des quantités lixiviées, pour la pâte de ciment durcie confectionnée et mis en dégradation en milieu sulfaté à pH 7, sont les suivants : les flux d'ions hydroxyle et calcium mesurés (Figure III- 15) sont respectivement $8,75 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$ et $3,76 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$. Les flux sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés en lixiviation en eau pure.

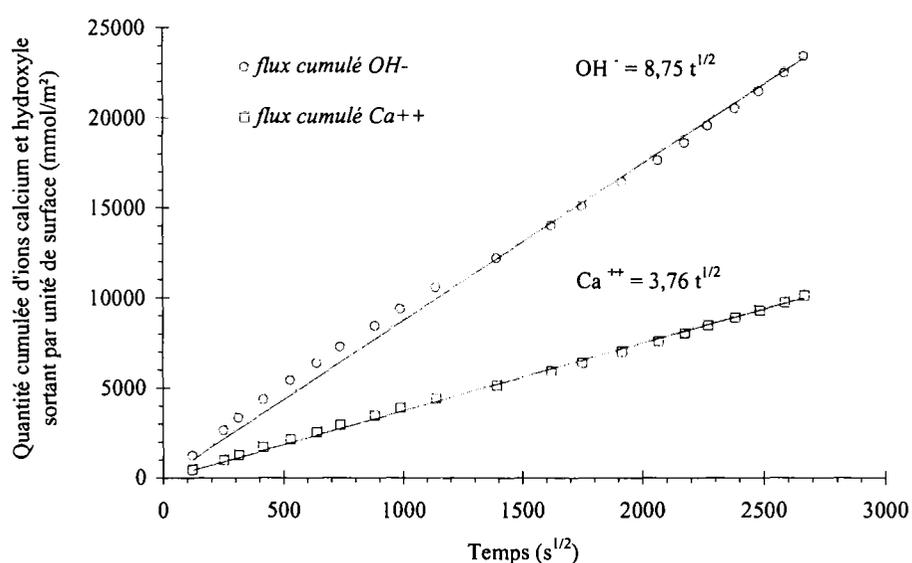


Figure III- 15 : Flux d'ions calcium et hydroxyles, ASSO (cuve 2 L).

La vitesse de lixiviation des ions calcium est inférieure à celle des ions hydroxyles de 14 %. L'égalité traduisant l'électroneutralité en DEP semble déplacée, soit :

$$2 \times [\text{Ca}^{2+}] < [\text{OH}^-] \quad (\text{III- 6})$$

La tendance inverse très légère, remarquée pour la DEP, est ici très accentuée, elle révèle qu'un phénomène plus complexe que pour la DEP se produit lors de l'ASSO. Une quantité moindre de calcium diffuse hors de l'échantillon soumis à l'ASSO.

La valeur du flux de calcium mesurée laisse supposer qu'une partie du calcium dissout lors de la dégradation est utilisée pour précipiter une espèce secondaire (comme l'ettringite ou le gypse par exemple).

L'analyse par chromatographie ionique permet également de déterminer la quantité de sulfates consommés, par la plaquette de ciment durcie mise en dégradation, entre deux

renouvellements successifs. Après dosage de la solution mère et du lixiviat, un flux entrant d'ions sulfate et ainsi une consommation de sulfate sont mis en évidence (Figure III- 16). Le flux entrant de sulfate mesuré est donc de $1,29 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$.

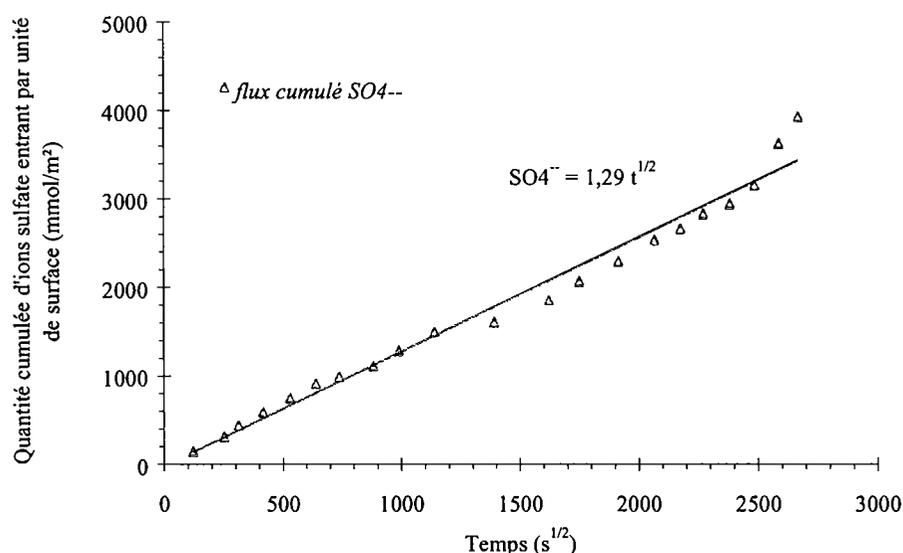


Figure III- 16 : Flux entrant d'ions sulfate, ASSO (cuve 2 L).

Ce flux entrant est 6,8 fois moins important que le flux sortant d'ions hydroxyle et 2,9 fois moins important que le flux sortant d'ions calcium. Il représente une consommation de $1,4 \text{ mmol}$ de SO_4^{2-} entre deux échéances successives pour une plaquette dans le réacteur de $1,5 \text{ L}$, soit une consommation de près de 10% des sulfates présents dans la solution mère.

B. Cuve 35 L, ASSO : chimie en solution

En ce qui concerne les cuves de 35 L , le lixiviat après chaque renouvellement a été analysé en chromatographie ionique. Les flux d'ions hydroxyle et calcium mesurés (Figure III- 17) sont respectivement de $9,26 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$ et $4,42 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$.

La même tendance que pour la cuve de 2 L est constatée, i.e. la vitesse de diffusion des ions calcium vers l'extérieur est inférieure à celle des ions hydroxyles, ou plus rigoureusement moins d'ions calcium diffusent vers le lixiviat.

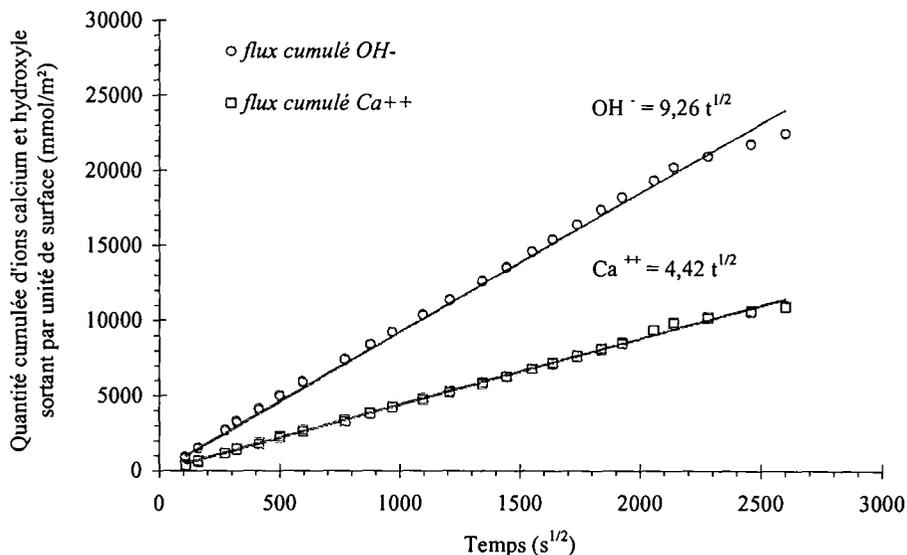


Figure III- 17 : Flux d'ions calcium et hydroxyles, ASSO (cuve 35 L).

Le flux entrant de sulfate mesuré pour la cuve de 35 L est de $1,15 \text{ mmol/m}^2/\text{s}^{1/2}$ (Figure III-18). Ce flux entrant est 8,1 fois moins important que le flux sortant d'ions hydroxyle et 3,8 fois moins important que le flux sortant d'ions calcium. Il représente une consommation de $21,5 \text{ mmol}$ de SO_4^{2-} entre deux échéances successives pour les 24 plaquettes du réacteur de 31 L, soit une consommation d'environ 5 % des sulfates présents dans la solution mère (un peu plus faible par rapport à la consommation mesurée pour la cuve 2L).

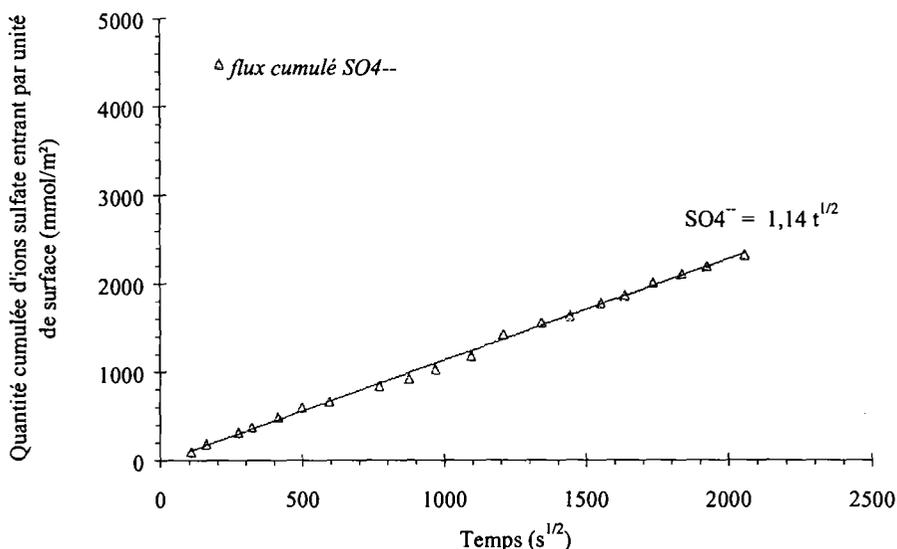


Figure III- 18 : Flux entrant d'ions sulfate, ASSO (cuve 35 L).

Quelques différences sont à noter par rapport aux mesures effectuées dans la cuve de 2 L. Elles sont à attribuer au nombre considérable d'échantillons présents dans la cuve de 35 L (réservoir à échantillons). Le protocole expérimental n'est de ce fait pas rigoureusement le même pour les cuves 2 L et 35 L.

C'est pour cette raison que les deux expériences (en cuves de 2 L et 35 L) ont été réalisées en parallèle. Le contrôle de l'évolution de la chimie en solution permet de s'assurer que le protocole expérimental entre les deux cuves reste similaire. La reproductibilité des résultats est acceptable.

C. Cuve 35 L, ASSO : variations dimensionnelles.

Les variations de l'épaisseur et de la masse des plaquettes de 4 mm entre le début de l'expérience et aux échéances 6 et 7 semaines sont inscrites dans le *Tableau VII-14* en *Annexes*. La première échéance correspond à l'apparition des premières fissures et la deuxième pour laquelle la majeure partie des plaquettes sont détruites (pour cette épaisseur 4 mm).

Après 1,6 mois d'ASSO, les plaquettes de 4 mm perdent environ 1,1 g et voient leur épaisseur augmenter de 0,04 mm. Ce gonflement peut atteindre 0,37mm au moment de la fissuration. Cela correspond à une perte de masse de 3,5 % et une variation dimensionnelle de 1,0 % (Figure III- 19).

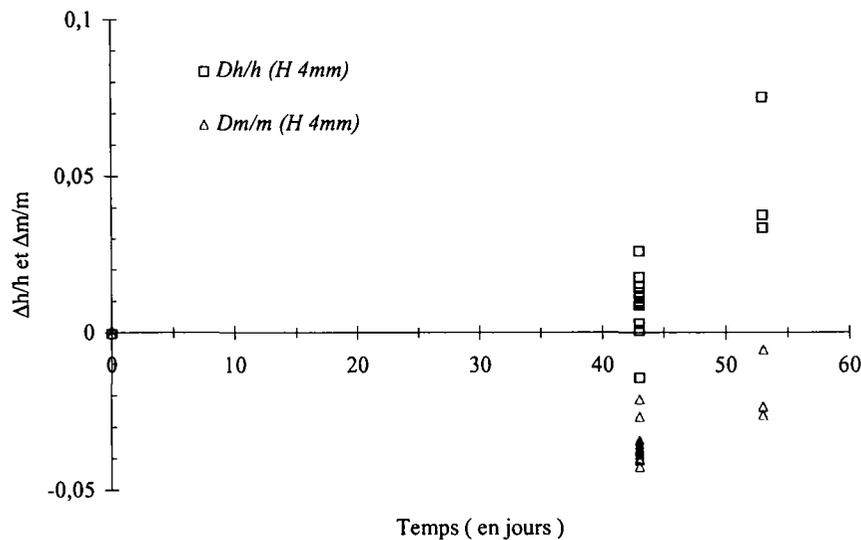


Figure III- 19 : Variations dimensionnelles et massiques des échantillons de pâte de ciment de e/c = 0,4 d'épaisseur H = 4 mm mis en ASSO 8 semaines.

Les variations de l'épaisseur et de la masse des plaquettes de 8 mm entre le début de l'expérience et aux échéances 6 et 10 semaines sont inscrites dans le *Tableau VII-15* en *Annexes*. La première échéance correspond à l'apparition des premières fissures pour les plaquettes d'épaisseur 4 mm et la deuxième pour laquelle la majeure partie des plaquettes de 8 mm sont fissurées.

En 1,6 mois de lixiviation en milieu sulfaté, les plaquettes de 8 mm perdent environ 0,51 g et voient leur épaisseur augmenter de 0,04 mm. Cela correspond à une perte de masse de 0,84 % et une variation dimensionnelle de 0,50 %. La perte de masse atteint 0,68 g soit 1,11% à l'échéance 2,4 mois. Le gonflement atteint 0,09 mm à l'échéance 2,4 mois soit 1,15%.

Par comparaison avec les plaquettes de 4 mm d'épaisseur, celles-ci (épaisseur 8 mm) se fissurent différemment. En effet, le faïençage observé sur les plaquettes de 4 mm n'apparaît pas vraiment, ou sinon une fois l'échantillon scindé en deux parties. Sur tous les échantillons d'épaisseur 8 mm une fissuration s'amorce depuis l'extérieur du cylindre, se propage vers le centre et devient traversante. Le matériau est détruit, la protection en colle époxy peut venir à céder.

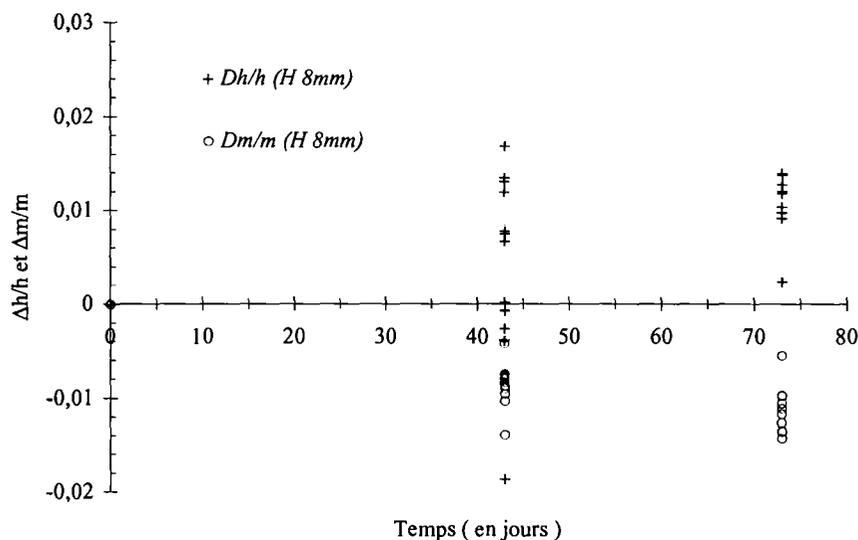


Figure III- 20 : Variations dimensionnelles et massiques des échantillons de pâte de ciment de e/c = 0,4 d'épaisseur H = 8 mm mis en ASSO 10 semaines.

D. Cuve 35 L, ASSO : fissuration

La fissuration des plaquettes apparaît en plusieurs étapes. Le phénomène se reproduit sur toutes les plaquettes de même épaisseur (plaquettes d'épaisseur 4 mm, Figure III- 21). La fissuration apparaît de manière légèrement différente pour les plaquettes de 8 mm et 16 mm d'épaisseur. Ce fait sera développé plus loin.

Discutons ici de l'apparition de la fissuration et de son évolution, concernant les plaquettes de 4 mm d'épaisseur. Un léger faïençage se discerne d'abord en surface, puis une fissure prépondérante se forme depuis le bord extérieur et se propage vers le centre de la plaquette dans un réseau de fissures organisées en nervure autour de la fissure principale (Figure III- 21). La fissure devient finalement traversante. L'Araldite cède sous la pression du gonflement ou bien la plaquette se « bombe ».

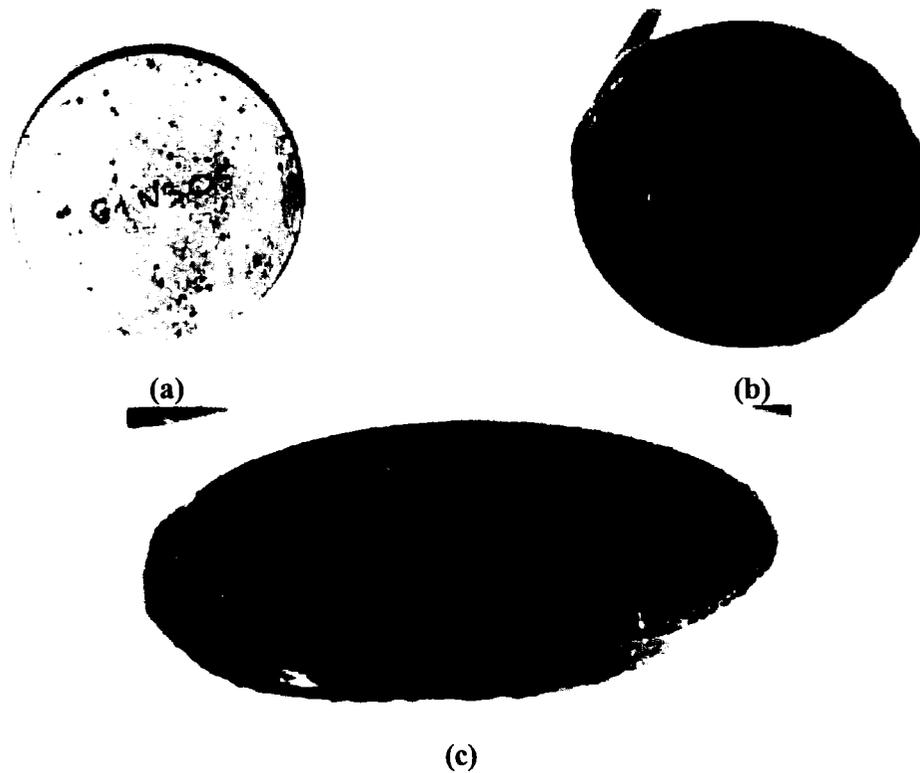


Figure III- 21 : Photos d'une plaquette saine (a) et de deux plaquettes (b) et (c) de 4mm dégradées 43 jours en milieu sulfaté, observation du faïencage, du réseau de fissures (fissure principale et traversante, fissures secondaires), de la zonation.

En parallèle, une zonation très nette s'observe sur l'épaisseur des plaquettes mises en dégradation en milieu sulfaté. La figure suivante représente une coupe transversale schématique de l'état des plaquettes après 43 jours (6 semaines) d'ASSO (solution de sulfate de sodium de concentration 15 mmol/L). Quatre zones de compositions différentes se discernent (Figure III- 22) :

- La dernière zone (1), de couleur brune (associée au gel de surface) est la partie externe de la lamelle. Elle apparaît comme une surface écaillée.
- La troisième zone (2), très décalcifiée et très fissurée (environ deux fois plus que la zone centrale), n'a plus aucune tenue mécanique.
- La deuxième zone (3) présente une fissure continue parallèle au front d'attaque. La fissure est telle que le matériau semble se scinder en deux parties à cet endroit.
- La zone centrale (4), non décalcifiée, qualifiée de « cœur sain », dans laquelle sont observées des fissures perpendiculaires à la surface d'attaque.

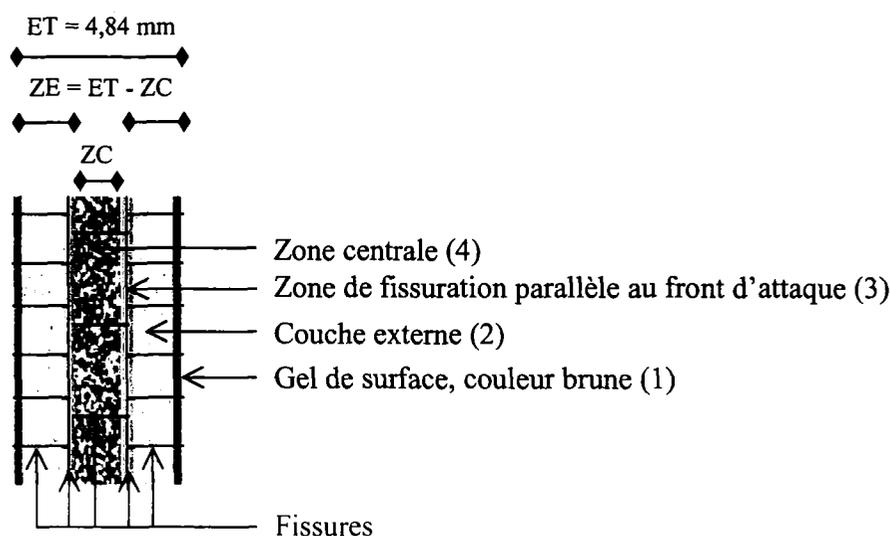


Figure III- 22 :Schéma de la zonation d'une plaquette de 4mm d'épaisseur dégradée 43 jours en milieu sulfaté.

A l'échéance 43 jours, des plaquettes ont été sorties pour analyse en DRX et pour une mesure en porosimétrie mercure. La partie externe (ZE) est détachée de la partie centrale (ZC). Ces deux zones ont été mesurées au pied à coulisse, bien que la plaquette soit très endommagée, lors de l'analyse :

- Epaisseur totale (ET) : $E_{pET} = 4,84 \text{ mm}$ (1+2+3+4)
- Epaisseur zone centrale (ZC) : $E_{pZC} = 2,45 \text{ mm}$ (la moitié de 3+4)
- Epaisseur zone externe (ZE) : $E_{pZE} = 2,39 \text{ mm}$ (1+2+la moitié de 3)

Un réseau important de fissures est observé dans le « cœur sain » (ZC) et dans la zone dégradée (ZE).

Une analyse en DRX et une porosimétrie au mercure ont été réalisées.

E. Cuve 35 L, ASSO : porosimétrie mercure

Les résultats de porosimétrie au mercure, présentés sur la figure suivante (Figure III- 23), montrent une nette augmentation de la porosité (facteur 2) par rapport à la porosité du matériau sain et une répartition en famille de pores modifiée.

La Figure III- 23 donne les *porosités totales* de la pâte de ciment durcie de e/c de 0,4 saine et dégradée 43 jours par une solution de sulfate de sodium de concentration 15 mmol/L :

- Du matériau sain de e/c de 0,4 : 26 %
- Du matériau dégradé 43 jours (ET) : 47 %
- De la zone centrale du matériau dégradé 43 jours (ZC) : 37 %
- De la zone externe du matériau dégradé 43 jours (ZE) : 51 %

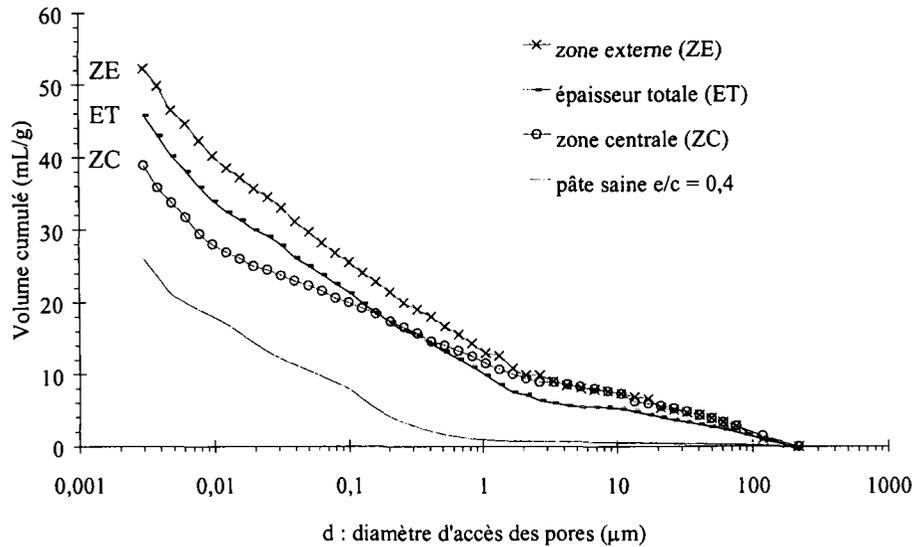


Figure III- 23 : Porosité de la pâte de ciment mis en dégradation 43 jours en milieu sulfaté.

La famille d'accès de pores F2 ne semble pas en première approximation modifiée par l'ASSO. Par contre l'augmentation globale de la porosité mercure se fait au profit des familles F1 et F3, soit pour les familles dont les diamètres d'accès de pores sont les plus petits et les plus grands.

L'augmentation de la porosité se caractérise par :

- Une première famille dont la taille des pores varie de 10 μm à 200 μm caractéristique d'une macro - fissuration du matériau,
- Une deuxième famille dont la taille des pores varie de 0,3 μm à 2 μm induit par la dissolution de la portlandite.

F. Cuve 35 L, ASSO : DRX

Les deux figures suivantes (Figure III- 24 et Figure III- 25) présentent les diffractogrammes des rayons X pour la pâte de ciment durcie dégradée 43 jours (6 semaines) dans une solution de sulfate de sodium de concentration de 15 mmol/L. Comme pour les essais de porosimétrie au mercure, les zones centrale et externe ont été analysées séparément.

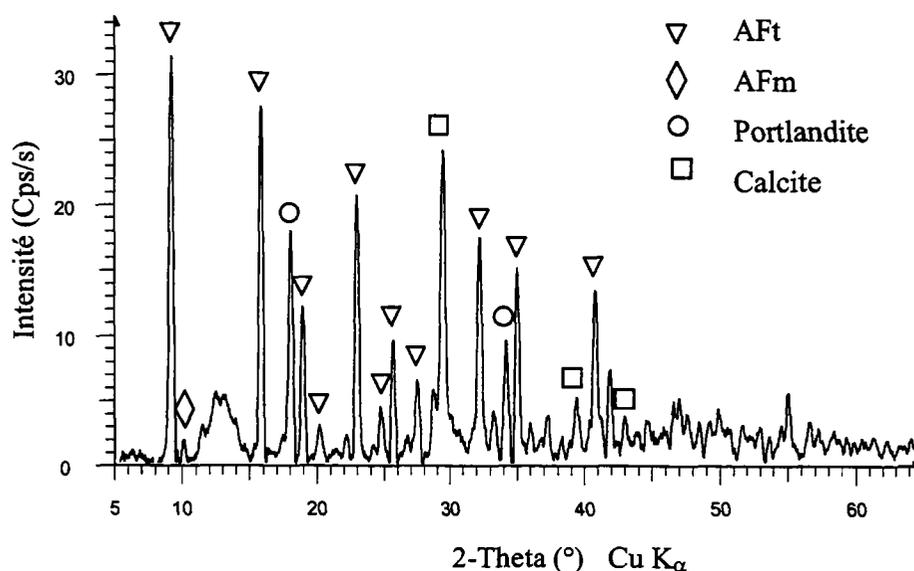


Figure III- 24 : Diffractogramme des rayons X de la pâte de ciment dégradée 43 jours en ASSO : Zone centrale.

La portlandite a quasiment disparu dans la zone externe (Figure III- 25). La lamelle est dégradée à environ 50 %. L'ettringite est présente dans les deux zones.

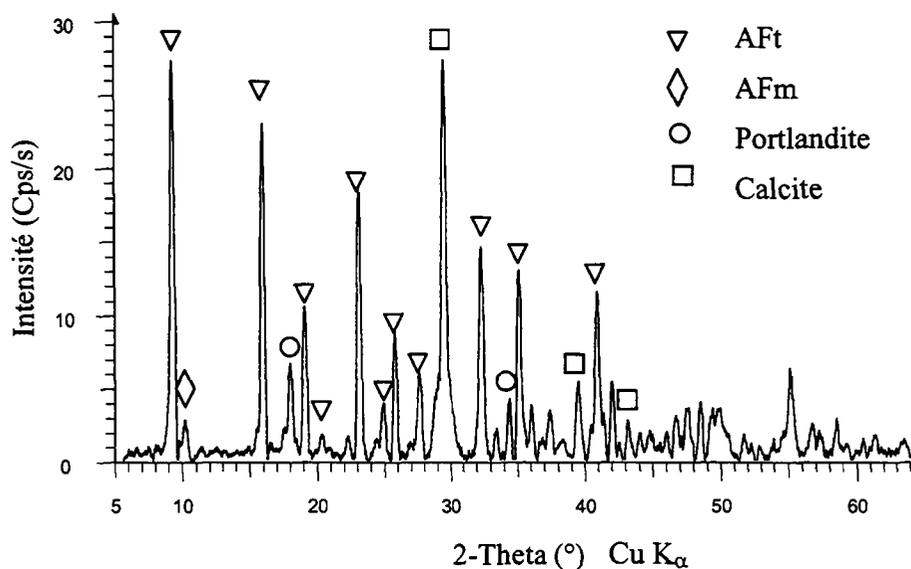


Figure III- 25 : Diffractogramme des rayons X de la pâte de ciment dégradée 43 jours en ASSO : Zone externe.

D'une manière générale, une partie importante de la portlandite a disparu : la matrice cimentaire s'est décalcifiée et carbonatée. Les $C-S-H$, sont difficiles à mettre en

évidence. De l'ettringite est mesurée en forte quantité (intensité des raies caractéristiques 6 fois plus importante que pour la pâte saine). Le gypse n'est pas observé.

L'analyse des échantillons en DRX doit être faite immédiatement après la sortie des échantillons des cuves de lixiviation (ASSO). La conservation prolongée des échantillons en sac étanche est fortement déconseillée si on veut stopper l'évolution chimique de l'échantillon.

Le choix de la concentration en sulfate semble d'ores et déjà judicieux. Un pic de calcite se discerne également ce qui signifie qu'au cours de l'expérience (vraisemblablement après), la carbonatation n'a pas pu être totalement empêchée.

4. Comparaison des flux obtenus en DEP et en ASSO

Sur la figure ci-dessous (Figure III- 26) sont reportés les flux d'ions OH^- , Ca^{2+} et SO_4^{2-} pour les expériences de DEP et d'ASSO concernant les cuves de 2 L.

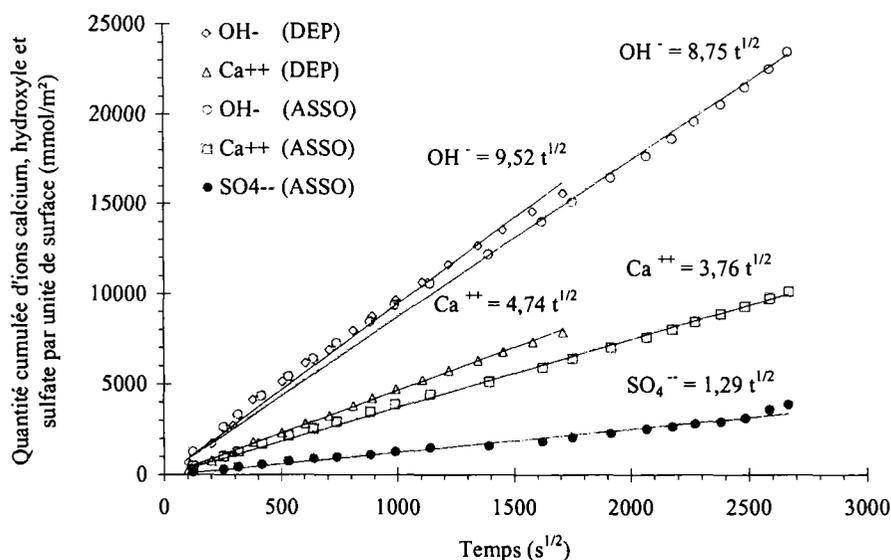


Figure III- 26 : Bilan des flux d'ions hydroxyles et calcium sortant et sulfates entrant pour les expériences de lixiviation en eau pure (DEP) et de lixiviation en milieu sulfaté (ASSO).

Les quantités d'ions lixiviés et consommés évoluent linéairement en racine carrée du temps, ce qui sous entend des phénomènes diffusifs. Globalement il y a peu de différence entre les deux dégradations réalisées (DEP et ASSO) mais certains faits sont à noter.

On retiendra les ordres de grandeurs suivants pour la DEP :

- Flux moyen d'ions OH^- : $9,52 \cdot 10^{-03} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux moyen d'ions Ca^{2+} : $4,74 \cdot 10^{-03} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Electroneutralité : $[OH^-] = 2 \times [Ca^{2+}]$

On retiendra les ordres de grandeurs suivants pour l'ASSO :

- Flux moyen d'ions OH^- : $8,75 \cdot 10^{-03} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux moyen d'ions Ca^{2+} : $3,76 \cdot 10^{-03} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux moyen d'ions entrant SO_4^{2-} : $1,29 \cdot 10^{-03} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Inégalité : $[OH^-] > 2 \times [Ca^{2+}]$

5. Conclusion :

Des informations importantes ont été obtenues pendant cette première campagne d'essais de dégradation chimique (DEP et ASSO), notamment sur les quantités lixiviées et consommées. Elles ont aidé à dimensionner la deuxième campagne d'essais.

Tout d'abord, signalons la grande réactivité du ciment choisi (CPA CEM-I 52,5R Calcia) qui permet d'avoir en milieu sulfaté (pour une concentration de 15 mmol/L en SO_4^{2-}) des précipitations suffisamment abondantes d'espèces secondaires sulfatées pour fissurer le matériau pour des échéances relativement courtes. De plus, le contrôle de l'instant de fissuration sur des matériaux de différentes épaisseurs est un paramètre fondamental pour déterminer s'il y a ou non un effet d'échelle à prendre en considération pour la compréhension et la modélisation des phénomènes intervenant lors de la dégradation chimique.

Les premiers résultats obtenus, notamment en terme de flux entrant et sortant pour les différents constituants, de porosité et d'analyse DRX ont donné des informations importantes sur le phénomène de précipitation de l'ettringite au cours d'une dégradation couplé à une attaque aux sulfates.

Toutefois une analyse des corrélations entre quantité d'ettringite formée et consommation de sulfate s'avère d'ores et déjà comme indispensable. De plus il paraît fondamental d'effectuer des analyses du solide de façon à réaliser une zonation minéralogique précise des échantillons dégradés avant l'apparition de la fissuration des échantillons et leur destruction. Ce dernier point fera l'objet de la seconde campagne d'essais (§-IV).

Au cours de la lixiviation en milieu sulfaté la perte de masse est moins importante que pour la lixiviation simple, ce qui permet d'affirmer *qu'un produit nouveau se forme dans le matériau simultanément avec la décalcification de la pâte de ciment durcie (AFt)*.

La fissuration apparaît pour un gonflement (mesuré selon l'épaisseur de la lamelle) de 1% environ et simultanément de l'ettringite est formée.

La porosité augmente au cours de la dégradation même si certaines familles de pores semblent légèrement diminuer. Ces transformations peuvent être associées à la précipitation de phases secondaires sulfatées (ettringite, gypse).

IV . ZONATION MINÉRALOGIE

L'obtention des quantités entrant et sortant des ions majoritaires en présence (Ca^{2+} , OH^- , Na^+ , SO_4^{2-}) a fait l'objet de la première campagne d'essais de dégradation chimique en DEP et en ASSO. L'exposé qui suit présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la seconde campagne de dégradation chimique en DEP et en ASSO, dont les objectifs sont la caractérisation (du matériau dégradé) minéralogique par l'emploi de la DRX, du MEB et sa micro sonde EDS ainsi que l'évaluation des propriétés de transport à travers des essais de diffusion.

L'utilisation de ces techniques donne des informations qualitatives sur l'évolution de la composition de la pâte de ciment ainsi que sur les transformations microstructurales au sein du matériau soumis à l'attaque chimique.

L'ensemble des analyses du solide sont effectuées avant la fissuration du matériau et immédiatement après le prélèvement de l'échantillon hors de la cuve.

1. Lixiviation simple : DEP

Le protocole expérimental employé reste le même que celui décrit précédemment. Onze échantillons sont plongés dans une cuve de 35 L. La dimension et la masse de chaque échantillon se trouvent inscrites dans le *Tableau VII-16* en *Annexes*. Trois épaisseurs sont considérées, 4, 8 et 16 mm.

Les 4 plaquettes d'épaisseurs 4 mm, sont réservées pour 2 essais de diffusion (utilisation de 2 plaquettes par essais) pour les échéances de 3 et 5 semaines de dégradation en DEP.

Les autres échantillons sont utilisés pour la réalisation des grattages en vue de l'obtention des profils minéralogiques par DRX, éventuellement des essais de porosité ainsi que de la MEB et sonde EDS.

Par manque de temps toutes ces investigations n'ont pu être menées à terme et seul le profil minéralogique d'une plaquette mise en DEP 12 semaines a été obtenu.

A. Suivi des variations dimensionnelles et massiques

Le suivi des variations dimensionnelles de l'épaisseur (au pied à coulisse) des échantillons a montré (Figure III- 27) une perte d'épaisseur, de l'ordre de 1 % par rapport au matériau sain. Le suivi des variations massiques des échantillons a montré (Figure III- 27) une perte de masses de l'ordre de 4 % par rapport au matériau sain.

Aucune fissuration n'est à déplorer dans le cadre des 20 semaines d'expérience imparties.

Ces observations et ces mesures sont en accord avec les conséquences d'une lixiviation simple ou DEP, i.e. la décalcification de la matrice cimentaire conduit à une perte de masse ainsi qu'à un léger retrait.

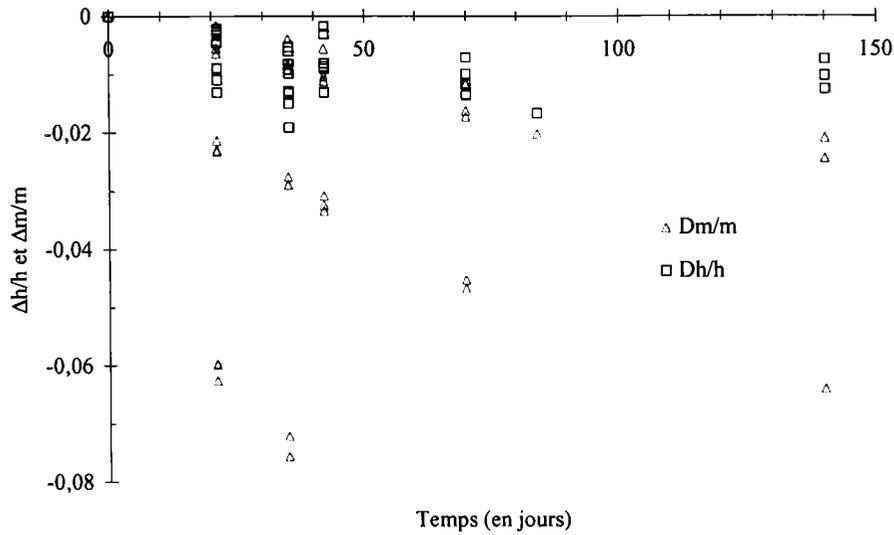


Figure III- 27 : Variation dimensionnelles et massiques des échantillons de pâte de ciment de $e/c = 0,4$, d'épaisseurs différentes, mis en DEP.

B. Zonation minéralogique par DRX

La zonation minéralogique a été réalisée sur un échantillon mis en DEP pendant 12 semaines (échantillon H 16mm N11). La mise en application du protocole de grattage développé à cet effet (cf. Chapitre VII : Annexes) et l'utilisation de la DRX sur poudres ont permis l'obtention du profil minéralogique de l'échantillon concerné (Figure III- 28).

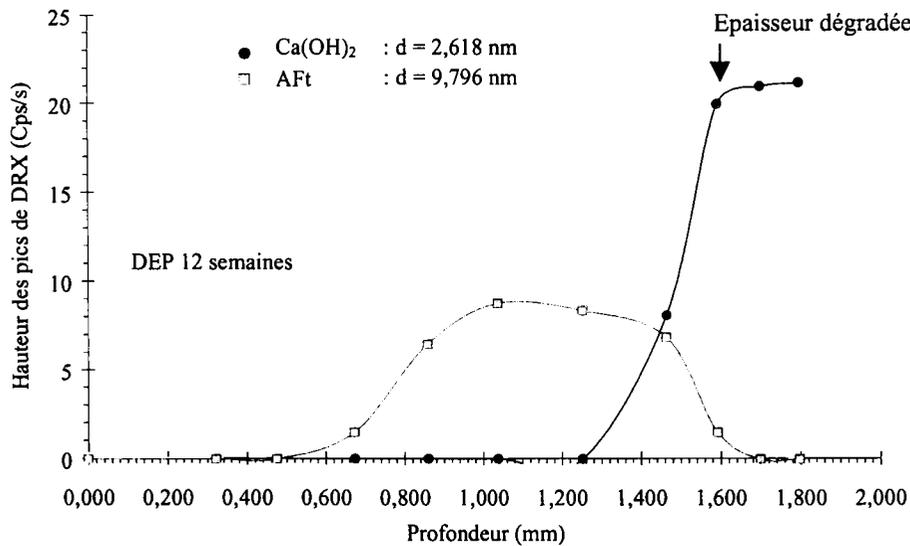


Figure III- 28 : Zonation minéralogique obtenue par DRX de la pâte de ciment ($e/c = 0,4$) soumise à la DEP.

Les deux phases minérales les plus présentes et caractéristiques de la pâte de ciment dégradée en DEP sont représentées, à savoir, la portlandite ($Ca(OH)_2$) et l'ettringite (AFt).

Le profil minéral correspondant à la portlandite permet une estimation de l'épaisseur dégradée à l'échéance 12 semaines, soit $\sim 1,6$ mm ($5,9 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$). Cette cinétique de décalcification est l'ordre de grandeur classiquement rencontré pour la DEP [1].

Définition : L'épaisseur dégradée est définie comme étant la dernière profondeur de grattage pour laquelle la portlandite est présente en quantité équivalente au cœur sain non décalcifié.

Le profil minéral correspondant à l'ettringite apparaît au pied du front de dissolution de la portlandite et s'étale dans la zone décalcifiée sur une largeur avoisinant les 800 μm . Sa quantité est relativement faible, mais sa précipitation semble débiter dans la zone non décalcifiée.

2. Lixiviation couplée à une attaque externe : ASSO

Le protocole expérimental employé reste le même que celui décrit précédemment. Seize échantillons sont plongés dans une cuve de 35 L. La dimension et la masse sont reportées dans le *Tableau VII-17 en Annexes*.

Quatre des cinq plaquettes de 4 mm d'épaisseurs, sont réservées pour 2 essais de diffusion pour les échéances de 3 et 5 semaines de dégradation en ASSO. Ces essais viennent compléter ceux réalisés en DEP pour les mêmes échéances. Ainsi une comparaison des résultats et valeurs de coefficient de diffusion obtenus pourra être réalisée.

Les autres échantillons sont utilisés pour la réalisation des grattages en vue de l'obtention des profils minéralogiques par DRX, ainsi que de la MEB et sonde EDS. Les profils minéralogiques ainsi obtenus sont nombreux, aux échéances 5, 10, 12 et 20 semaines sur les plaquettes mises en ASSO avant leur fissuration.

Une très bonne reproductibilité des échéances de fissuration, par rapport à la première campagne d'essais, et l'obtention au cours de cette dernière, d'informations satisfaisantes concernant la chimie en solution, ont dispensé d'une nouvelle série d'analyse de lixiviats.

A. Suivi des variations dimensionnelles

Comme lors de la première campagne d'essais, le suivi des variations massiques des échantillons a montré (Figure III- 29) une perte de masses de l'ordre de 2 % par rapport au matériau sain, moitié moins que pour la DEP. Le suivi des variations dimensionnelles de l'épaisseur (au pied à coulisse) des échantillons a montré (Figure III- 29) une augmentation de l'épaisseur (expansion), de l'ordre de 1 %, par rapport au matériau sain, accompagnée d'une fissuration traversante (cœur sain).

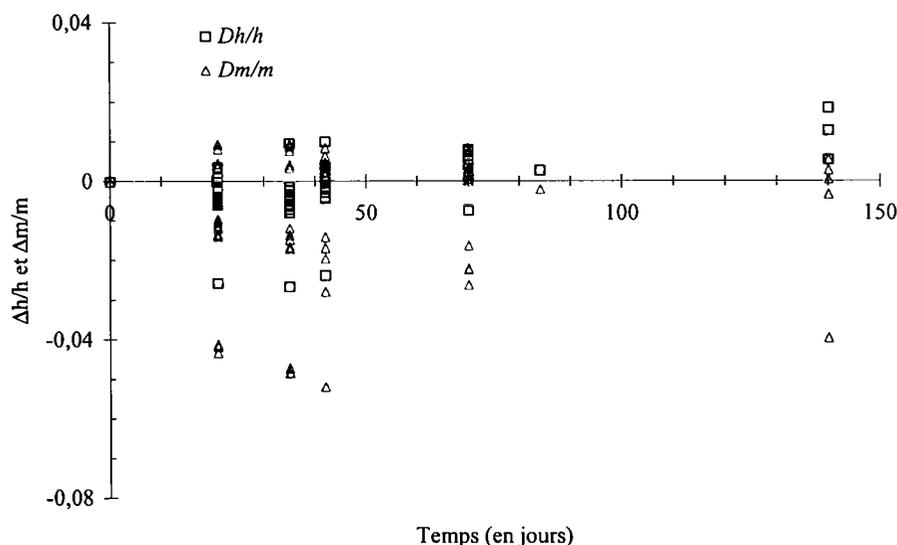


Figure III- 29 : Variations dimensionnelles et massiques des échantillons de pâte de ciment de e/c = 0,4, d'épaisseurs différentes, mis en ASSO.

B. Zonation minéralogique par DRX

La zonation minéralogique a été réalisée sur des échantillons mis en ASSO pendant 5, 10, 12 et 20 semaines. Les épaisseurs des échantillons analysés sont de 8 mm pour les deux premières échéances (échantillons H 8mm N11 et H 8mm N9 pour les échéances respectives de 5 et 10 semaines) et de 16 mm pour les deux suivantes (échantillons H 16mm N14 et H 16mm N12 pour les échéances respectives de 12 et 20 semaines).

La mise en application du protocole de grattage développé à cet effet (*cf. Annexes*) et l'utilisation de la DRX sur poudres ont permis l'obtention du profil minéralogique des échantillons concernés (Figure III- 30). Ainsi la minéralogie complète du matériau dégradé et la dynamique de propagation des fronts de précipitation (du gypse et de l'ettringite) et de dissolution (de la portlandite) sont obtenues avec un pas de 100 μm environ moyennant une précision de l'ordre de 10 à 20 μm sur la valeur de la profondeur (abscisse).

Les trois phases minérales les plus présentes et caractéristiques de la pâte de ciment dégradée en ASSO sont représentées, à savoir, la portlandite ($Ca(OH)_2$) l'ettringite (AFt) et le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Ces profils constituent la première brique dans l'édifice de la caractérisation et de l'expertise du solide dans le but de comprendre les phénomènes physico-chimiques de l'ASSO d'une pâte de ciment CPA.

Le profil minéral correspondant à l'ettringite apparaît au pied du front de dissolution de la portlandite et s'étale dans la zone décalcifiée sur une largeur croissante avec l'échéance de dégradation. La quantité d'ettringite est plus importante qu'en DEP et sa précipitation semble débiter dans la zone non décalcifiée, où la portlandite n'est pas totalement dissoute.

Le profil minéral correspondant au gypse semble s'être substitué à celui de l'ettringite de la DEP, aux pieds du front de dissolution de la portlandite et du front de précipitation de l'ettringite.

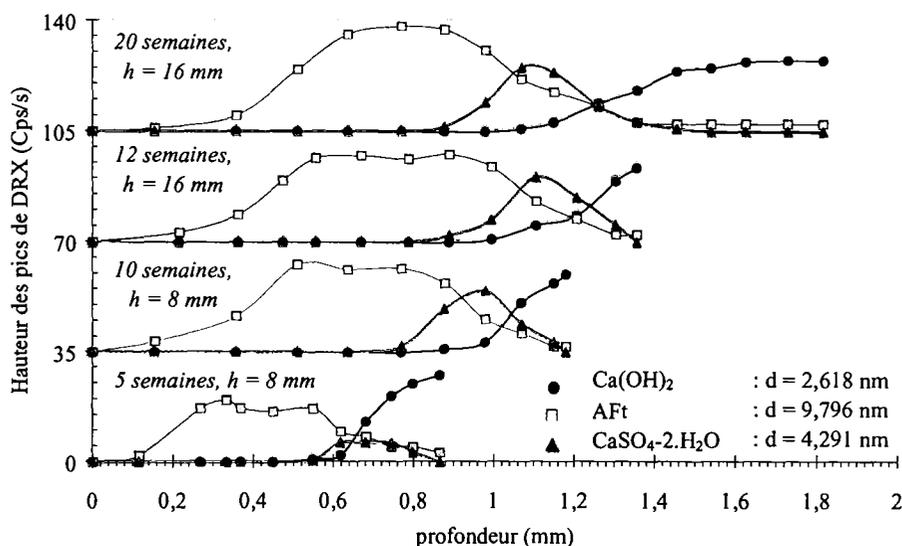


Figure III- 30 : Zonation minéralogique obtenue par DRX de la pâte de ciment (e/c = 0,4) soumise à l'ASSO.

L'analyse par DRX (Figure III- 30) permet donc de mettre en évidence les zones suivantes (depuis la surface d'attaque au contact avec la solution agressive vers le cœur sain, non décalcifié) :

- Une zone de surface où l'on ne détecte plus la présence des minéraux comme la portlandite, l'ettringite ou le gypse, qui atteint quasiment 200 μm (entre 0 et 200 μm) à l'échéance 12 semaines d'ASSO.
- Une large zone où l'intensité des pics de diffraction associée à l'ettringite est forte. Celle-ci atteint 600 μm (entre 500 et 1100 μm) d'épaisseur à 12 semaines de dégradation en milieu sulfaté, soit 40 % de la zone dégradée. Cette zone où précipite de façon importante l'ettringite est une zone où la portlandite a disparu (ou en partie disparu pour la zone la plus profonde), ce qui laisse à l'ettringite qui précipite un volume disponible suffisant à sa croissance.
- Une zone où coexistent trois phases bien distinctes : la portlandite en proportion moins importante que dans le matériau sain, l'ettringite et le gypse. Cette zone semble localisée et d'épaisseur relativement petite. Elle atteint 200 μm (entre 1100 et 1300 μm) d'épaisseur à 12 semaines de dégradation.
- Une zone de pâte de ciment contenant de la portlandite en quantité importante, au delà de 1300 μm (à partir de la surface d'attaque) pour l'échéance 12 semaine en ASSO. Dans cette partie, il n'y a plus de gypse et la quantité d'ettringite devient très faible et comparable à celle déterminée dans la pâte saine.

C. Cinétiques de dissolution – précipitation des hydrates

La caractérisation minéralogique des poudres par diffraction des rayons X, permet de mettre en évidence une cinétique de décalcification ou encore l'évolution de l'épaisseur dégradée (Figure III- 31).

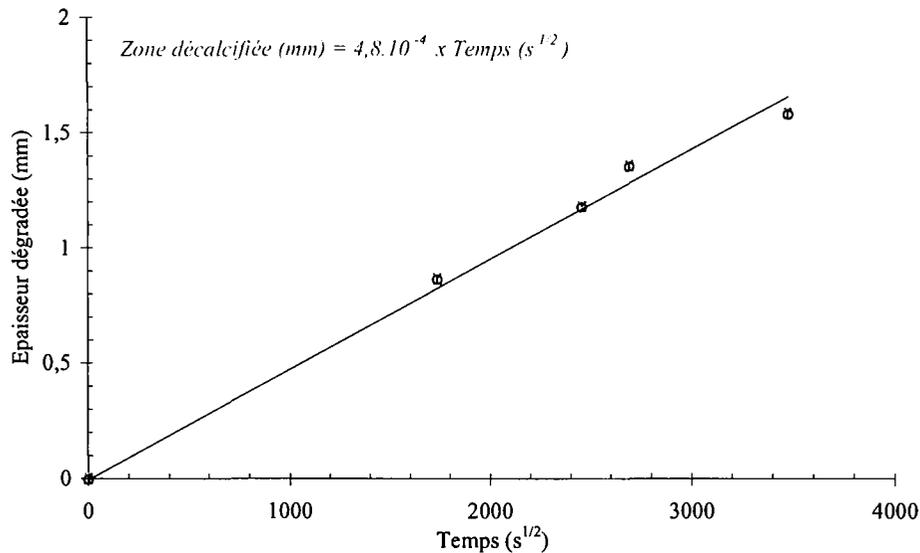


Figure III- 31 : Cinétique de décalcification d'un ASSO.

La position du front de dissolution de la portlandite évolue en racine carrée du temps, soit $4,8.10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$, ce qui confirme le fait que le phénomène soit gouverné par la diffusion. La cinétique est plus faible dans le cas de l'ASSO de 18,6 %, en comparaison avec celle déterminée précédemment pour la DEP.

A partir de la zonation minéralogique, il est également possible de déterminer les cinétiques de précipitation de l'ettringite d'une part (Figure III- 32) en s'intéressant à la largeur de la bande de précipitation de l'ettringite, soit $2,2. 10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$. Il est intéressant de souligner que cette largeur varie linéairement avec la racine carrée du temps.

Le rapport entre la cinétique de propagation du front de dissolution de la portlandite et celle de la largeur de la bande de précipitation d'ettringite est de 2,2.

Définition : La largeur de la bande de précipitation de l'ettringite est définie entre les deux profondeurs donnant un signal maximum en DRX (nombres de coups par seconde), à plus ou moins 10 %.

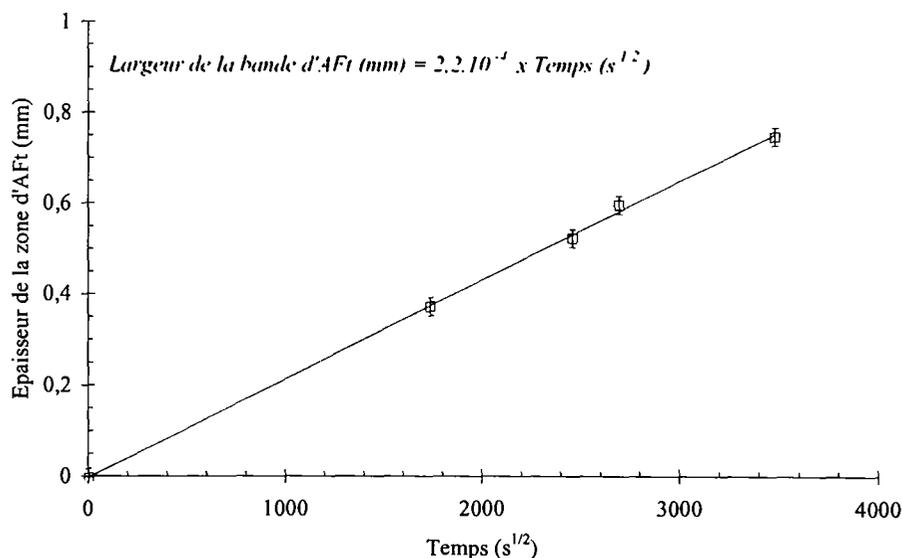


Figure III- 32 : Cinétique de propagation du front de précipitation de l'ettringite dans la zone décalcifiée, lors d'un ASSO.

La cinétique de propagation du front de précipitation du gypse dans la zone décalcifiée se déduit des profils de DRX (Figure III- 33). La position du pic de gypse évolue en racine carrée du temps, soit 4,1.10⁻⁷ m/s^{1/2}. Cette valeur est identique à celle obtenue pour la cinétique de dissolution de la portlandite.

Définition : La cinétique de propagation du front de précipitation du gypse est définie pour la profondeur correspondant au maximum du pic de gypse obtenu en DRX.

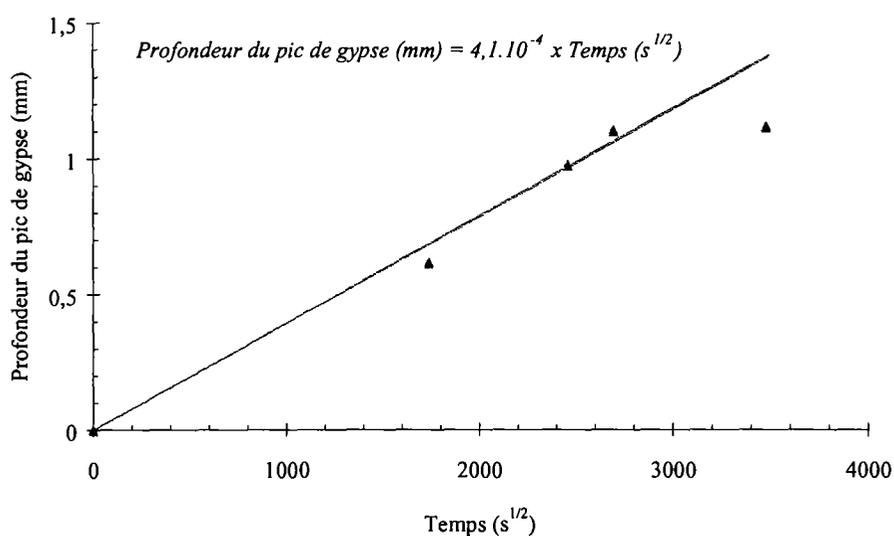


Figure III- 33 : Cinétique de propagation du front de précipitation du gypse dans la zone décalcifiée, lors de l'ASSO.

Pour finir il est possible d'évaluer comme pour la portlandite et l'ettringite la cinétique de propagation du front de précipitation du gypse (Figure III- 34) au regard des profils minéralogiques obtenus par DRX. Néanmoins, cette dernière information est un peu plus délicate à extraire des profils étant donnée l'étroitesse du pic de gypse (seulement 200 μm à 12 semaines d'ASSO) et de l'erreur commise sur la mesure ($\pm 10 \mu\text{m}$ sur les grattages). En s'affranchissant du profil de gypse à l'échéance 5 semaines (quantité très faible), la cinétique de précipitation du gypse est $9,9 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}^{1/2}$.

Pour le gypse, il semble que la quantité de produit formé au cours de l'ASSO n'est pas la même aux échéances 5 et 20 semaines.

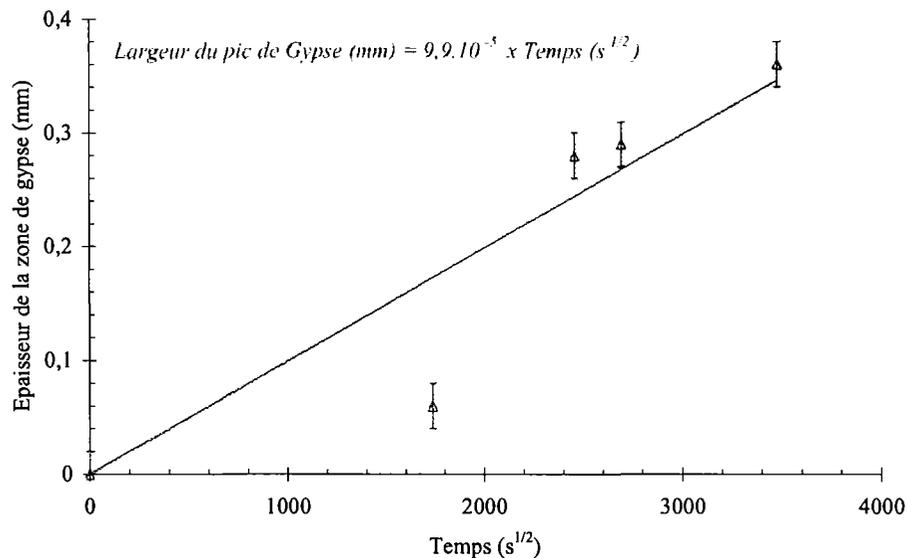


Figure III- 34 : Cinétique de précipitation de la largeur de précipitation du gypse dans la zone décalcifiée, lors d'un ASSO.

D. Echéances de fissuration

La connaissance des échéances et du faciès de fissuration des plaquettes de ciment mises en ASSO, sont des paramètres très importants à la fois pour la chimie et la mécanique. En effet la fissuration apparaît dès lors que les quantités de produits formés, n'ayant plus de place pour se développer (remplissage d'une fraction de la porosité totale) exercent une force sur le solide se traduisant par une pression interne, moteur de l'expansion et de la première fissure.

On trouve sur la figure suivante (Figure III- 35) les échéances de fissuration concernant l'ASSO de plaquettes cylindriques de diamètre 70 mm et d'épaisseurs variables. La barre d'erreur verticale (pour chaque échantillon) donnent une représentation de l'intervalle de temps qui sépare l'apparition de la fissuration et de la rupture de l'échantillon. En règle générale moins de cinq jours séparent la première fissure de la destruction de l'échantillon ce qui reflète le caractère fragile de la pâte de ciment lorsqu'elle est soumise à une contrainte de traction.

La lecture du graphique (Figure III- 35) donne une dépendance en temps de la fissuration proportionnelle à l'épaisseur de la plaquette, soit 8,4 mm/j ($7,3 \cdot 10^8$ s/m). Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où tous les phénomènes chimiques de précipitation et de dissolution semblent avoir une dépendance proportionnelle à la racine carrée du temps. Instinctivement une dépendance proportionnelle à la racine carré du temps est attendue concernant les échéances de fissuration, ce qui n'est pas le cas.

Il est alors probable que la fissuration soit le résultat de la combinaison de deux phénomènes chimiques dont les cinétiques évolueraient en racine carré du temps.

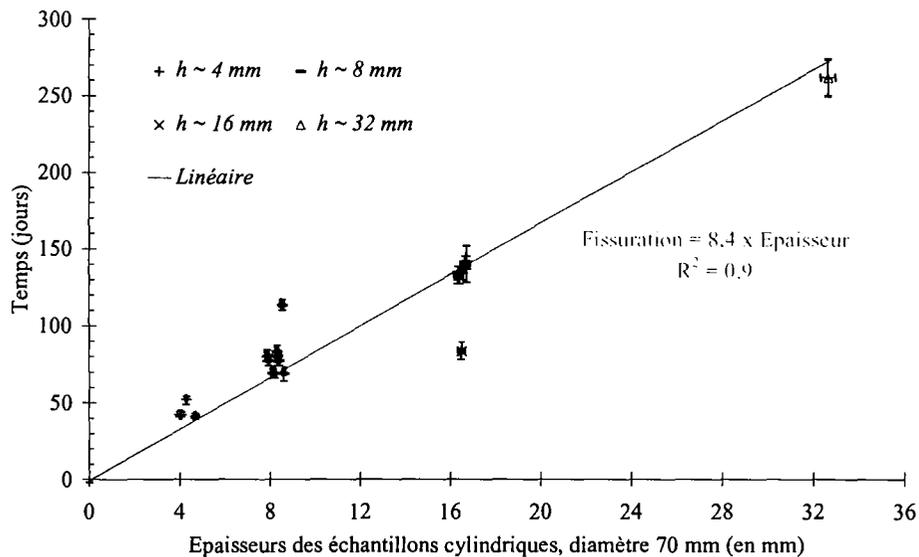


Figure III- 35 : Echéances de fissuration des plaquettes cylindriques et d'épaisseurs variables mises en ASSO.

E. Effet d'échelle

Les échéances de fissuration, sur des matériaux de géométries identiques (cylindre de diamètre donné et d'épaisseurs variables) renseignent sur l'effet d'échelle.

En effet, plus un matériau, dans lequel une fissuration se développe, est de faible épaisseur, plus la fissuration traversante va intervenir rapidement. Un matériau plus épais dans les mêmes conditions résistera donc plus longtemps à la traversée de la fissure.

Pour tenter de mieux comprendre l'effet d'échelle et interpréter les résultats expérimentaux de la figure précédente (Figure III- 35) on propose une méthode d'analyse simplifiée s'appuyant sur une géométrie de type poutre. La poutre d'épaisseur e est attaquée sur une face par une solution de sulfate de sodium de concentration 15 mmol/L. Elle est progressivement décalcifiée suivant son épaisseur selon la loi définie précédemment (Figure III- 31) :

$$ep_{deg} (mm) = 4,8 \cdot 10^{-4} \times t^{1/2} \quad \text{(III- 7)}$$

La précipitation de l'ettringite engendre une expansion de la zone partiellement ou totalement décalcifiée, expansion que l'on supposera uniforme dans cette zone. On suppose pour cet exercice que les caractéristiques mécaniques du matériau ne sont pas altérées par la décalcification. L'effort F_p par unité de largeur de la poutre au niveau de la zone de précipitation est alors donné par l'expression suivante :

$$F_p = \int_0^{ep_{deg}} p \cdot dz = \int_0^{ep_{deg}} E \cdot \varepsilon_p \cdot dz \quad (\text{III- 8})$$

p : Pression macroscopique, associée à la déformation volumique,
 E : Module d'élasticité (supposé constant),
 ε_p : Déformation macroscopique associée à l'expansion,
 z : position dans l'épaisseur.

L'effort F_p engendre des contraintes de compression dans la zone de précipitation, contraintes qui sont équilibrées par des contraintes de traction σ_t dans la zone non décalcifiée dont l'expression générale est :

$$\sigma_t = \frac{F_p}{e - ep_{deg}} \quad (\text{III- 9})$$

Dans le cas où l'expansion ε_p ne dépend pas de la position dans la couche dégradée, le calcul de l'effort F_p associée à la précipitation donne :

$$F_p = 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot E \cdot \varepsilon_p \cdot t^{1/2} \quad (\text{III- 10})$$

La contrainte de traction associée s'exprime alors en fonction du temps de la manière suivante :

$$\sigma_t = \frac{4,8 \cdot 10^{-4} \cdot E \cdot \varepsilon_p \cdot t^{1/2}}{e - 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot t^{1/2}} \quad (\text{III- 11})$$

Etant donné le taux de dégradation à la fissuration du matériau ($ep_{deg} / e < 50\%$) quelle que soit l'épaisseur des échantillons, la rupture est atteinte lorsque la contrainte de traction atteint et dépasse la résistance en traction f_t du matériau.

En réécrivant l'équation précédente (III- 11) pour les deux épaisseurs e_1 et e_2 , l'analyse des effets d'échelle peut être conduite et les échéances de fissuration t_1 et t_2 associées déterminées. Elles sont obtenues pour :

$$\sigma_{t_1} = \sigma_{t_2} = f_t \quad (\text{III- 12})$$

Soit l'égalité suivante :

$$\frac{t_1^{1/2}}{e_1 - 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot t_1^{1/2}} = \frac{t_2^{1/2}}{e_2 - 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot t_2^{1/2}} \quad \text{(III- 13)}$$

La résolution de cette égalité donne alors l'expression suivante entre les échéances de fissuration pour deux échantillons d'épaisseurs différentes, valable pour un module d'élasticité et une expansion constants.

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{e_2}{e_1} \right)^2 \quad \text{(III- 14)}$$

Ainsi la rupture de l'échantillon d'épaisseur double d'un autre devrait selon cette expression (III- 14) se produire à une échéance quatre fois plus importante.

Une modélisation du comportement mécanique des échantillons a d'ailleurs été menée en chémo-élasticité en prenant cette fois-ci en compte une forte évolution du module d'élasticité (un module pour la zone saine et un autre plus faible pour la zone décalcifiée) en fonction de la décalcification [16]. L'expansion associée à l'ettringite a été introduite au niveau du front de décalcification de la portlandite (zone tampon pour la précipitation de l'ettringite expansive). Les simulations ont montré l'importance des contraintes de traction dans la zone saine et la faiblesse des déformations mesurables avant fissuration.

Cette étude conclut à l'existence d'une phase de pseudo-latence dans les mesures d'expansion, associée au comportement chémo-élastique de la pâte de ciment. Elle a également mis en évidence qu'un phénomène cinétique (cinétique de précipitation du gypse), indépendant des phénomènes diffusifs, permettrait de retrouver les échéances de fissuration expérimentales [16].

F. Faciès de fissuration

L'observation du développement de la fissuration (amorçage et évolution jusqu'à la rupture et à la ruine) sur les plaquettes, de même diamètre (70 mm) mais d'épaisseurs différentes (pour l'épaisseur 4 mm, Figure III- 36, pour l'épaisseur 8 mm, Figure III- 37, pour l'épaisseur 16 mm, Figure III- 38), soumises à l'ASSO met en évidence la chronologie suivante :

- Apparition d'une fissure traversante majeure (scindant la plaquette en deux morceaux),
- Une ou plusieurs autre(s) fissure(s) traversante(s) est(sont) visible(s) (surtout pour la plaquette de 8 mm d'épaisseur et celle de 16 mm),
- Un faïençage de surface apparaît. Ce dernier est très important pour la plaquette de plus petite épaisseur (4 mm) alors qu'il est moins marqué pour les deux autres épaisseurs de plaquettes (8 mm et 16 mm).



Figure III- 36 : Faciès de fissuration d'une plaquette de 4 mm d'épaisseur ayant subi l'ASSO (vue de la surface d'attaque).

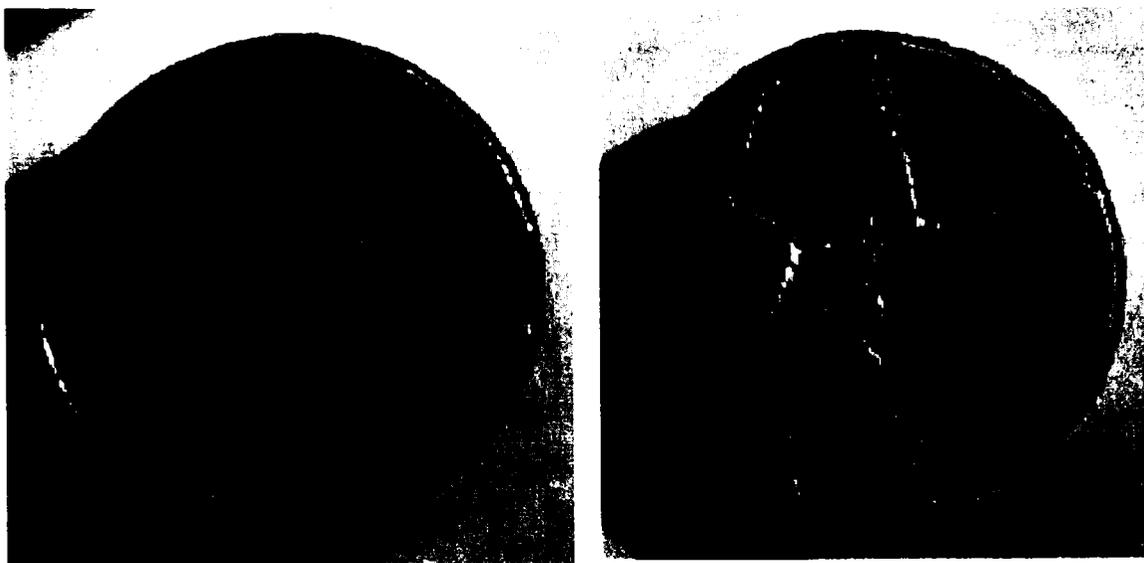


Figure III- 37 : Faciès de fissuration d'une plaquette de 8 mm d'épaisseur ayant subi l'ASSO (vue de la surface d'attaque).

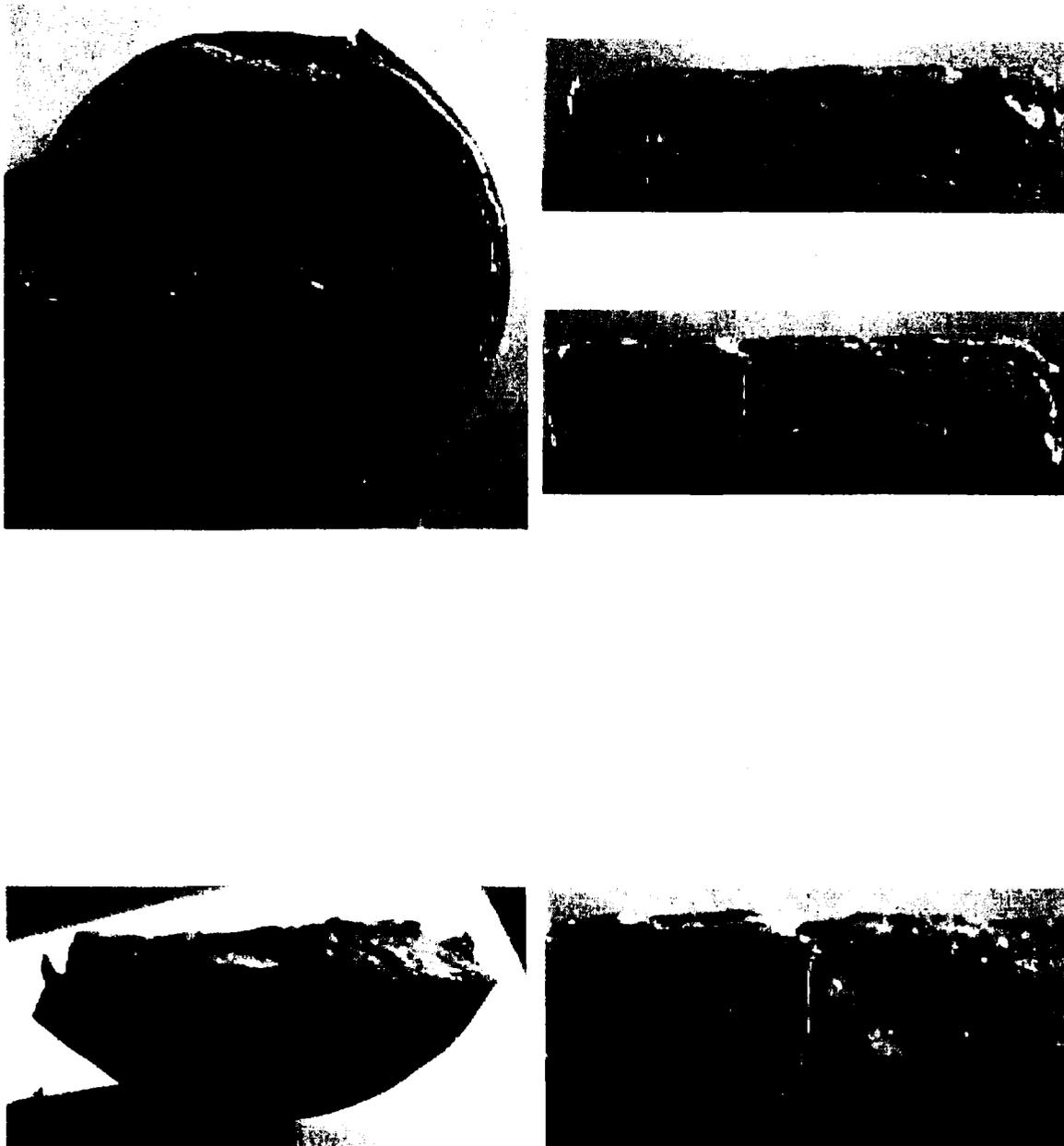


Figure III- 38 : Faciès de fissuration d'une plaquette de 16 mm d'épaisseur ayant subi l'ASSO (vue de la surface d'attaque et vue en coupe).

G. Morphologie : Examen au MEB d'une fracture fraîche

L'examen au microscope électronique à balayage (MEB), d'une fracture fraîche de la zone dégradée d'un échantillon de pâte de ciment mis en milieu sulfaté 10 semaines montre les points essentiels suivants (Figure III- 39).

La tranche dégradée est plus ou moins délimitée par une fissure majeure, les zones proches de la surface, jusqu'à 300 μm environ, présentent une microstructure fortement microporeuse. A ce niveau, la matrice est caractérisée par une lixiviation très marquée. Elle est constituée essentiellement de silicates de calcium hydratés ($C - S - H$) granuleux (Figure III- 40).

Entre 350 et 550 μm environ de la surface (Figure III- 41), le signal du soufre est très faible voire absent. La microstructure est relativement moins microporeuse que la première tranche.

Entre 550 et 750 μm environ de la surface (Figure III- 42), la matrice est constituée de $C - S - H$ accompagnés d'ettringite massive (ou en amas). La microstructure est relativement plus compacte que dans les deux premières zones.

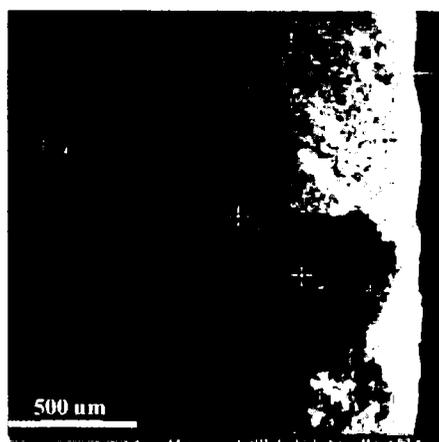
Entre 750 et 1000 μm environ, la matrice est constituée de $C - S - H$ accompagnés d'ettringite massive. Les $C - S - H$ renferment souvent du soufre diffus. La microstructure est similaire à celle de la tranche 550 à 750 μm ,

Entre 1 et 1,2 mm (Figure III- 43), la microstructure est relativement compacte. La matrice est constituée de $C - S - H$ accompagnés de sulfates de calcium, de cristaux d'ettringite aciculaire et de quelques cristaux de portlandite.

Au delà de 1,2 mm (Figure III- 44), la microstructure est compacte. La matrice est constituée de $C - S - H$ accompagnés de cristaux de portlandite et de quelques cristaux d'ettringite aciculaire.

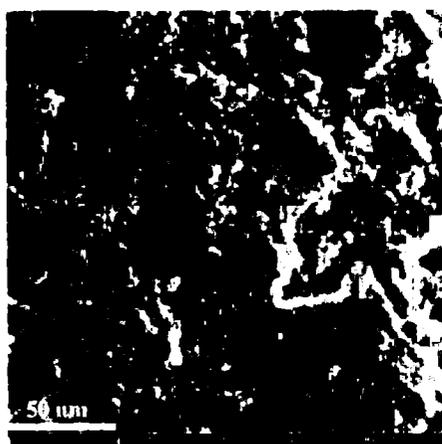
Finalement la présence d' AFt dans la zone décalcifiée est largement confirmée par l'observation par MEB. Deux sortes d'ettringite sont présentes : l'une bien cristallisée, organisée en fins cristaux (jusqu'à la profondeur 750 μm), et l'autre massive (entre 750 et 1000 μm) accompagnée d'une présence de soufre dans la structure des $C - S - H$.

Il est alors probable que l'ettringite précipite au cœur même des $C - S - H$ et que des sulfates de la solution d'attaque (dans laquelle a été plongée l'échantillon) aient été piégés dans la structure des $C - S - H$.



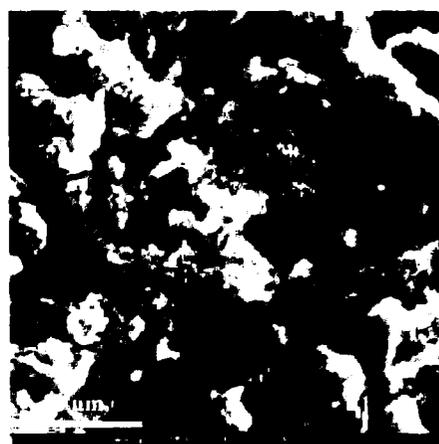
- 1 = surface ;
- 2 = zone dégradée ;
- 3 = fissure ;
- 4 = zone saine

Figure III- 39 : MEB, Aspect général de la pâte de ciment dans la zone dégradée.



(a)

- 1 = C-S-H ;
- 2 = pore



(b)

- 1 = C-S-H

Figure III- 40 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la matrice dans la tranche 100 à 300 μm.

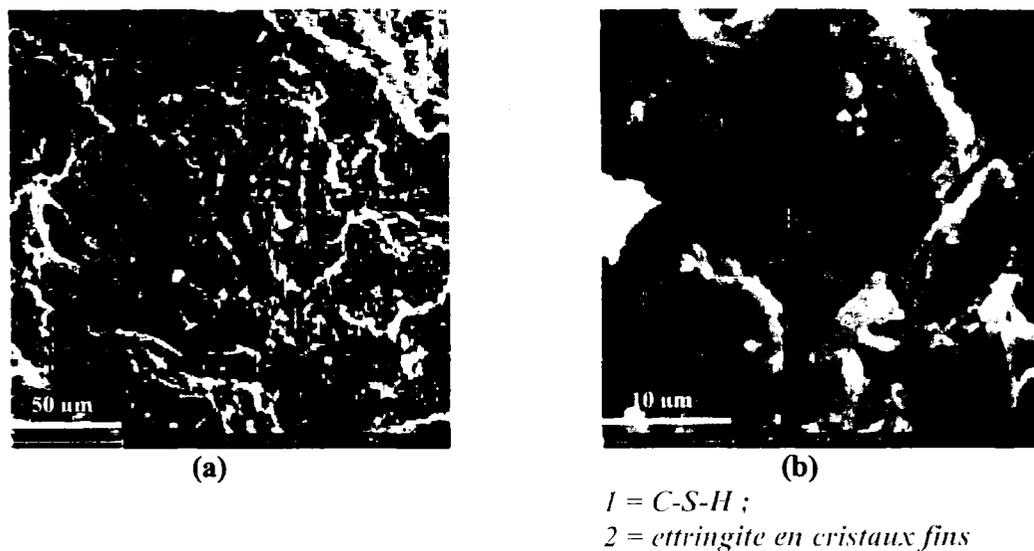


Figure III- 41 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la matrice dans la tranche 350 à 550 μm.

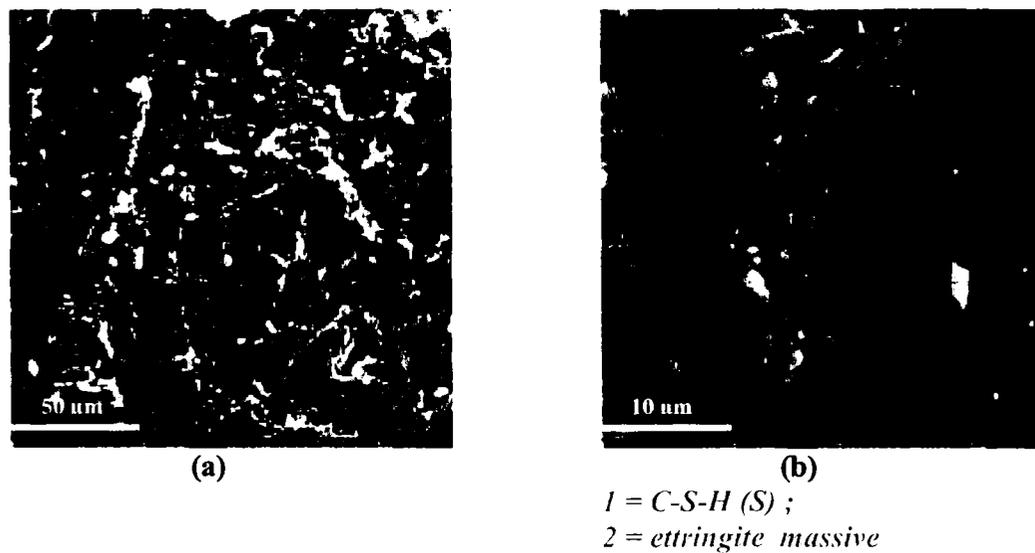


Figure III- 42 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la matrice dans la tranche 550 à 750 μm.

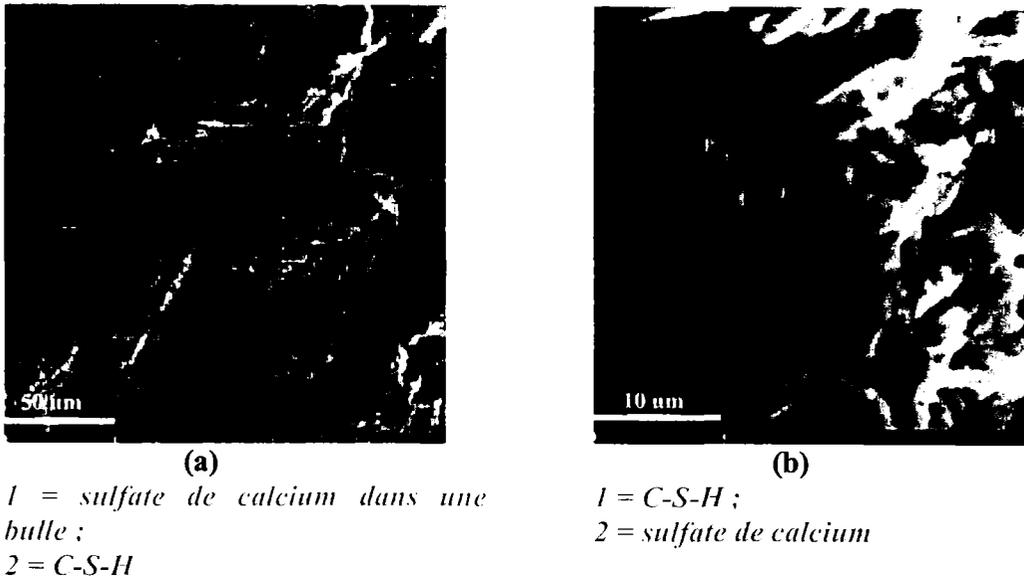


Figure III- 43 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la matrice dans la tranche 1 à 1,2 mm.

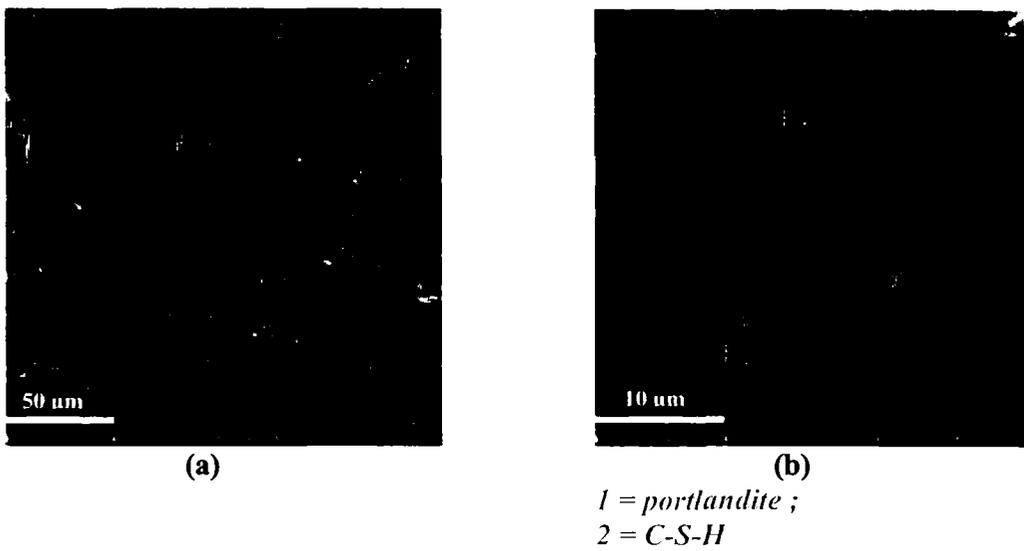


Figure III- 44 : MEB, Détail (a) et (b) de la matrice dans la tranche à 1,3 mm.

H. Analyse quantitative élémentaire par spectrométrie X à dispersion

1. Etude préliminaire au MEB et à la micro-sonde

Afin de compléter l'analyse du solide obtenue par DRX, la MEB et la sonde EDS sont utilisées. L'échantillon observé est une lamelle (diamètre 70 mm, épaisseur 8 mm) de pâte de ciment dégradée 10 semaines en milieu sulfaté.

Globalement, le matériau (zone dégradée et zone saine) est fissuré. Il est possible que le traitement subi soit en partie à l'origine de ces fissures, mais cette hypothèse ne semble pas suffire à expliquer notamment le réseau concentré de petites fissures dans la partie centrale (zone non décalcifiée). En effet, avant l'observation de l'échantillon au MEB, celui-ci a été, en premier lieu, lyophilisé, puis mis sous cloche pour un vide secondaire avant d'être découpé, imprégné en résine, puis poli (*cf. Annexes*).

Néanmoins, une fissure de grande ouverture, de près de 50 μm , parallèle au front d'attaque s'observe à la limite des zones 2 et 3 (Figure III- 45-a) et tout un réseau de fissures est formé dans le cœur sain (non décalcifié). Ces observations sont capitales en matière de durabilité. En effet, l'observation d'une grande fissure parallèle au front d'attaque indique que la pâte de ciment soumise à l'ASSO, non seulement se décalcifie comme en DEP, mais se « desquame » ce qui signifie que la cinétique de dégradation au moment précis où la couche externe se détache ne varie plus linéairement avec la racine carrée du temps. D'autre part le réseau de fissures amorcées dans la partie non encore décalcifiée, génère un chemin préférentiel pour la diffusion des sulfates vers l'intérieur de la pâte. Le phénomène accompagnant l'ASSO n'est plus gouverné strictement par un phénomène diffusif, comme en DEP.

Pour mettre en évidence cette hypothèse, cela nécessiterait l'emploi d'échantillon plus épais et des temps d'expérience plus longs.

On peut toutefois discerner trois zones :

- **La première zone** est très poreuse et très décalcifiée. Pas ou peu de fissures s'observent dans cette zone (1 de la Figure III- 45-a).

Les analyses ponctuelles à la micro-sonde (EDS), permettent de caractériser cette zone par différents rapports que l'on exprimera en fonction du silicium :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{Ca}{Si} = 0,63 \\ \frac{Al}{Si} = 0,21 \\ \frac{Fe}{Si} = 0,11 \\ \frac{S}{Si} = 0,05 \end{array} \right. \quad \text{(III- 15)}$$

Ces rapports mettent en évidence la disparition de la quasi totalité du calcium de cette zone, d'où une dissolution des hydrates de la pâte.

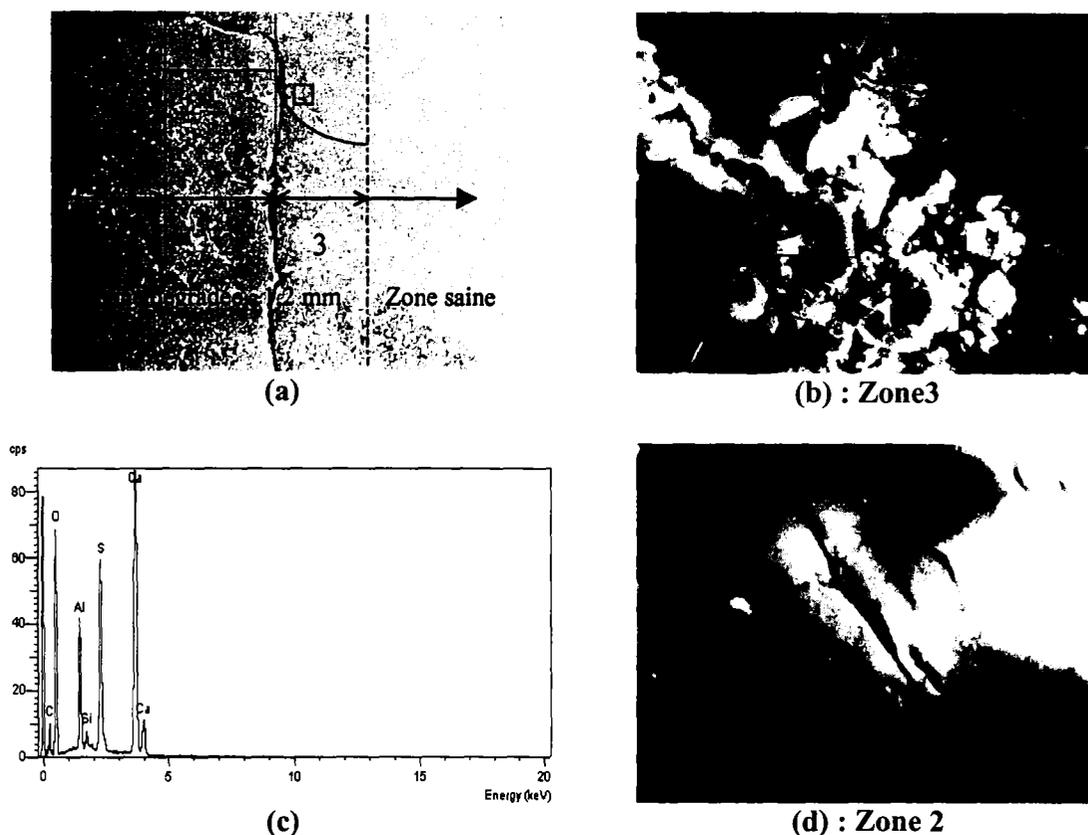


Figure III- 45 :Images MEB Electrons Rétro Diffusés sur surface polie, échantillon dégradé 10 semaines par une solution de Na_2SO_4 à $15 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

(a) : Vue d'ensemble de la zonation ; (b) (d) : Identification de l'ettringite (AFt) et du gypse ; (c) : Analyse à la micro sonde EDS de la zone ettringitique.

- La deuxième zone (2 de la Figure III- 45-a) présente une microstructure plus compacte que la première et de l'ettringite y est détectée. Pour être certain qu'il s'agit bien d'ettringite un pointé d'analyse est réalisé à cet endroit à l'aide de la micro-sonde EDS. Le spectre obtenu est présenté Figure III- 45-c. Quelques fissures s'observent, surtout à l'intérieur des nodules d'ettringite (Figure III- 45-d). Ces nodules restent de petite taille, $21 \mu\text{m}^2$ de surface (3 par 7).

L'ettringite est caractérisée par la valeur des rapports entre les trois principaux éléments présents, calcium, aluminium et soufre suivant :

$$\begin{cases} \frac{Ca}{Al} = 3 \\ \frac{S}{Al} = 1,5 \quad \text{pour AFt} \\ \frac{Ca}{S} = 2 \end{cases} \quad \text{(III- 16)}$$

L'analyse donne les rapports suivants pour plusieurs pointés de ce type :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{Ca}{Al} = 2,18 \\ \frac{S}{Al} = 1,32 \\ \frac{Ca}{S} = 1,66 \end{array} \right. \quad \text{par analyse} \quad \text{(III- 17)}$$

Ce type de faciès est très caractéristique de l'ettringite (Figure III- 45-b et Figure III- 45-d), déjà observé par Li [17]. L'ettringite s'organise en petits nodules, en forme de « cocons », renfermant plusieurs longues et fines fissures non assimilables à des pores qui présentent un faciès plus rond. De plus, une fissure est fréquemment observée tout autour (Figure III- 45-b) de ces « cocons » d'ettringite.

Cette zone étant relativement poreuse et décalcifiée, l'impact de la cristallisation de l'ettringite ne contraint la matrice cimentaire que très localement et ceci n'a a priori pas d'influence sur le comportement mécanique de cette zone, déjà très médiocre.

- **La troisième zone** (3 de la Figure III- 45-a) se caractérise par un réseau de fissures plus important. De l'ettringite s'observe en grande quantité au travers de nodules plus étendus que dans la zone précédente et à partir desquels des fissures prennent naissance. La taille des nodules peut atteindre 6,7 µm par 10,8 µm soit plus de 70 µm² (Figure III- 45-b).

L'amas de cristaux observé à côté de l'ettringite (Figure III- 45-b) a été associé à du sulfate de calcium (gypse).

2. Analyses complémentaires à la micro-sonde

Les analyses élémentaires quantitatives ont été réalisées par spectrométrie X à dispersion d'énergie associée au microscope électronique à balayage.

Identification des couches	Épaisseurs des couches (mm)	Identification des lignes d'analyses	Distance depuis la surface dégradée (µm)
G1	0,048	LG1	20 à 60
G2	0,147	LG2	120
G3	0,11	LG3	250
G4	0,082	LG4	350
G5	0,115	LG5	450
G6	0,118	LG6	560
G7	0,101	LG7	670
G8	0,106	LG8	770
G9	0,111	LG9	880
G10	0,101	LG10	990
G11	0,097	LG11	1090
G12	0,052	LG12	1160
G12'	-	LG12'	1350
G12 + 0,5 mm	-	LG13	1870

Tableau III- 9 : Désignation des couches et de leurs épaisseurs et désignation des lignes d'analyses correspondantes et de leurs distances par rapport à la surface dégradée.

Elles ont été effectuées sans témoin, selon des lignes (LG1 à LG13) parallèles à la surface exposée au milieu sulfatique. Chaque ligne comprend 30 points d'analyses, chaque point étant distant du suivant de 55 µm environ. Les distances entre chacune des lignes et la surface dégradée sont données dans le Tableau III- 9. Elles correspondent à la mi-distance des tranches déterminées par grattage (effectué pour la DRX).

3. Photographies MEB et localisation des lignes analysées par EDS

La ligne d'analyse (LG) de chaque couche est illustrée par une photo réalisée en électrons rétro-diffusés. Cette dernière est accompagnée d'une photo illustrant le détail de la matrice dans cette zone. L'ensemble de ces photos correspondent aux figures suivantes (Figure III- 46 à Figure III- 59).

Les résultats d'analyse de la teneur en élément et en oxyde de chaque ligne, exprimés en pourcentage massique permettent de construire les diagrammes triangulaires Ca-Al-S, illustrés par la Figure III- 60 du paragraphe suivant (§ IV-2-4).

L'analyse des photographies de MEB révèle un réseau de fissures caractéristique de l'ASSO d'une pâte de ciment (Figure III- 46-a).

Une fissure principale se propage, parallèlement à la surface d'attaque, à la jonction entre la zone décalcifiée et une zone non encore décalcifiée (plus proche du cœur chimiquement sain). L'ouverture de fissure atteint 20 à 30 µm (⊙). La fissure principale est entourée de plusieurs

fissures secondaires, de 600 μm de long, toujours orientées parallèlement au front d'attaque et de moins grande ouverture, 10 μm environ (②).

Plusieurs fissures apparaissent dans le cœur chimiquement sain et sont orientées perpendiculairement à la surface d'attaque. Elles sont de faible ouverture, 6 à 8 μm et semblent se propager depuis la fissure principale (parallèle au front d'attaque) vers le cœur sain (③).

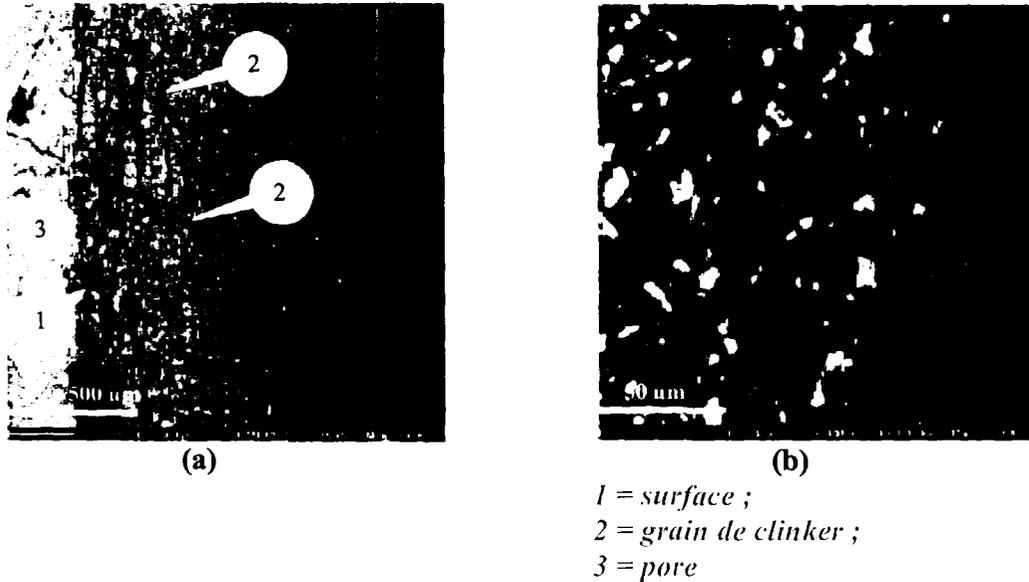


Figure III- 46 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG1-(20 à 60 μm).

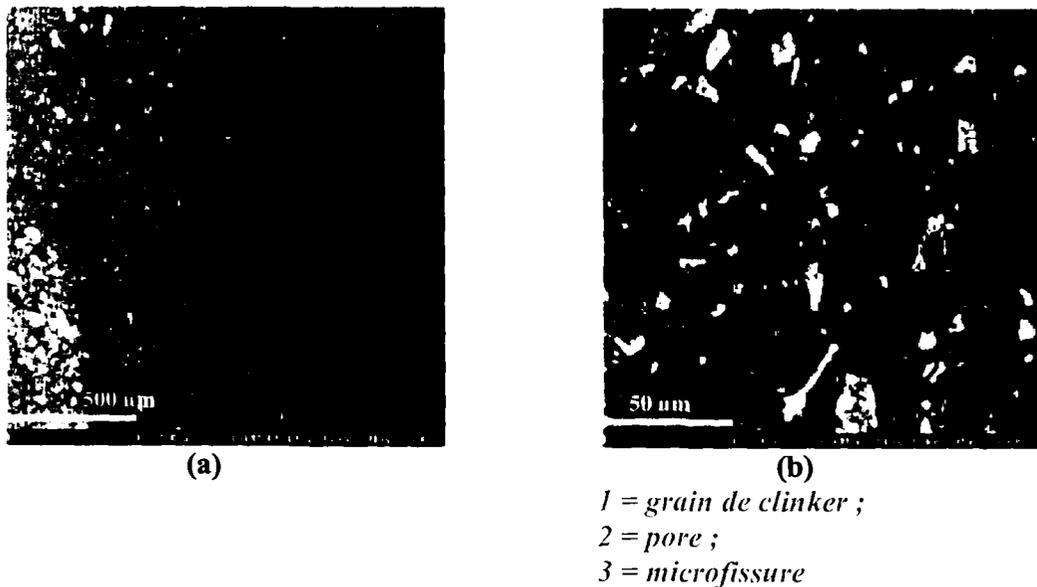


Figure III- 47 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG2 (120 μm).

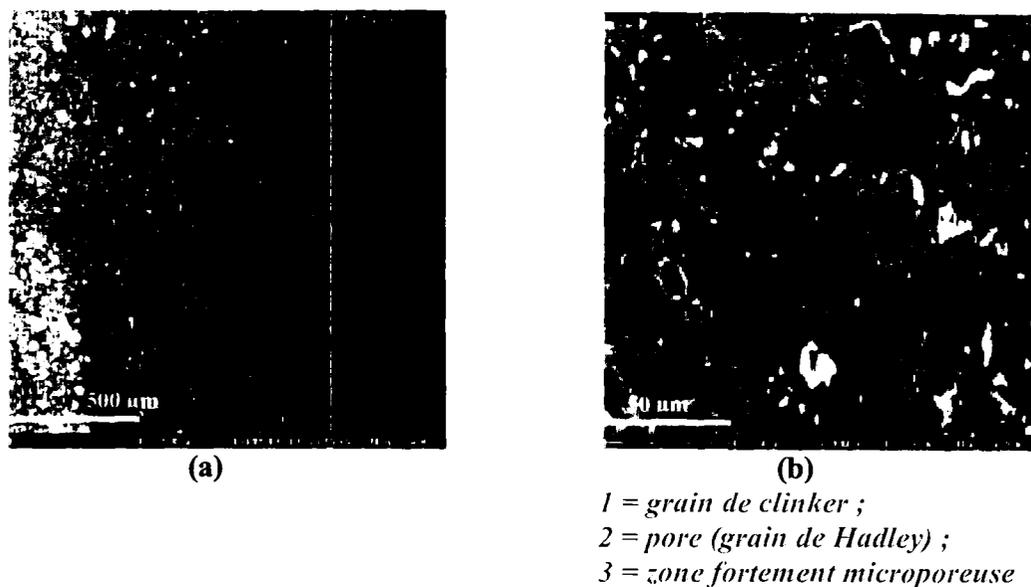


Figure III- 48 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG3-(250 µm).

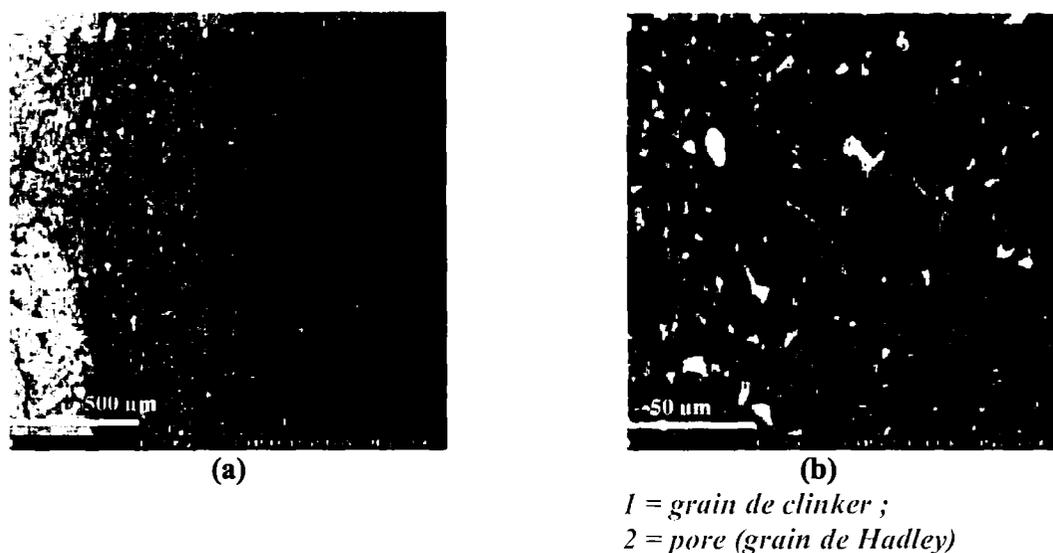


Figure III- 49 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG4-(350 µm).

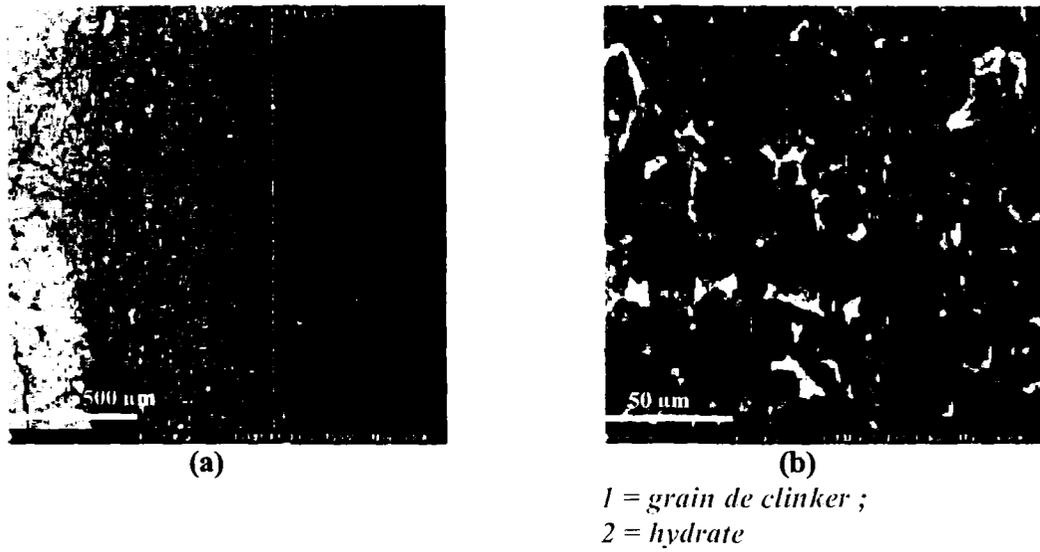


Figure III- 50 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG5-(450 µm).

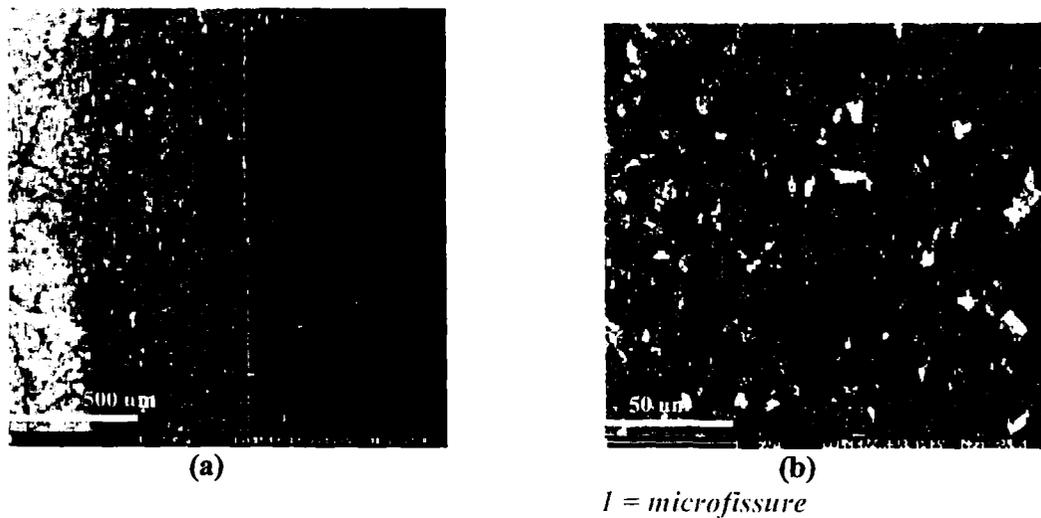


Figure III- 51 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-G6-(560 µm).

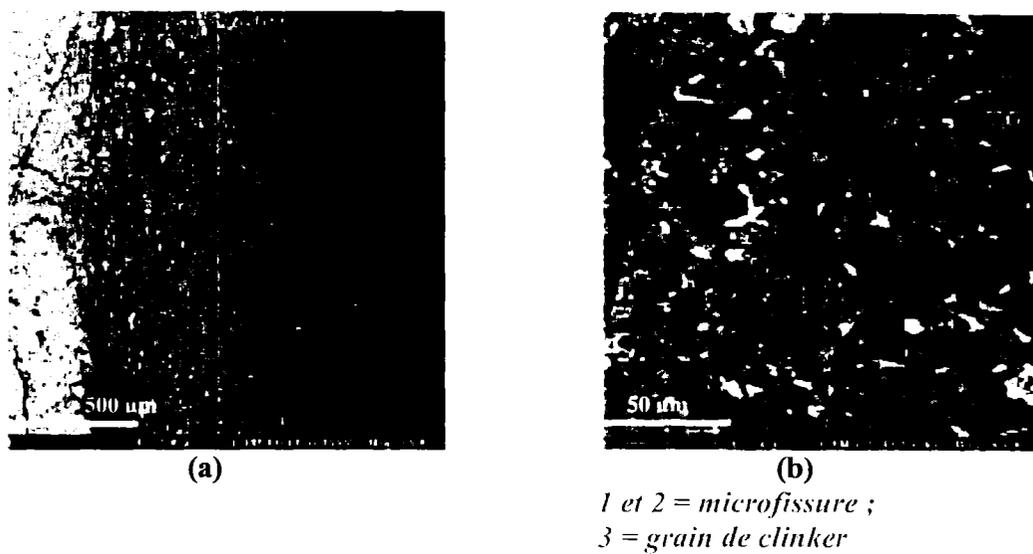


Figure III- 52 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG7-(670 µm).

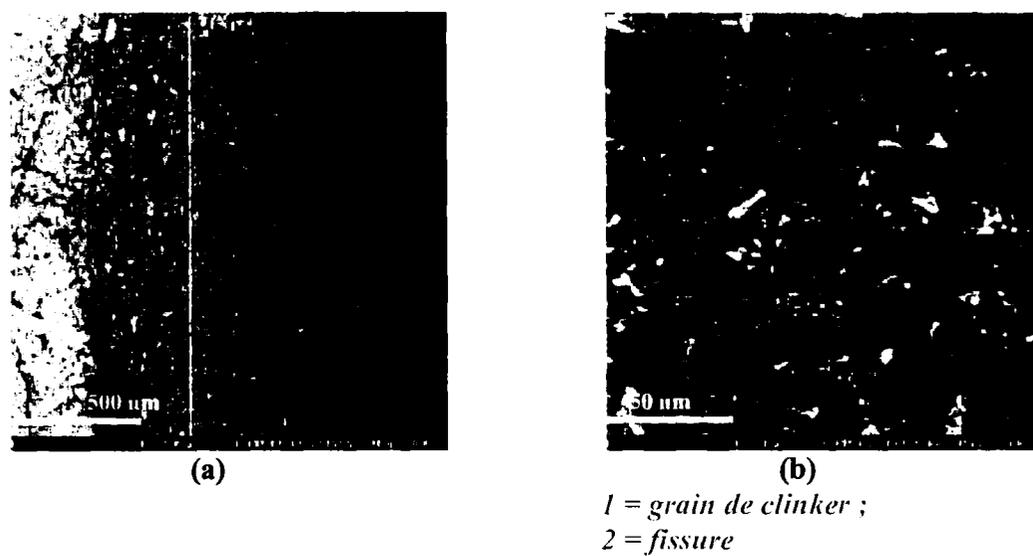


Figure III- 53 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG8-(770 µm).

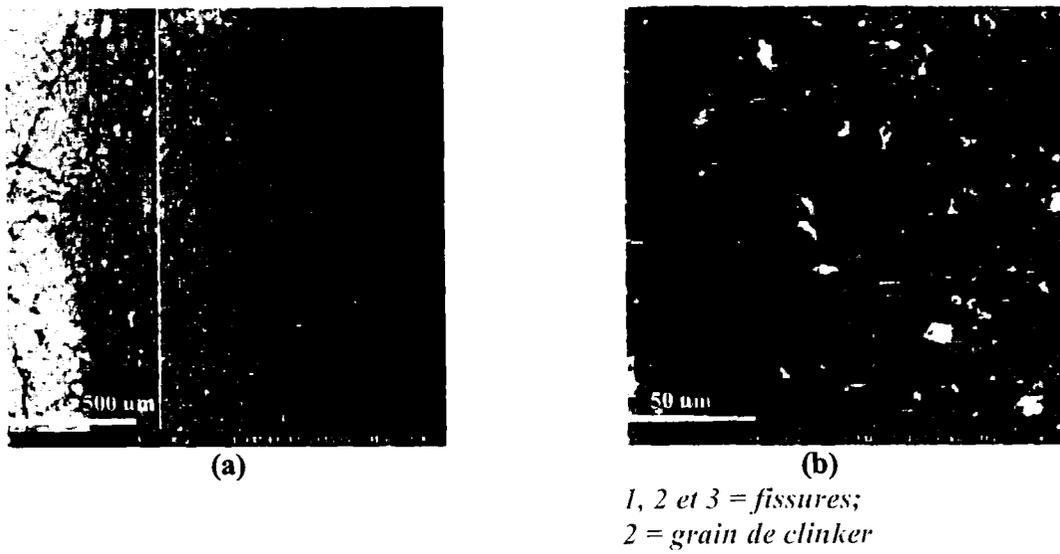


Figure III- 54 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG9-(880 μm).

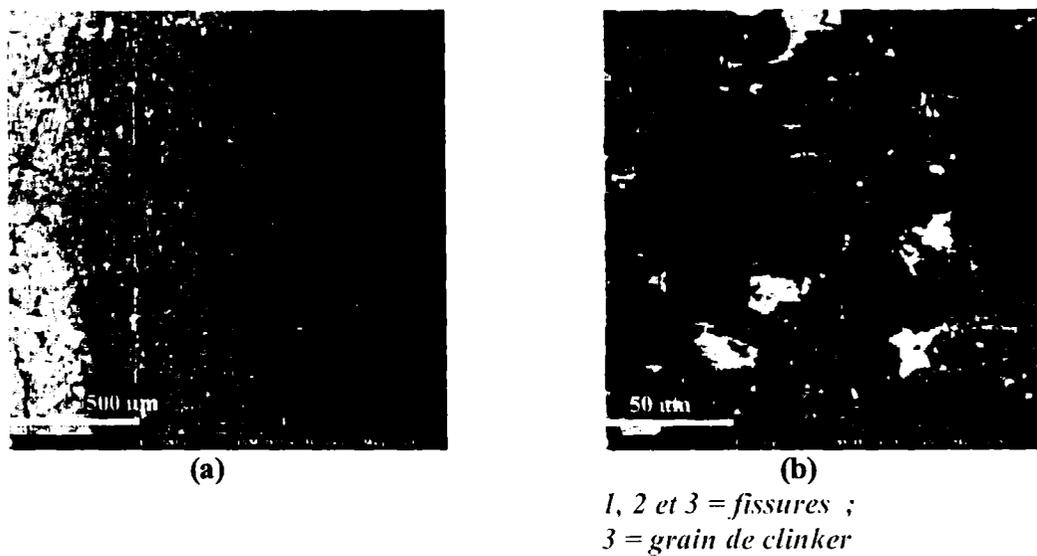


Figure III- 55 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG10-(990 μm).

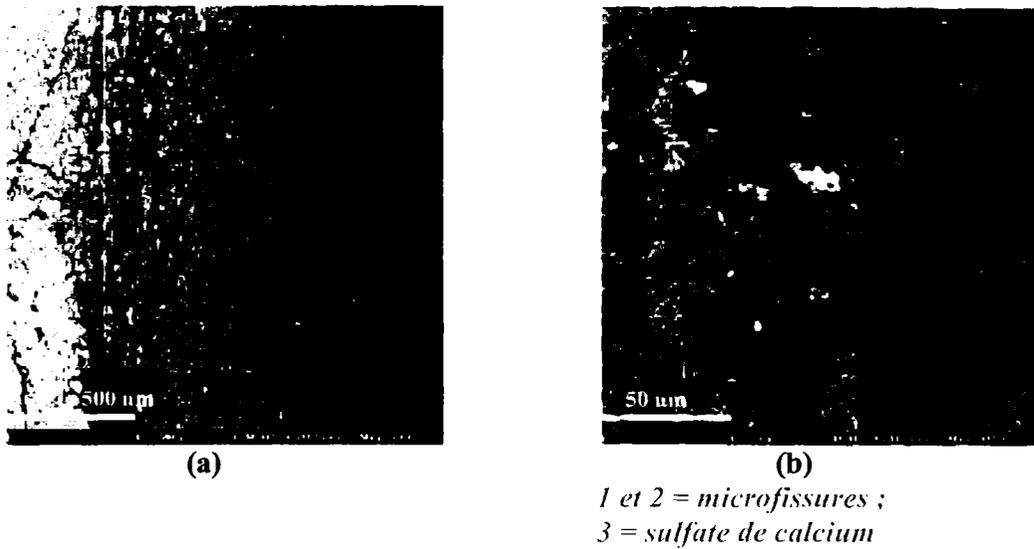


Figure III- 56 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG11(1090 µm).

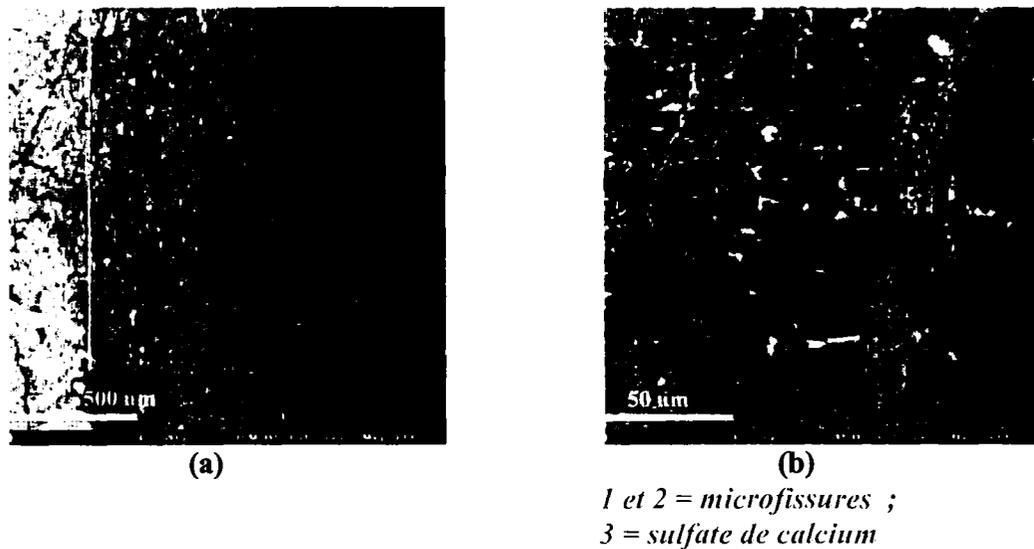


Figure III- 57 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG12-(1160 µm).

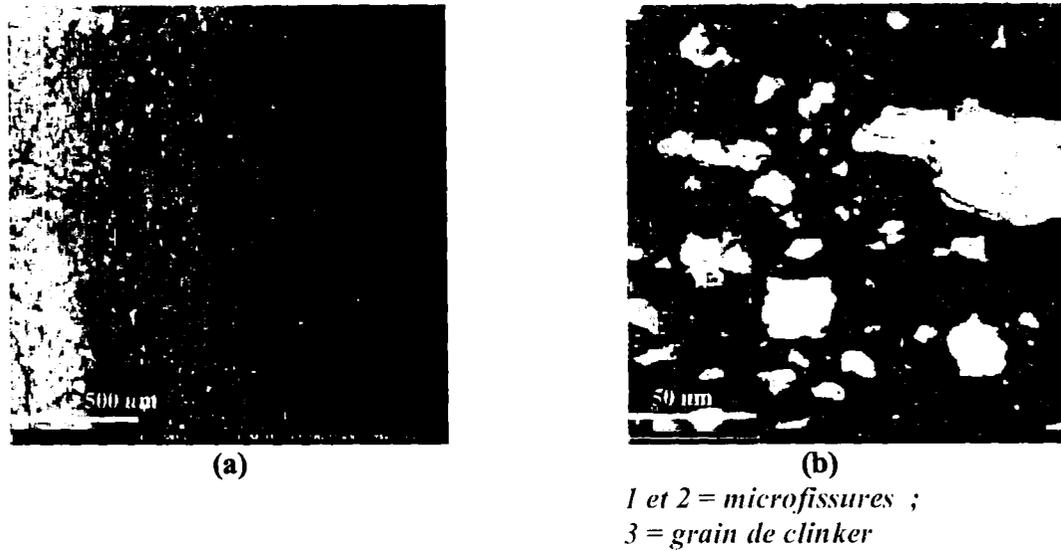


Figure III- 58 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone « saine », échantillon 4923.4-LG12'-(1350 µm)².

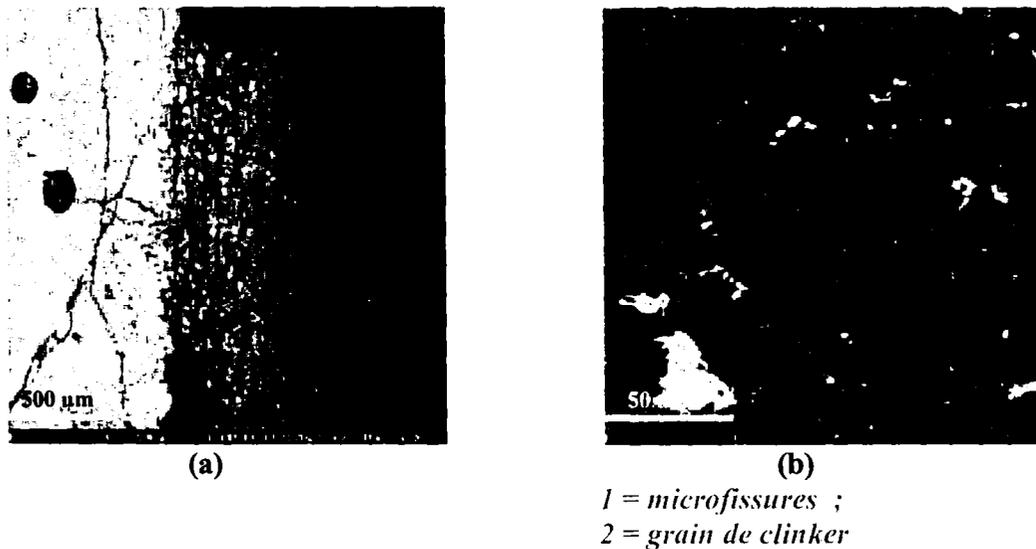


Figure III- 59 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone saine, échantillon 4923.4-LG13-(1870 µm) (LG12 + 0,5 mm).

4. Interprétation des pointés d'analyses sous forme de diagrammes triangulaires

Les analyses EDS donnent des pourcentages d'oxydes (CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3) pour tous pointés d'analyses.

L'exploitation est réalisée sous forme de diagrammes triangulaires Ca-Al-S (Figure III- 60), ce qui permet une visualisation spatiale de la répartition des hydrates et minéraux comportant du calcium, des sulfates (à travers SO_3) et de l'alumine dans la pâte de ciment dégradée.

- Ces analyses ont pu mettre en évidence dans le cœur sain de la pâte de ciment durcie la présence d' *AFm* d' *AFt* et de portlandite (profondeur 1870 μm).
- En se rapprochant de la surface externe de l'échantillon ($1090 \mu\text{m} \leq \text{profondeur} < 1870 \mu\text{m}$), on traverse une zone comprenant du gypse et de l'ettringite avec une teneur en calcium plus faible que celle du matériau sain, sous entendu une décalcification des autres hydrates de la matrice cimentaire ($C - S - H$).
- Puis, on traverse une zone contenant quasiment que de l'ettringite ($550 \mu\text{m} \leq \text{profondeur} \leq 990 \mu\text{m}$).

Dans notre cas cela paraît néanmoins surprenant dans la mesure où cette zone semble très poreuse, à moins que l'ettringite dans cette zone soit le vestige d'une ettringite précipitée auparavant (en temps) dans un espace poreux plus restreint (même zone mais en présence de gypse et encore de portlandite).

- Enfin, la couche superficielle est atteinte ($120 \mu\text{m} \leq \text{profondeur} \leq 450 \mu\text{m}$), ne contenant plus de phases intégrant du sulfate (faible pourcentage de S) et du calcium. En effet, cette zone, la plus externe et la plus poreuse renvoie un signal faible en calcium mettant en évidence la décalcification des constituants de la matrice cimentaire, notamment des $C - S - H$.

L'interprétation de ces résultats confirme la zonation minéralogique déterminée par DRX (Figure III- 30). Elle met notamment en évidence une zone étroite où gypse et ettringite coexistent (70 μm), une large bande ettringitique, d'environ 500 μm et une zone décalcifiée de l'ordre de 450 μm .

L'association minéralogique de la pâte saine (*AFm*, *AFt*, *CH*, $C - S - H$) est également mieux déterminée par cette technique.

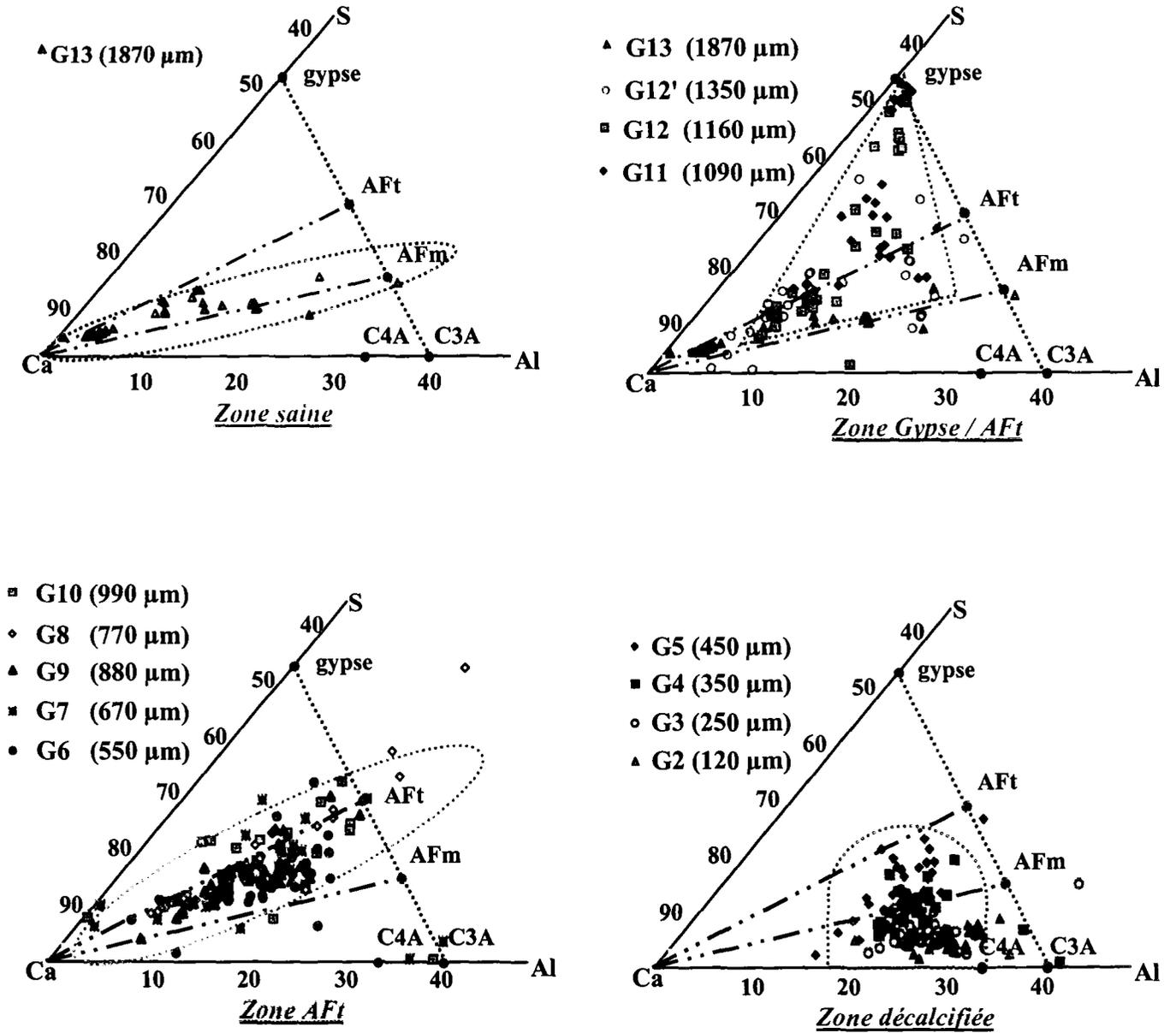


Figure III- 60 : Pointés d'analyse EDS : caractérisation de la pâte saine, et de pâte dégradée après 10 semaines d'ASSO.

1. Superposition des profils de DRX et d'une photographie de MEB

L'emploi conjointement de la MEB, de la micro-sonde EDS et de la DRX apporte une information capitale concernant l'état de fissuration, sa localisation et les phases minérales concernées. La superposition des profils minéralogiques issus de l'analyses en DRX et une photographie de MEB (Figure III- 61) montre plusieurs zones :

- Une zone en surface très poreuse, la plus proche de la solution d'attaque (en ①). Elle correspond à la zone la plus décalcifiée du matériau dégradée chimiquement.
- Une zone centrale moins poreuse correspondant à la zone de précipitation de l'ettringite (en ②).
- Une zone présentant une fissuration parallèle au front d'attaque situé au niveau du pic de gypse (en ③), mais où co-existent aussi ettringite et portlandite. Dans cette zone, l'ettringite, même si elle est peu détectée par DRX, est tout à fait présente et peut, en raison de la présence de portlandite, être expansive. Elle favorise ainsi la fissuration dans cette zone (cf. ettringite massive de la photo MEB de la Figure III- 42).
- Enfin le cœur sain chimiquement est le siège de fissures perpendiculaires au front d'attaque (en ④).

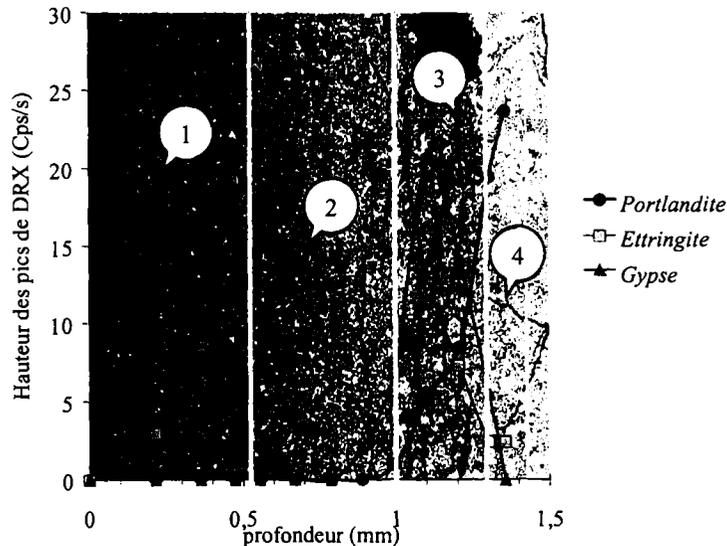


Figure III- 61 : Superposition zonation minéralogique et photographie MEB, ASSO à l'échéance 12 semaines.

3. Comparaisons DEP et ASSO et discussion

A. Zonation minéralogique par DRX et cinétiques

Il est possible de comparer pour l'échéance de 12 semaines de dégradation chimique, en DEP et en ASSO, les profils minéralogiques obtenus par DRX (Figure III- 62).

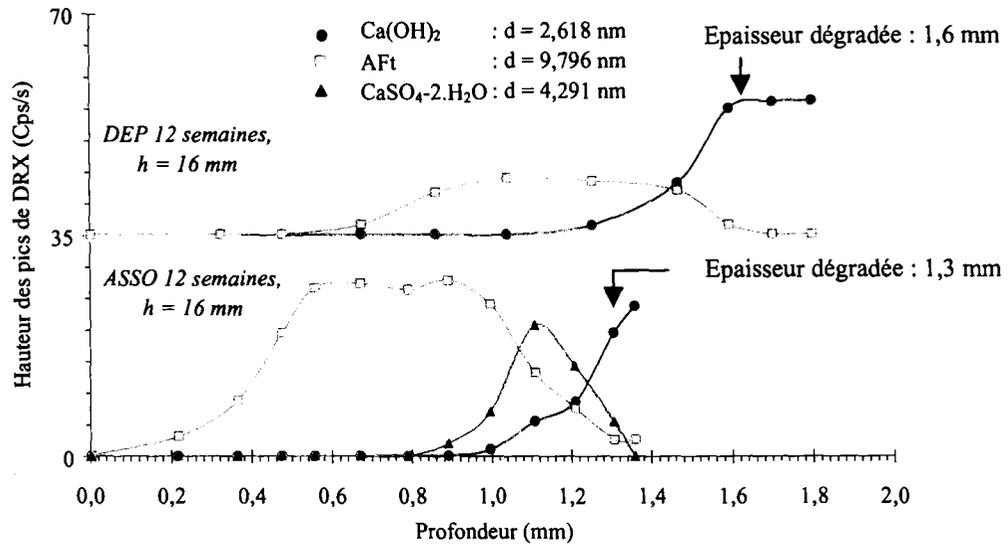


Figure III- 62 : Comparaison de la zonation minéralogique obtenue par DRX de la pâte de ciment (e/c = 0,4) soumise à la DEP et à l'ASSO, pour l'échéance 12 semaines.

Les profils de DRX montrent :

- Un front de dissolution de la portlandite plus profond pour l'échantillon soumis à la DEP (à 12 semaines d'exposition l'épaisseur décalcifiée en DEP est de 1,6 mm et de 1,3 mm en ASSO), soit une cinétique de décalcification plus lente en ASSO.
- Un front de dissolution de la portlandite plus étendu pour l'échantillon soumis à l'ASSO,
- Une large bande ettringitique dans la zone décalcifiée, de l'ordre de 600 μm dans les deux cas (DEP et ASSO). Le signal détecté concernant l'ettringite est 2,5 fois plus intense sur les poudres de la plaquette ayant subi l'ASSO par rapport à celle ayant subi la DEP,
- Un étroit pic de gypse, situé aux pieds des fronts de dissolution de la portlandite et de précipitation de l'ettringite. Il n'est détecté que pour l'échantillon ayant subi l'ASSO.

B. Bilan volumique

A partir des résultats sur les quantités lixiviées en calcium et celles consommées en sulfate (cf. §. III) d'une part et de la zonation minéralogique d'autre part, un calcul simple permet d'estimer les volumes de précipités et les volumes disponibles (porosité). Ainsi la consommation du sulfate peut être déterminée et la porosité estimée zone par zone.

Pour plus de clarté le raisonnement est effectué sur 1 L de pâte de ciment confectionnée à partir d'un rapport massique $e/c = 0,4$ soit :

1. Données de base:

$$m_{\text{ciment}} = \frac{1}{\frac{e}{c} + \frac{1}{\rho_{\text{ciment.anhydre}}}} \quad (\text{III- 18})$$

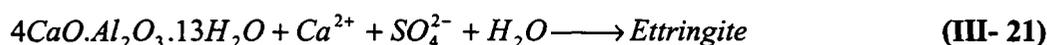
$$\text{soit } m_{\text{ciment}} = 1387,9 \text{ g} \quad (\text{III- 19})$$

D'après la composition élémentaire du ciment (Tableau III- 2), le ciment utilisé contient 5,21 % d' Al_2O_3 :

$$\begin{cases} 5,21\% = 0,0521 \times 1387,9 = 72,31 \text{ g} \\ = 72,31 \div 101,961 = 0,71 \text{ mol} \end{cases} \quad (\text{III- 20})$$

2. Les hypothèses :

- L'ettringite se forme à partir du C_4AH_{13} , du calcium dissous de la portlandite et des sulfates entrant de la manière suivante :



- Cela correspond à une augmentation volumique des phases solides de 448 mL/mol, obtenue par différence des volumes molaires entre l'ettringite et le C_4AH_{13} (725,51 - 277,47 mL/mol).

$$\Delta V_{\text{phases solides}} = V_M(\text{ettringite}) - V_M(C_4AH_{13}) = 725,51 - 277,47 = 448 \text{ mL/mol} \quad (\text{III- 22})$$

- La porosité de la pâte saine avant dégradation est d'environ 25 %,
- Le volume de portlandite ($Ca(OH)_2$) représente 20 % du volume total de la pâte,
- La surface de pâte considérée est d'un décimètre carré,

La valeur des flux entrant de sulfates est de $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$. Soit à l'échéance 12 semaines, le nombre de moles de sulfates entrés dans la lamelle est :

$$SO_4^{2-}(\text{entrés}) = (1,3 \cdot 10^{-3} / 10^2) \times (12 \times 7 \times 86400)^{1/2} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{III- 23})$$

Le calcul est effectué en considérant une zonation simplifiée à 12 semaines (Figure III- 63). La première zone allant du bord jusqu'à 0,5 mm puis une deuxième zone de 0,5 à 1,0 mm enfin une troisième zone allant de 1,0 à 1,3 mm.

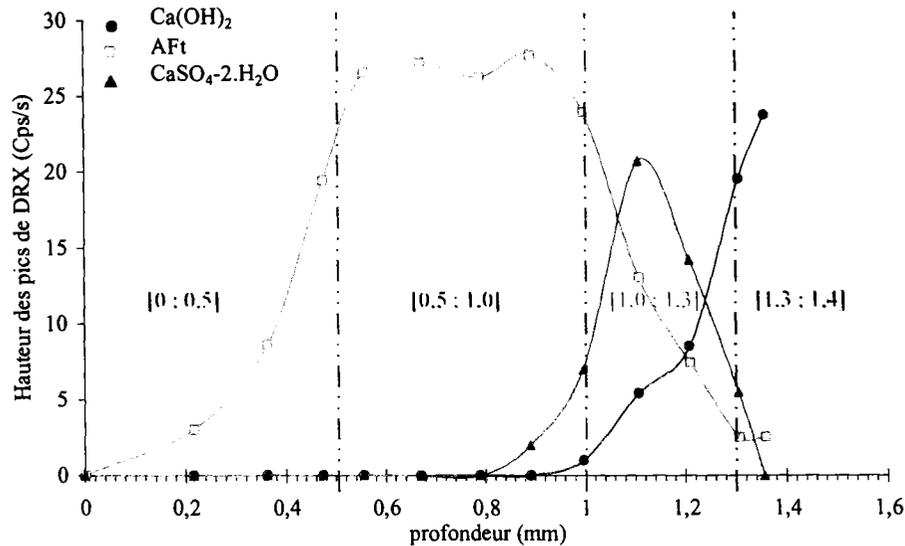


Figure III- 63 : Zonation minéralogique obtenue par DRX de la pâte de ciment ($e/c = 0,4$) soumise à l'ASSO, à l'échéance 12 semaines.

3. 1^{ère} zone : [0 ; 0,5]

Le volume correspondant est :

$$V_{[0;0,5]} = 1 \times 0,5 \cdot 10^{-2} = 5 \text{ mL} \quad (\text{III- 24})$$

Cette zone ne contient pas de minéraux sulfatés ni de portlandite. Si l'on considère que toute la porosité de cette zone est saturée par la solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) de concentration $15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et que la porosité est la porosité initiale augmentée du volume correspondant à la dissolution de la portlandite, soit

$$\phi_{[0;0,5]} = 0,25 + 0,20 = 0,45 = 0,45 \times 5 = 2,25 \text{ mL} \quad (\text{III- 25})$$

Soit ,

$$SO_{4[0;0,5]}^{2-} = 2,25 \cdot 10^{-3} \times 15 \cdot 10^{-3} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \ll 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{III- 26})$$

La quantité de sulfates piégés dans cette zone est donc négligeable.

4. 2^{ème} zone : [0,5 ; 1,0]

Cette zone contient comme minéraux sulfatés, l'ettringite et ne contient pas de portlandite. Le volume correspondant et la porosité disponibles sont :

$$V_{[0,5;1,0]} = 1 \times 0,5 \cdot 10^{-2} = 5 \text{ mL} \quad (\text{III- 27})$$

$$\phi_{[0,5;1,0]} = 2,25 \text{ mL} \quad (\text{III- 28})$$

On fait l'hypothèse que la quantité d'ettringite précipitée est limitée par la quantité d' Al_2O_3 disponible dans cette zone, soit

$$Al_2O_{3[0,5;1,0]} = 0,71 \times 5 \cdot 10^{-3} = AFt_{[0,5;1,0]} = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (\text{III- 29})$$

Le gain de volume correspondant au nombre de mole d'ettringite précipitée est le suivant :

$$\langle V_{[0,5;1,0]} \rangle^+ = \Delta V_{\text{phases solides}} \times AFt_{[0,5;1,0]} = 448 \times 3,55 \cdot 10^{-3} = 1,59 \text{ mL} \quad (\text{III- 30})$$

En comparant cette valeur à celle du volume poreux, la précipitation de l'ettringite peut avoir lieu sans souci. La consommation de sulfate correspondante, sachant que la formation d'une mole d'ettringite nécessite 3 moles de sulfate, est

$$SO_{4[0,5;1,0]}^{2-} = 3,55 \cdot 10^{-3} \times 3 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{III- 31})$$

5. 3^{ème} zone : [1,0 ; 1,3]

Cette zone contient comme minéraux sulfatés, l'ettringite et le gypse et contient de la portlandite, mais pas autant que dans le cœur sain. Le volume correspondant disponible est :

$$V_{[1,0;1,3]} = 1 \times 0,3 \cdot 10^{-2} = 3 \text{ mL} \quad (\text{III- 32})$$

La porosité est de 0,25 soit 0,75 mL avant la dissolution de la portlandite et de 0,45 soit 1,35 mL après sa dissolution, soit

$$0,75 < \phi_{[1,0;1,3]} \text{ (mL)} < 1,35 \quad (\text{III- 33})$$

Plusieurs cas se présentent alors :

a. L'aluminium limite la formation d'AFt

Le système ci-dessous rassemble les quantités calculées d'AFt, des volumes néoformés et de sulfates consommés dans ce cas :

$$\begin{cases} Al_2O_{3[1,0;1,3]} = 0,71 \times 3 \cdot 10^{-3} = AFt_{[0,5;1,0]} = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ \langle V_{[1,0;1,3]} \rangle^+ = \Delta V_{\text{phases solides}} \times AFt_{[0,5;1,0]} = 448 \times 2,13 \cdot 10^{-3} = 0,954 \text{ mL} \\ SO_{4[1,0;1,3]}^{2-} = 2,13 \cdot 10^{-3} \times 3 = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{cases} \quad (\text{III- 34})$$

b. La portlandite est convertie en gypse

Le système ci-dessous rassemble les quantités calculées d'Aft, des volumes néoformés et de sulfates consommés dans ce cas :

$$\begin{cases} Ca(OH)_{2[1,0;1,3]} = 3.10^{-3} \times 0,2 \div 0,033 = 1,8.10^{-2} \text{ mol} = CaSO_4.2H_2O_{[1,0;1,3]} \\ \langle V_{[1,0;1,3]} \rangle^+ = 74,21 \times CaSO_4.2H_2O_{[1,0;1,3]} = 74,21 \times 1,8.10^{-2} = 1,336 \text{ mL} \\ SO_{4[1,0;1,3]}^{2-} = 1,8.10^{-2} \text{ mol} \end{cases} \quad \text{(III- 35)}$$

c. Le sulfate non piégé dans l'Aft l'est dans le gypse

Le système ci-dessous rassemble les quantités calculées d'Aft, des volumes néoformés et de sulfates consommés dans ce cas :

$$\begin{cases} CaSO_4.2H_2O_{[1,0;1,3]} = 3,5.10^{-2} - (1,1 + 0,6).10^{-2} = 1,8.10^{-2} \text{ mol} \\ \langle V_{[1,0;1,3]} \rangle^+ = 74,21 \times CaSO_4.2H_2O_{[1,0;1,3]} = 1,336 \text{ mL} \\ SO_{4[1,0;1,3]}^{2-} = 1,8.10^{-2} \text{ mol} \end{cases} \quad \text{(III- 36)}$$

La combinaison des hypothèses 1 et 2 ou 1 et 3 montrent un bilan volumique de phases néoformées de 2,29 mL (0,954+1,336) supérieur au volume poreux disponible dans cette zone entre 0,75 mL et 1,35 mL. Ceci indique que de la fissuration peut apparaître dans cette zone. Elle peut être initiée par la précipitation d'ettringite dans un milieu confiné et accompagnée d'un phénomène d'expansion du matériau.

V. CAMPAGNE D'ÉVALUATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN DEP ET EN ASSO

1. Résultats expérimentaux

On présentera les résultats expérimentaux en parallèle pour ce qui est de la diffusion du tritium et du césium au travers d'une même lamelle (coefficient de diffusion, porosité apparente α , temps de retard T_i). Les résultats concernant la diffusion sur les lamelles issues de l'ASSO (attaque au sulfate de sodium) font l'objet de la première partie. Dans une deuxième partie, on trouvera les résultats expérimentaux de la diffusion sur les lamelles issues de la DEP (dégradation en eau pure). Enfin une discussion et une comparaison des différents résultats feront l'objet d'une troisième partie.

L'expérience montre qu'il est préférable lors une campagne d'essai de diffusion, de tripler les essais sur un même matériau afin de pouvoir identifier les éventuels points de mesures aberrants et ainsi de mieux se rendre compte de la reproductibilité d'un tel essai. Pour des raisons de dimensionnement des expériences de dégradation (DEP et ASSO) les essais n'ont pu être que doublés. Seuls les essais sur matériau sain ont été triplés.

D'une façon générale, les essais se sont répétés avec une assez bonne reproductibilité. Aucun défaut de préparation (un collage défectueux de la lamelle pouvant entraîner des fuites sur les côtés) ne semble avoir été révélé par des comptages aberrants.

A la fin de chaque essai un bilan d'activité est réalisé ($Q_{\text{amont}} + Q_{\text{aval}}$) ce qui permet d'estimer la quantité d'activité « piégée » dans la plaquette (phase solide + phase liquide). Celle-ci s'élève selon les lamelles entre 2% et 13% $\left(\frac{Q_{\text{initiale}} - (Q_{\text{amont}} + Q_{\text{aval}})}{Q_{\text{initiale}}} \right)$.

Il est possible d'estimer de façon plus exacte la valeur du coefficient de diffusion, en tenant compte de l'appauvrissement du compartiment amont (la solution chargée en radionucléides n'est *a priori* pas renouvelée). En effet, la décroissance des différents radioéléments et leur flux au travers de l'échantillon conduisent à diminuer la concentration initiale en éléments radioactifs du compartiment amont et le flux de matière à travers la lamelle, d'où une légère sous-estimation du coefficient de diffusion en ne prenant pas en compte ce phénomène. Ces observations sont valables dès le début de l'essai (pendant le régime transitoire) mais reste *a fortiori* valable en fin d'essai. La prise en compte de ces remarques sur l'estimation des valeurs de coefficients de diffusion fera l'objet du §. IV-4-C.

La durée classique d'un essai (essai HTO et ^{137}Cs) est de trois mois pour des épaisseurs de lamelle entre 4 mm et 8 mm.

D'une façon générale tous les résultats des essais de diffusion effectués sur les lamelles de pâte de ciment saine et ayant subi l'ASSO ou la DEP, sur différentes durées sont rassemblés ci dessous (Tableau III- 10).

Les plaquettes mises en essai de diffusion ont été observées visuellement avant et après essai pour contrôler leur état. Plusieurs d'entre elles étaient fissurées avant l'essai. C'est le cas des lames issues de l'ASSO, par contre la fissuration ne semble pas évoluer au cours de l'essai de diffusion. Pour ce qui est des lames issues de la DEP, elles ne semblent pas fissurées avant l'essai et pourtant en fin d'essai, des fissures sont visibles à l'échéance 5 semaines. Il est probable que pour cette échéance la fissure se soit produite lors du montage de la cellule et détectée qu'en fin d'essai.

On trouve en *Annexes* une présentation d'une simulation qui permet d'optimiser les résultats des essais de diffusion en prenant en compte notamment la décroissance radioactive.

	Échéance (en semaines)	Épaisseur (en mm)	D_{HTO} (m^2/s)	D_{137Cs} (m^2/s)	Observation Avant	Observation Après	D_{HTO} / D_{137Cs}
Sain	initial	4	$2,3E-12$	$4,3E-13$	0	0	5,4
	initial	4	$1,9E-12$	$4,4E-13$	0	0	4,4
	initial	4	$2,1E-12$	$4,4E-13$	0	0	4,7
Dégradée en milieu sulfate (ASSO)	3	4	$3,4E-12$	$1,0E-12$	1	1	3,2
	3	4	$3,6E-12$	$1,0E-12$	0	0	3,6
	5	4	$5,1E-12$	$2,4E-12$	2	2	2,2
	5	4	$3,9E-12$	$1,4E-12$	1	1	2,8
	6	4	$1,6E-12$	$4,7E-13$	1	1	3,4
	6	4	$1,9E-12$	$4,7E-13$	1	1	4,0
	10	8	$4,0E-12$	$1,3E-12$	1	1	3,1
	10	8	$5,2E-12$	$1,3E-12$	2	2	4,2
Dégradée en eau pure (DEP)	3	4	$5,3E-12$	$1,8E-12$	0	0	2,9
	3	4	$5,3E-12$	$2,4E-12$	0	0	2,2
	5	4	$5,4E-12$	$2,2E-12$	0	2	2,5
	5	4	$2,9E-12$	$1,2E-12$	0	1	2,4
	14	4	$5,4E-12$	$1,3E-12$	0	0	4,2
	14	4	$5,3E-12$	$1,2E-12$	0	0	4,5

Etat du matériau en cellule : "0" matériau non endommagé, "1" matériau fissuré au moins en surface, "2" matériau présentant une fissure traversante.

Tableau III- 10 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion (HTO et Cs) du matériau sain et à différentes échéances de dégradation pour la DEP et l'ASSO.

Il ressort de la lecture de ce tableau (Tableau III- 10) une certaine difficulté d'interprétation des résultats expérimentaux dans la mesure où les ordres de grandeurs des coefficients de diffusion sont proches les uns des autres, quel que soit l'état du matériau (sain, DEP ou ASSO). C'est pourquoi, les résultats sont exprimés en termes de tendance et non pas en valeur. Pour un même taux de dégradation, les lames issues de l'ASSO présentent un coefficient de diffusion légèrement plus faible que celles issues de la DEP, d'un facteur 1,7 environ.

Dans la dernière colonne du tableau (Tableau III- 10) figurent les rapports des coefficients de diffusion au tritium et au césium (D_{HTO}/D_{137Cs}). Il est de 4,8 pour le matériau sain. Ce rapport

est plus faible quand le matériau est dégradé en DEP (en comparaison avec les rapports de matériaux issus de l'ASSO).

Il est de 3,3 dans le cas de l'ASSO et de 2,5 dans le cas de la DEP pour un taux de dégradation compris entre 0,15 et 0,22. Il est de 4,3 pour l'échéance de 14 semaines en DEP, pour un taux de dégradation de 0,70. Plus le matériau est dégradé plus ce rapport diminue.

L'ordre de grandeur de ce rapport est en accord avec les résultats expérimentaux habituels [18] où un rapport 5 est obtenu entre D_{HTO} et D_{137Cs} pour un e/c de l'ordre de 0,38 (pâte pure de CPA). Pour des e/c plus élevés (0,6 ou 0,65), ce rapport est d'environ 2. Or, une augmentation du e/c correspond en première approximation à une augmentation de la porosité ou du diamètre des pores, sensiblement équivalent à ce que l'on peut obtenir en dégradant le matériau (solubilisation de la portlandite par exemple).

Ce dernier fait peut expliquer d'une part la diminution générale du rapport (DEP et ASSO) avec la dégradation mais également les différentes tendances entre les essais sur matériaux issus de DEP et d'ASSO.

Bilan : Pour cette série d'essais, effectués sur des lames issues d'ASSO, une certaine cohérence semble se dégager des résultats : les valeurs des coefficients de diffusion déterminées sont plus élevées que celles du matériau sain, si l'on excepte les mesures correspondant à l'échéance 6 semaines, et les valeurs restent proches les unes des autres aux mêmes échéances et pour un état de dégradation similaire.

Néanmoins l'écart à la valeur du coefficient de diffusion déterminée sur matériau sain reste faible.

Ce fait expérimental est à rapprocher des analyses minéralogiques et morphologiques (en DRX et en MEB) réalisées sur l'échantillon (cf. §. IV-1-B, §. IV-2-C, §. IV-2-E et §. IV-2-F) ayant mis en évidence, au niveau du front de décalcification (front de dissolution de la portlandite) une zone très peu poreuse du fait de la précipitation de l'ettringite et du gypse. Une obstruction locale de la porosité pourrait être à l'origine de la diminution des flux de matière (radionucléides) et donc du coefficient de diffusion.

Toutefois, les échantillons analysés montrent des fissures dans la partie non décalcifiée (cœur sain) ce qui peut avoir l'effet inverse (augmentation des flux de matière). Ces deux phénomènes entrent en compétition mais il est intéressant de noter une légère amélioration des propriétés de transport.

Les faibles valeurs de coefficient de diffusion rencontrées s'expliqueraient ainsi, notamment en ce qui concerne l'échéance 6 semaines (pré-fissuration du matériau).

2. Comparatifs

Afin d'effectuer des comparatifs entre les différents essais, les évolutions des coefficients de diffusion sont exprimées en fonction du temps (Figure III- 64), puis de l'épaisseur dégradée totale (Figure III- 65) et enfin du taux de dégradation (épaisseur dégradée totale / épaisseur totale) (Figure III- 66). Les radionucléides utilisés, l'état de dégradation du matériau (état de fissuration, porosité) et le type de dégradation (en eau pure ou en milieu sulfaté), sont autant de facteurs à considérer pour expliquer les variations du coefficient de diffusion.

La tendance générale est marquée par des valeurs de coefficient de diffusion supérieures dans le cas de la DEP par rapport à l'ASSO (Figure III- 64). Cette tendance se remarque pour toutes les échéances de dégradation et aussi bien pour l'essai au tritium (HTO), que pour l'essai au césium (^{137}Cs).

On ne remarque pas d'évolution très marquée du coefficient de diffusion dans le temps. Pour ce qui est de la diffusion au tritium, pour le matériau sain, la valeur moyenne est de $2,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On constate ensuite un plateau à $4,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sauf pour la première échéance où est mesuré un coefficient de diffusion légèrement plus faible, soit $3,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Enfin un deuxième plateau concerne les valeurs des coefficients de diffusion des lamelles issues de DEP, à $5,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour les essais au césium, la même tendance est constatée avec néanmoins des écarts un peu moins marqués pour les valeurs de coefficients de diffusion entre les lamelles issues de la DEP et de l'ASSO. Soit une zone de plateau à $1,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les lamelles issues de la DEP contre $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour celles issues de l'ASSO.

Le matériau sain a, quant à lui, comme valeur de coefficient de diffusion : $4,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

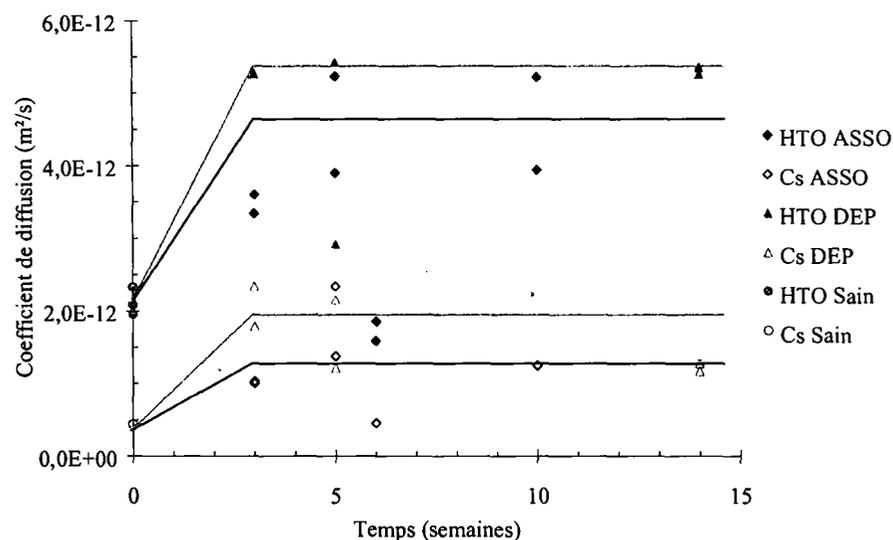


Figure III- 64 : Evolution des coefficients de diffusion (HTO et Cs) pour la DEP et l'ASSO à diverses échéances en fonction du temps.

De la lecture du graphique donnant l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de l'épaisseur dégradée, la même tendance est observée que précédemment, à savoir un coefficient de diffusion un peu plus faible pour une lame issue de l'ASSO par rapport à celle issue de la DEP, ceci pour une même échéance de dégradation (Figure III- 65).

Ce résultat est d'autant plus surprenant que les lamelles issues de l'ASSO sont pour la plupart fissurées. L'état de fissuration des lamelles est déterminé visuellement. Pour certains échantillons les fissures sont même traversantes.

Ceci étaye la thèse d'un comblement de la porosité par la précipitation de l'ettringite et du gypse (§. IV-2-C).

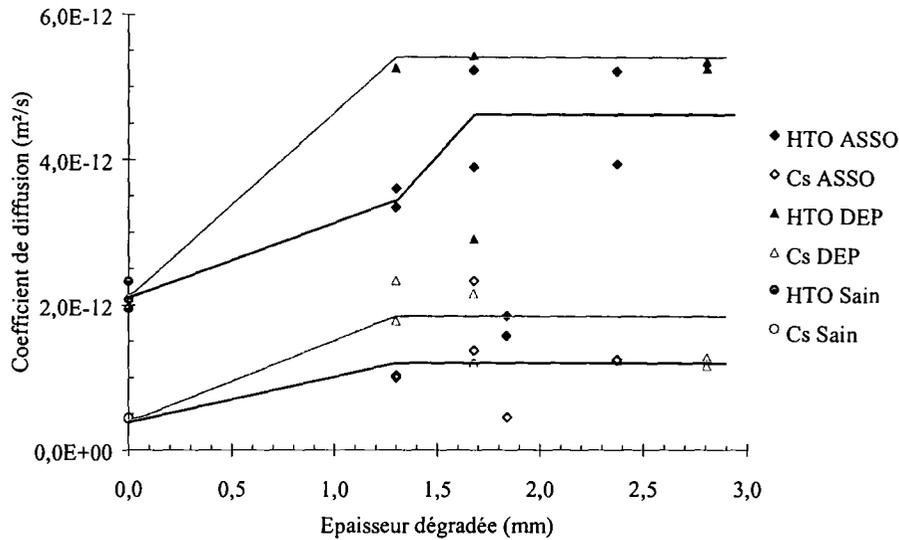


Figure III- 65 : Evolution des coefficients de diffusion (HTO et Cs) pour la DEP et l'ASSO à diverses échéances en fonction de l'épaisseur dégradée.

On ne distingue pas de variation de coefficient de diffusion en fonction du taux de dégradation quand celui-ci est compris entre 0,15 et 0,22 (Figure III- 66). Néanmoins, un coefficient de diffusion un peu plus faible est mesuré pour une lame issue de l'ASSO par rapport à celle issue de la DEP, ceci pour une même échéance de dégradation.

Un facteur deux est mesuré entre le coefficient de diffusion d'une lame saine et le coefficient de diffusion d'une lame ASSO et un facteur trois entre le coefficient de diffusion d'une lame saine et le coefficient de diffusion d'une lame DEP, pour les essais au tritium.

Pour ce qui est des essais au césium, le rapport entre le coefficient de diffusion d'une lame saine et celui d'une lame issue d'ASSO est de 2 alors que le coefficient de diffusion d'une lame saine et celui d'une lame issue de DEP est de 5.

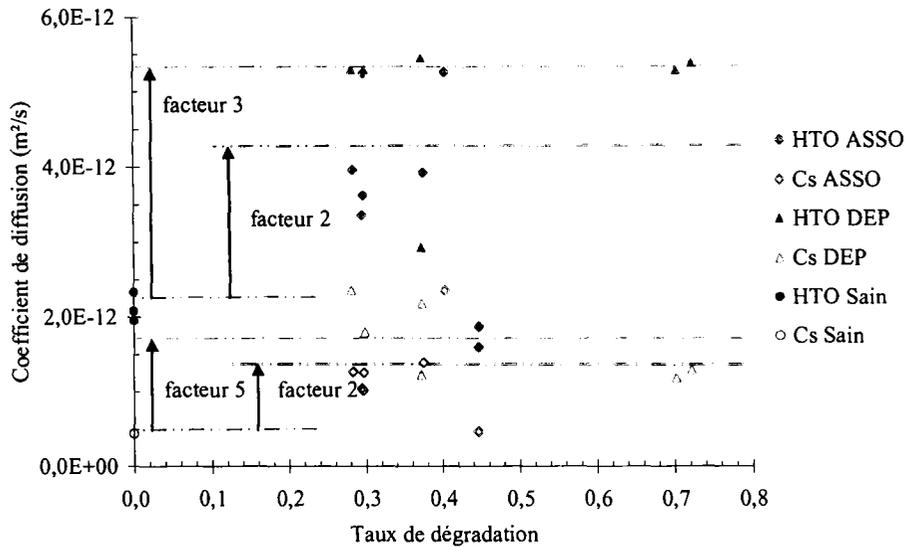


Figure III- 66 : Evolution des coefficients de diffusion (HTO et Cs) pour la DEP et l'ASSO à diverses échéances en fonction du taux de dégradation (rapport de l'épaisseur dégradée sur l'épaisseur totale).

3. Coefficient de diffusion par zone de dégradation

Les informations à tirer de ces essais doivent permettre de mieux caractériser le matériau en terme de transport, paramètres essentiels pour toutes les modélisations chimiques de dégradation (Diffuzon par exemple) de matériaux cimentaires (issu de DEP comme d'ASSO). Il est normalement possible d'atteindre la porosité et le coefficient de diffusion par zone de dégradation en utilisant des modèles simplifiés (modèle de transfert en série [1] [3]).

Soit en considérant le matériau dégradé en DEP par un matériau « bi-zone », le cœur sain entouré de part et d'autre du matériau dégradé à proprement parlé (Figure III- 67).

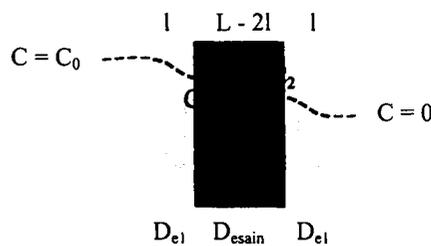


Figure III- 67 : Schéma du matériau « bi-zone »

La conservation du flux à travers un échantillon d'épaisseur L, s'écrit alors dans le cas d'un matériau « bi-zone » :

$$\phi = C_0 \cdot \frac{D_{mesuré}}{L} = (C_0 - C_1) \cdot \frac{D_{e1}}{l} = (C_1 - C_2) \cdot \frac{D_{esain}}{l} = (C_2 - 0) \cdot \frac{D_{e1}}{l} \quad \text{(III- 37)}$$

Soit

$$C_0 = \phi \cdot \frac{L}{D_{mesuré}} = (C_0 - C_1) + (C_1 - C_2) + (C_2 - 0) = \phi \cdot \left(\frac{l}{D_{e1}} + \frac{(L-2l)}{D_{esain}} + \frac{l}{D_{e1}} \right) \quad \text{(III- 38)}$$

D'où

$$\frac{L}{D_{mesuré}} = \frac{2l}{D_{e_dégradé}} + \frac{(L-2l)}{D_{esain}} \quad \text{(III- 39)}$$

Dans le cas de cette étude, ce type de modèle peut être étendu à un matériau « tri-zone », le cœur sain, entouré de deux zones dégradées (Figure III- 68), l'une décalcifiée poreuse, l'autre de faible porosité.

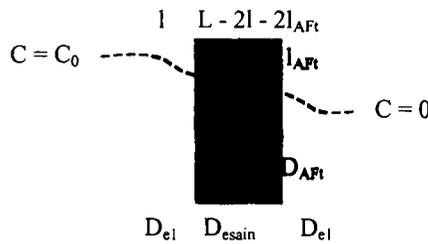


Figure III- 68 : Schéma du matériau « tri-zone »

La conservation du flux dans le cas d'un matériau « tri-zone » conduit à l'équation suivante :

$$\frac{L}{D_{mesuré}} = \frac{2l}{D_{e_dégradé}} + \frac{2l_{AFt}}{D_{e_{AFt}}} + \frac{(L-2l-2l_{AFt})}{D_{esain}} \quad \text{(III- 40)}$$

Les écarts expérimentaux sur les coefficients de diffusion étant relativement faibles pour des taux de dégradation du même ordre de grandeur (entre 35 % et 40 %), il n'a pas été possible de déterminer, par cette description, les valeurs des différents coefficients de diffusion des zones dégradées.

4. Conclusion et perspectives

Une campagne de caractérisation des propriétés de transport d'une pâte CPA-CEM I (Ciment Calcia) de rapport e/c de 0,4 saine, dégradée en eau pure (DEP) et dégradée en milieu sulfaté (ASSO) a été menée de façon à déterminer l'impact des sulfates et de leurs effets sur les valeurs des coefficients de diffusion.

Des tendances ont pu être mises en évidence : les valeurs des coefficients de diffusion mesurées sur les lamelles issues de l'ASSO sont légèrement plus faibles que celles mesurées sur les lamelles issues de la DEP quelles que soient les échéances de dégradation.

Deux phénomènes sont en compétition, la décalcification du matériau cimentaire (dans le cas de la DEP et de l'ASSO) due à la dissolution de la portlandite et des C-S-H et la précipitation

d'espèces secondaires comme le gypse et l'ettringite (dans le cas de l'ASSO) due à la diffusion des ions sulfates vers l'intérieur de la matrice cimentaire. D'après les résultats expérimentaux présentés au cours de cette campagne d'essais de diffusion, le phénomène de précipitation l'emporte sur celui de la décalcification et l'obstruction de la porosité (partielle ou localement) induit une diminution des flux de matière et donc une chute du coefficient de diffusion (même sur des matériaux fissurés) et conduit à des rapports $D_{\text{HTO}}/D_{^{137}\text{Cs}}$ plus élevés sur matériaux issus de l'ASSO que sur ceux issus de la DEP.

Une autre explication est évidemment possible : pour une échéance donnée, l'épaisseur dégradée de l'échantillon issu de l'ASSO est plus faible que celle de l'échantillon issu de DEP ce qui peut induire un coefficient de diffusion effectif global plus faible.

Ce résultat paraît d'autant plus important que l'état des lamelles issues de l'ASSO présente un faciès fissuré par rapport à celles venant de la DEP. Cette fissuration laissait supposer au premier abord une tendance inverse, à savoir un coefficient de diffusion plus fort.

La pâte de ciment saine a pour coefficient de diffusion effectif $D_{e(\text{HTO})} = 2,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{e(\text{Cs})} = 4,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion déterminé par l'essai avec le césium donne une valeur cinq fois plus faible que celle déterminée par l'essai avec HTO.

On mesure un facteur deux entre le coefficient de diffusion d'une lame saine et le coefficient de diffusion d'une lame ASSO ($D_{e(\text{HTO})} = 4,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et un facteur trois entre le coefficient de diffusion d'une lame saine et le coefficient de diffusion d'une lame DEP ($D_{e(\text{HTO})} = 5,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), pour les essais au tritium.

Pour ce qui est des essais au césium, le rapport entre le coefficient de diffusion de la lame saine et celui d'une lame mise en ASSO ($D_{e(\text{Cs})} = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est de 2 alors que le rapport entre le coefficient de diffusion de la lame saine et celui d'une lame mise en DEP ($D_{e(\text{Cs})} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est de 5.

Une autre campagne d'essais pourrait être menée sur des échantillons de pâte de ciment, de différents e/c (e/c > à 0,4), issus de DEP et d'ASSO, afin de valider ces observations sur un plus grand nombre d'échantillons.

VI. GONFLEMENT LIBRE

Il s'agit ici de réaliser un suivi des variations dimensionnelles des échantillons, de dimensions 1,5x4x16 cm, confectionnés pour un rapport de e/c de 0,4 et 0,6 mis en DEP et en ASSO. L'expérimentation en DEP sert de référence à celle réalisée pour l'ASSO.

Après une description du dispositif expérimental utilisé, seront présentés les résultats des allongements longitudinaux (selon l'axe vertical) et transversaux (selon l'axe horizontal), dans le plan perpendiculaire à la direction de l'attaque (DEP et ASSO).

1. Dispositif expérimental

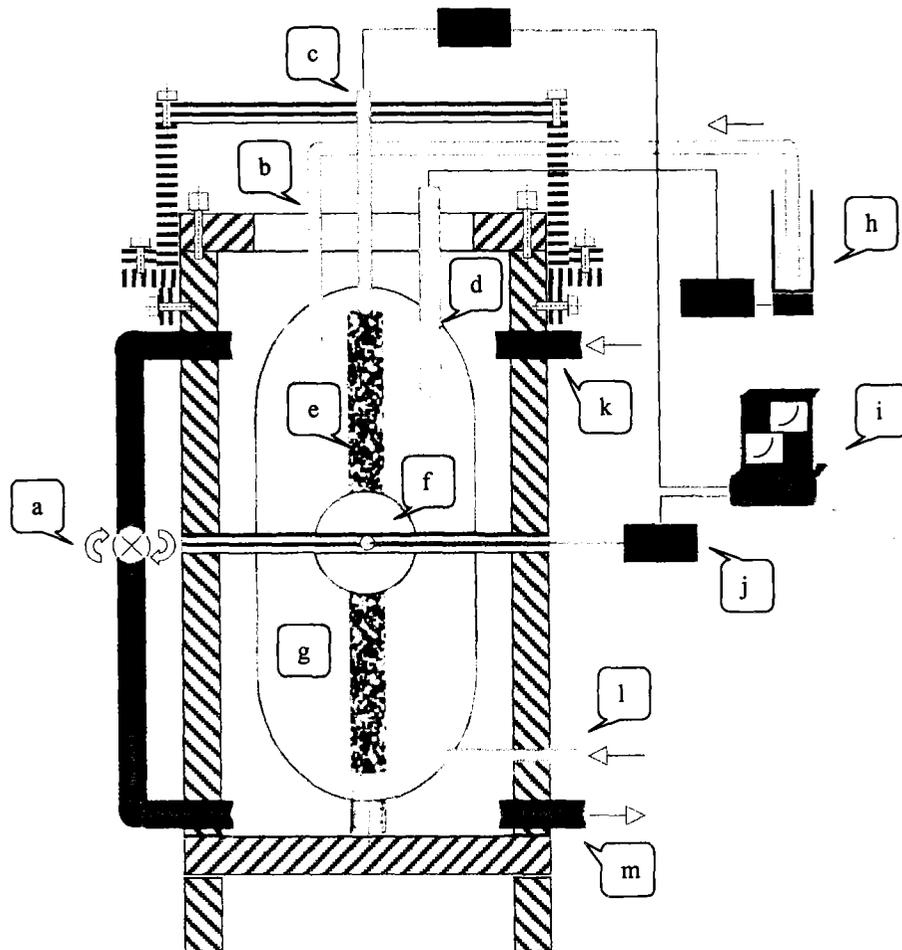
Sur le schéma ci-dessous (Figure III- 69) est représenté le dispositif utilisé, pour effectuer la mesure des allongements (variations dimensionnelles) pendant les expériences de lixiviation en eau pure et en milieu sulfaté.

On rappelle que l'échantillon (e) utilisé est un prisme de dimension 1,5x4x16 cm obtenu à partir d'échantillon 4x4x16 cm. La profondeur maximale d'attaque choisie, soit 1,5/2 cm, est une épaisseur déjà testée ce qui garantit une réactivité rapide. Elle correspond également à la profondeur minimale possible en raison de la taille des plots (de l'ordre de 1,5 cm) utilisés et coulés dans l'échantillon même.

Concernant la solution lixiviante (g, conditions extérieures), qu'il s'agisse de l'eau pure ou de la solution de sulfate de sodium, elle est agitée au moyen d'une pompe de recirculation (a) et est renouvelée régulièrement (par k et m) et de manière automatique (commandée par un logiciel piloté par ordinateur) pour que les conditions expérimentales restent quasiment constantes. Entre chaque renouvellement la solution d'attaque est réglée en pH à l'aide d'un régulateur de pH (ensemble du dispositif b, d, h) et se trouve sous flux d'azote (l) pour éviter la carbonatation de l'échantillon.

L'échantillon est instrumenté : un capteur de déplacement dans la direction verticale (c) et deux dans la direction horizontale mesurent respectivement les allongements longitudinaux et transversaux pendant l'essai (type LVDT, étendue de mesure 0 à 2 mm, précision au μm). Le dispositif est relié à un système d'acquisition (j et i). Les capteurs sont fixés au bâti et viennent au contact de tiges métalliques munies de pointes sphériques qui s'insèrent dans les plots coulés dans l'échantillon. Les tiges traversent un guide en plexiglas, cylindre plein positionné à l'intérieur de l'enceinte (pour une meilleure précision de mesure) et sont vissées dans la membrane (f) elle-même fixée à la fenêtre en plexiglas. Cette membrane est fragile et ne supporte pas les grandes déformations. Il est alors nécessaire au cours de l'expérimentation d'effectuer un repositionnement de l'ensemble capteur - tige métallique, chaque fois que le capteur arrive en bout de course ($\sim 2000 \mu\text{m/m}$) et avant que la membrane ne se déforme de manière irréversible (environ tous les $10000 \mu\text{m/m}$).

Les échantillons sont mesurés et pesés en début d'expérience.



Légende :

- a : pompe recirculante, permettant l'agitation de la solution
- b : pointe d'addition d'acide
- c : capteur de déplacement
- d : électrode pH
- e : échantillon de pâte de ciment
- f : membrane du capteur de déplacement
- g : solution d'attaque (eau pure ou sulfate de sodium)
- h : dispositif titrant, titrateur et burette d'acide $\text{HNO}_3 - 1 \text{ mol/L}$
- i et j : ordinateur d'acquisition des données issues des modules j du capteur c
- k et m : respectivement entrée et sortie du lixiviant g
- l : bullage d'azote décarbonaté

Figure III- 69 : Schéma du dispositif de mesure des allongements longitudinaux et transversaux pendant la DEP et l'ASSO.

2. Lixiviation simple : DEP

A. Dimensionnement

Les caractéristiques de l'échantillon préparé (dimensions et masses) pour le rapport e/c de 0,4 et pour le rapport e/c de 0,6 sont données dans les tableaux suivants (Tableau III- 11 et Tableau III- 12). La solution d'attaque utilisée est une eau pure déionisée, le volume de la solution au contact est mesuré après chaque renouvellement : il est de $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ pour l'échantillon P04-DEP et $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ pour l'échantillon P06-DEP.

Identification	P04-DEP
Epaisseur moyenne (m)	$15,06 \cdot 10^{-3}$
Largeur moyenne (m)	$40,33 \cdot 10^{-3}$
Hauteur moyenne (m)	$160,46 \cdot 10^{-3}$
Surface d'attaque (m ²)	$8,91 \cdot 10^{-3}$
Masse (g)	190,36

Tableau III- 11 : Caractéristiques de l'échantillon de e/c de 0,4 mis en DEP.

Identification	P06-DEP
Epaisseur moyenne (m)	$14,33 \cdot 10^{-3}$
Largeur moyenne (m)	$40,47 \cdot 10^{-3}$
Hauteur moyenne (m)	$160,45 \cdot 10^{-3}$
Surface d'attaque (m ²)	$8,94 \cdot 10^{-3}$
Masse (g)	168,33

Tableau III- 12 : Caractéristiques de l'échantillon de e/c de 0,6 mis en DEP.

B. Informations complémentaires sur les flux

Au cours de cette série expérimentale, l'analyse du lixiviat (obtenu après chaque renouvellement) a permis d'effectuer une comparaison concernant les flux (calcium et hydroxydes) entre l'échantillon de e/c de 0,4 (Figure III- 70) et celui de e/c de 0,6 (Figure III- 71).

La technique d'analyse utilisée est toujours la chromatographie ionique après dilution de la solution à doser.

Les flux ont été déterminés sur les cinq premiers prélèvements, de manière à vérifier le bon déroulement de l'expérience. On retrouve les ordres de grandeurs déterminés préalablement (cf. § III) soit (pour P04-DEP, Figure III- 70) :

- Flux de calcium sortant : $4,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux d'hydroxyle sortant : $8,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux de potassium sortant : $0,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux OH $\sim 2 \cdot \text{Flux Ca}^{2+}$

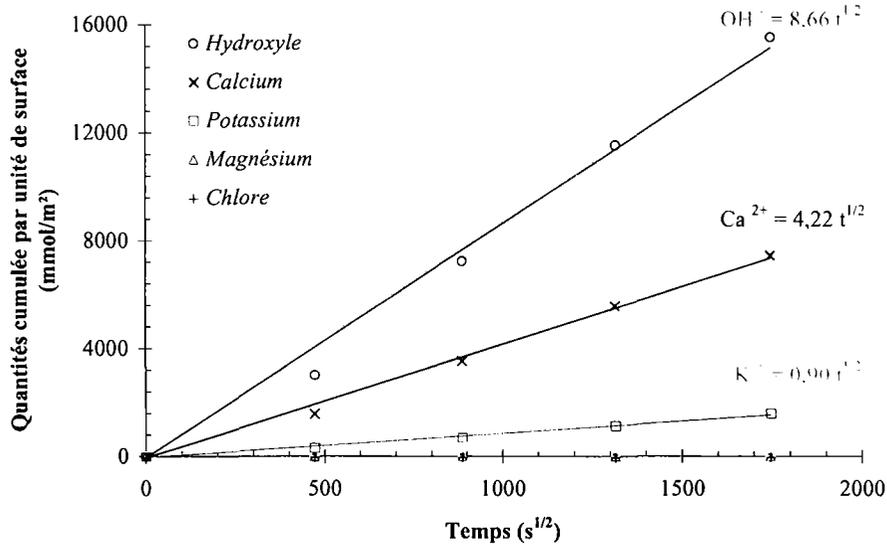


Figure III- 70 : Flux des espèces lixiviées, pour une pâte de e/c de 0,4 mise en DEP (P04-DEP).

Concernant la pâte de e/c de 0,6 (P06-DEP) la cinétique de dissolution des hydrates entraînant les ions calcium, hydroxyles et potassium est plus rapide, soit (Figure III- 71) :

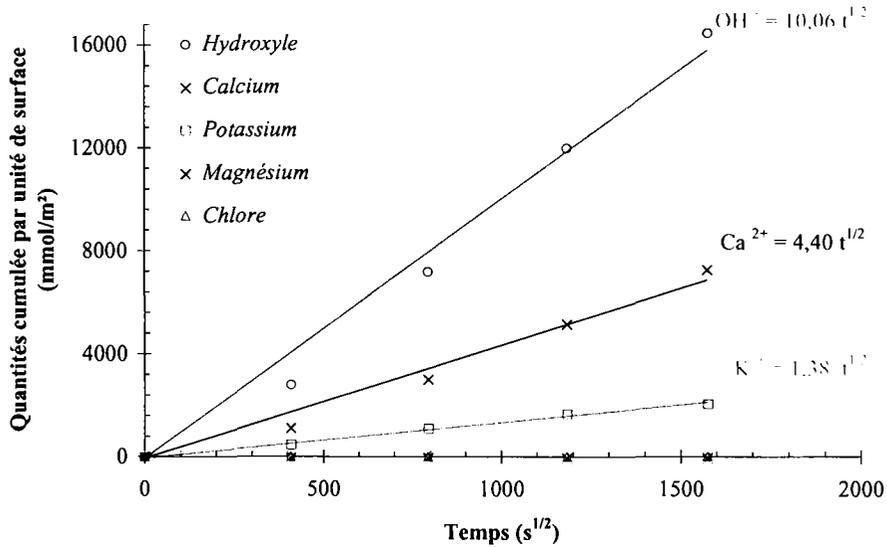


Figure III- 71 : Flux des espèces lixiviées, pour une pâte de e/c de 0,6 mise en DEP (P06-DEP).

- Flux de calcium sortant : $4,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux d'hydroxyle sortant : $10,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$ en augmentation de 13,9% par rapport au flux obtenu sur l'échantillon de plus faible e/c (0,4).
- Flux de potassium sortant : $1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux OH $\sim 2 \cdot$ Flux Ca²⁺ + Flux K⁺

Néanmoins le flux de calcium est anormalement faible par rapport à celui de l'hydroxyle. Il est assez difficile de conclure dans ce cas en donnant une valeur précise sur l'augmentation des flux sortants sur pâte de e/c de 0,6 par rapport à ceux mesurés sur pâte de plus faible e/c (e/c de 0,4).

C. Mesures des allongements pendant la DEP

D'après la figure ci-dessous (Figure III- 72), aucune expansion n'a été observée pendant la DEP sur les deux prismes P04-DEP et P06-DEP. Le seul phénomène observé est très rapide et se produit au cours des deux premiers jours qui suivent l'immersion des échantillons : les prismes s'allongent d'environ 800 $\mu\text{m/m}$ (comportement asymptotique) en longueur (dH/H) avant de stabiliser à cette valeur, sans apporter une quelconque fissuration du matériau. Ce phénomène est plus rapide et plus important pour l'échantillon de plus fort e/c (P06-DEP). Il peut être assimilé à un phénomène de reprise en eau par succion capillaire des échantillons (même si ceux-ci ont été conservés en sac étanche au démoulage, période de cure et au-delà).

Une légère contraction est à noter sur les deux prismes, au niveau de la largeur (dL/L) du même ordre de grandeur que l'allongement mesuré selon la longueur (dH/H), soit environ 1000 $\mu\text{m/m}$. Elle vraisemblablement due au dispositif expérimental utilisé. Les capteurs latéraux, même s'ils traversent un guide en plexiglas, sont directement au contact de la couche de colle protectrice (peut-être pas complètement inerte vis à vis de l'eau pure) déposée sur les parois latérales de l'échantillon.

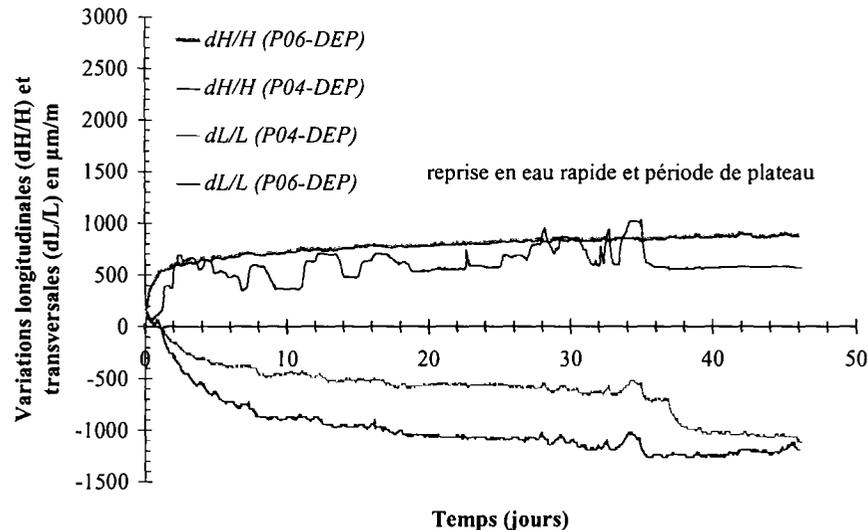


Figure III- 72 : Suivi des variations dimensionnelles des prismes mis en DEP.

Remarque : De nombreuses variations sont à noter notamment pour dH/H du P04-DEP, dues à un artefact expérimental non représentatif d'un phénomène particulier (le capteur correspondant a été remplacé). De plus des problèmes de corrosion des sphères ont été observés en cours d'expérience, du fait vraisemblable de l'emploi de plot en laiton, les sphères étant fabriquées en acier. Le développement d'un pile électrochimique n'est pas à exclure, d'autant que le plot en laiton ne reste pas inerte vis à vis d'une eau déionisée.

D. Bilan de la DEP

L'expérimentation de lixiviation couplée à un suivi des variations dimensionnelles menée sur les prismes P04-DEP et P06-DEP a montré que la décalcification de la matrice cimentaire est plus rapide pour l'échantillon de plus fort e/c (P06-DEP), que les allongements associés restent très faibles et ne sont pas accompagnés de fissuration, même si de l'ettringite précipite dans la zone décalcifiée (là où la portlandite est dissoute) comme c'est le cas (cf. § IV). Les variations dimensionnelles mesurées sur les prismes mis en DEP, ne permettent ni de conclure à un gonflement ni à une contraction du matériau.

3. Lixiviation couplée à une attaque externe : ASSO

A. Dimensionnement

Les caractéristiques de l'échantillon préparé (dimensions et masses) pour le rapport e/c de 0,4 et pour le rapport e/c de 0,6 sont données dans les tableaux suivants (Tableau III- 13 et Tableau III- 14). La solution d'attaque utilisée est une solution de sulfate de sodium de concentration 15.10^{-3} mol/L, le volume de la solution au contact est mesuré après chaque renouvellement : il est de $5,6.10^{-3}$ m³ pour l'échantillon P04-ASSO et $5,5.10^{-3}$ m³ pour l'échantillon P06-ASSO.

Identification	P04-ASSO
Epaisseur moyenne (m)	$15,50.10^{-3}$
Largeur moyenne (m)	$40,42.10^{-3}$
Hauteur moyenne (m)	$160,69.10^{-3}$
Surface d'attaque (m ²)	$8,95.10^{-3}$
Masse (g)	198,23

Tableau III- 13 : Caractéristiques de l'échantillon de e/c de 0,4 mis en ASSO.

Identification	P06-ASSO
Epaisseur moyenne (m)	$15,17.10^{-3}$
Largeur moyenne (m)	$40,37.10^{-3}$
Hauteur moyenne (m)	$161,21.10^{-3}$
Surface d'attaque (m ²)	$8,98.10^{-3}$
Masse (g)	175,59

Tableau III- 14 : Caractéristiques de l'échantillon de e/c de 0,6 mis en ASSO.

B. Informations complémentaires sur les flux

Comme pour la DEP, les solutions lixiviantes, après chaque renouvellement sont récupérées pour analyse en chromatographie ionique, les figures suivantes donnent une représentation graphique de ces analyses pour les prismes P04-ASSO (Figure III- 73) et P06-ASSO (Figure III- 74).

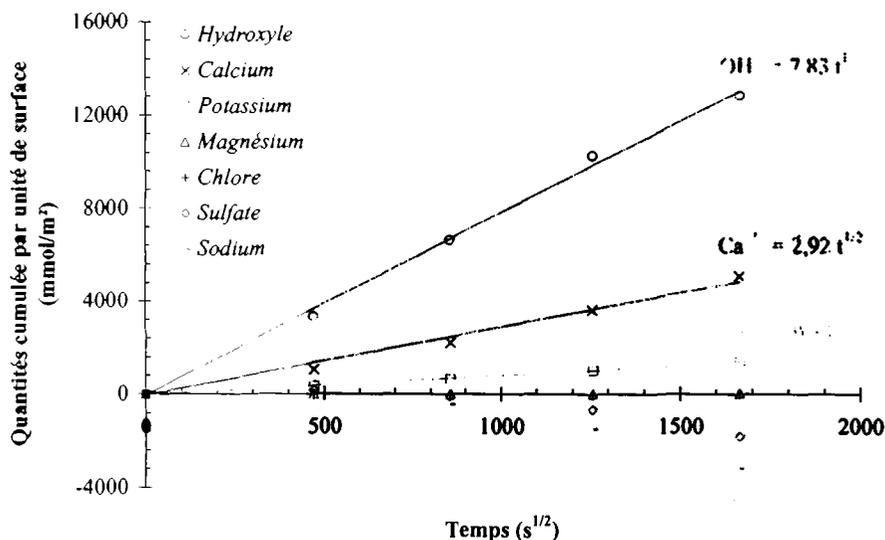


Figure III- 73 : Flux des espèces lixiviées et consommées, pour une pâte de e/c de 0,4 mise en ASSO (P04-ASSO).

Les flux ont été déterminés à partir des cinq premiers prélèvements et sont les suivants (P04-ASSO, Figure III- 73) :

- Flux de calcium sortant : $2,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux d'hydroxyle sortant : $7,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Flux de potassium sortant : $0,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Les flux de sodium et sulfates entrant n'ont pu être déterminés à cause du trop faible rapport S/V (Surface d'attaque / volume de solution) et du facteur de dilution choisi pour les analyses. En effet dans ce cas les quantités de sulfates et sodium consommées (différence entre les teneurs en Ca^{2+} et SO_4^{2-} entre la solution mère et le lixiviat au moment du renouvellement, après dilution) sont trop faibles pour être détectées par chromatographie ionique.
- En terme de flux : $\text{OH}^- > 2 * \text{Ca}^{2+}$

De la même façon, on a, pour l'échantillon de rapport e/c de 0,6 (P06-ASSO, Figure III- 74) :

- Flux de calcium sortant : $3,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$, soit une augmentation de 13,0 % par rapport au flux mesuré sur l'échantillon de plus faible e/c (P04-ASSO),
- Flux d'hydroxyle sortant : $10,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$, soit une augmentation de 27,4 % par rapport au flux mesuré sur l'échantillon de plus faible e/c (P04-ASSO),
- Flux de potassium sortant : $1,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}^{1/2}$
- Les flux de sodium et sulfates entrant n'ont pu être déterminés pour les mêmes raisons décrites précédemment (à cause du trop faible rapport S/V et du facteur de dilution choisi pour les analyses).
- En terme de flux, on a toujours : $\text{OH}^- > 2 * \text{Ca}^{2+}$

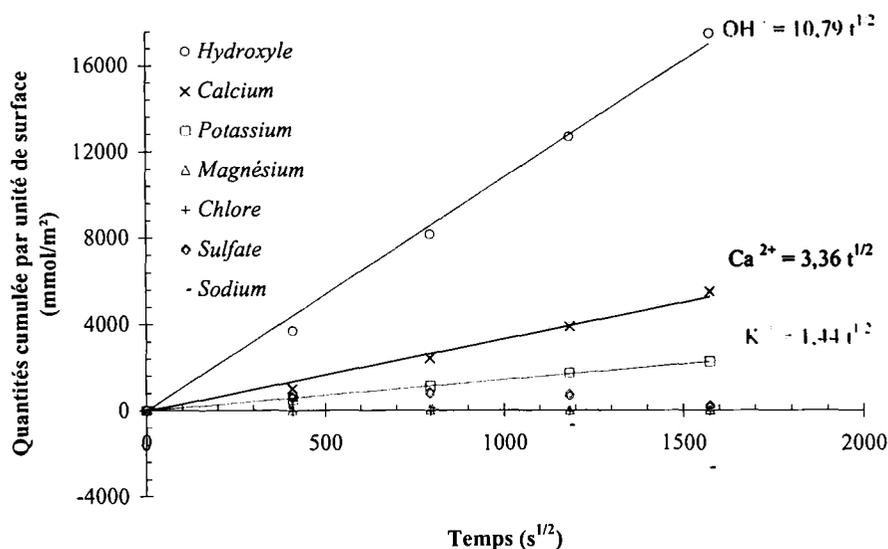


Figure III- 74 : Flux des espèces lixiviées et consommées, pour une pâte de e/c de 0,6 mise en ASSO (P06-ASSO).

Remarques : ① Comme pour les essais en DEP, la cinétique de dissolution est plus rapide pour le matériau de plus fort e/c (de plus fort coefficient de diffusion et de plus forte porosité initiales). Ce paramètre est accessible par le flux de calcium sortant qui est de 13 % plus fort pour l'échantillon P06-ASSO par rapport à P04-ASSO. Cela est dû aux modifications des propriétés de transport du matériau, les transferts diffusifs étant accrus sur des matériaux de plus fort e/c.

② Dans un même temps, les flux de calcium pour les deux échantillons de e/c différents sont diminués dans le cas de l'ASSO par rapport à la DEP de l'ordre de 25% (Tableau III- 15). Cela est dû à une cinétique de décalcification plus lente dans le cas de l'ASSO à cause de la précipitation d'espèces secondaires qui consomme une partie du calcium en solution. Le calcium est totalement lixivié dans le cas de la DEP.

Rapport massique	e/c = 0,4	e/c = 0,6
DEP	4,22	4,44
ASSO	2,92	3,36
Différence	30,8 %	23,6 %

Tableau III- 15 : Comparaisons des flux de calcium (en mmol/m²/s¹/²) pour la DEP et l'ASSO pour des e/c différents.

C. Mesures des allongements pendant l'ASSO

Comme pour la DEP, un suivi en continu des allongements longitudinaux et transversaux a été effectué et est présenté sur les figures suivantes (Figure III- 75, pour l'échantillon P04-ASSO et Figure III- 76, pour l'échantillon P06-ASSO).

Pour ce qui est de l'échantillon P04-ASSO (de rapport e/c de 0,4) aucun gonflement n'a encore été observé à l'échéance de 7 mois alors que la fissuration était attendue, au vue des

premières expériences au bout de 150 jours (environ 5 mois). Cette échéance de fissuration est évidemment liée à l'épaisseur de l'échantillon.

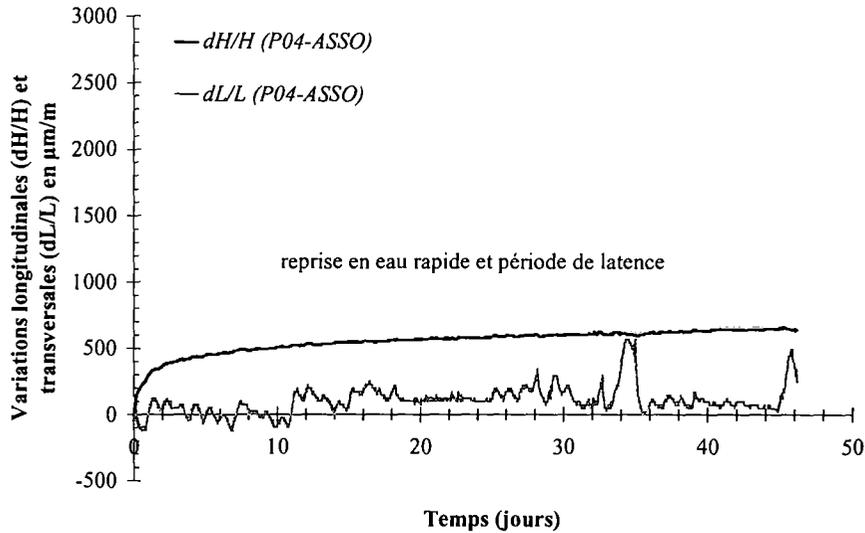


Figure III- 75 : Suivi des variations dimensionnelles du prisme P04-ASSO de e/c 0,4 mis en ASSO.

Remarques : ① Une très forte corrosion de la sphère en acier au contact du plot en laiton a été observée (sûrement un effet de pile chimique), si bien qu'un dépôt de rouille est largement visible et recouvre la totalité de la sphère, le milieu sulfaté étant beaucoup plus corrosif que le milieu déionisé. Ceci est accompagné d'une coloration brune de la solution d'attaque ainsi qu'une partie du matériau, au moins en surface (pénétration d'ions fer à l'intérieur de l'échantillon).

② Ce problème expérimental de corrosion du dispositif de mesure a perturbé le bon déroulement de l'expansion. Au moment de la dépose du dispositif, j'ai pu constater que la totalité de la sphère en acier avait été détruite et que le matériau avait été le siège d'une diffusion parasite des ions fer dans son cœur.

③ Il est alors largement recommandé pour ce type d'expérimentation d'utiliser d'une part des plots en acier (à couler dans l'échantillon même, à la place des plots en laiton) et de recouvrir les billes en acier soit d'un vernis résistant à la solution agressive soit d'une colle époxy (de type Araldite).

Sur la figure suivante (Figure III- 76) sont représentées les déformations longitudinales et transversales du prisme P06-ASSO (de rapport e/c de 0,6) mis en milieu sulfaté. Le prisme s'allonge selon sa hauteur et transversalement dès le 21^{ème} jour, (soit au bout de 3 semaines), les différentes étapes du gonflement sont les suivantes :

- Entre le 21^{ème} jour et 32^{ème} jour, un régime transitoire s'observe avec un allongement de 5000 µm/m selon la hauteur et 2500 µm/m selon la largeur.
- Puis le gonflement devient régulier. La déformation longitudinale atteint 35000 µm/m à 45 jours avec une croissance 2465 µm/m/jour soit environ 0,25 %. Quant à la déformation

transversale, elle atteint 12500 $\mu\text{m}/\text{m}$ en 45 jours avec une croissance 1028 $\mu\text{m}/\text{m}/\text{jour}$ soit environ 0,10 %.

- L'expansion atteint son maximum à 45 jours d'exposition,
- Le matériau est complètement détruit à l'échéance 50 jours.

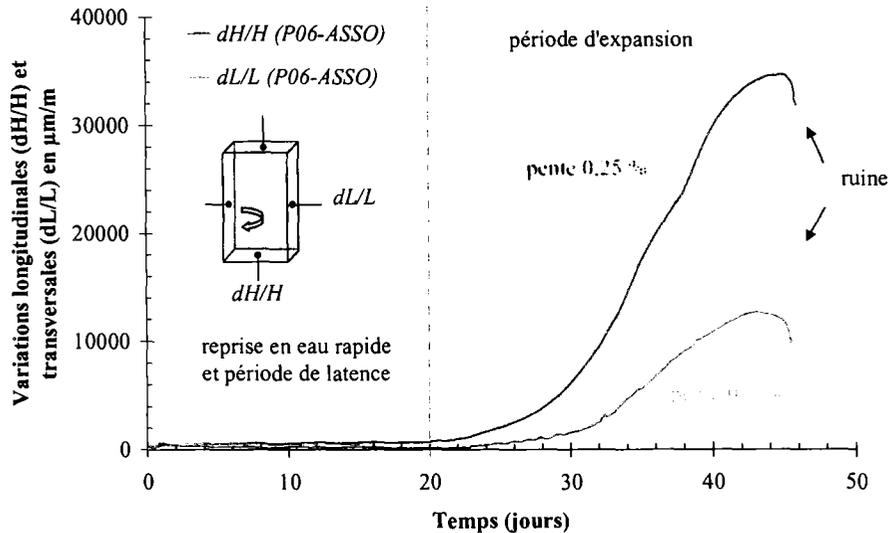


Figure III- 76 : Suivi des variations dimensionnelles du prisme P06-ASSO de e/c 0,6 mis en ASSO.

Un zoom de la partie basse de la figure précédente (Figure III- 76) permettrait de voir qu'au cours des deux premiers jours, les échantillons mis en solution se dilatent dans le sens de la longueur de l'ordre de 500 $\mu\text{m}/\text{m}$ et de l'ordre de 100 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 200 $\mu\text{m}/\text{m}$ selon la largeur. Il s'agit des mêmes observations faites sur les échantillons similaires mis en solution déionisée (Figure III- 72) ou de e/c plus faible mis en solution de sulfate de sodium (Figure III- 75). C'est un phénomène de reprise en eau normal, après une conservation des éprouvettes en sac étanche.

D. Suivi de la fissuration

Le suivi visuel de la fissuration a été réalisé au cours de l'expérience (Figure III- 77 et Figure III- 78). Ce n'est qu'à partir de 30 jours de contact avec la solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4 à 15 mmol/L) qu'il est possible de visualiser des fissures dans la pâte de ciment.

Trois grandes étapes se dégagent de l'observation réalisée (Figure III- 77) :

- Le matériau amorce en premier lieu sa fissuration à la limite entre le cœur sain et la zone dégradée (zone décalcifiée et plus claire) et progresse vers l'intérieur (à 30 jours) de la matrice, perpendiculairement au front d'attaque.
- Puis les fissures amorcées de part et d'autre de la zone saine se rejoignent. Simultanément, la zone la plus décalcifiée, se fissure (à 35 jours), et sur la face d'attaque se développe un réseau de fissures.

- Une fois ces fissures connectées, la zone dégradée se décolle (à 40 jours) du cœur sain, au moment où les valeurs les plus élevées du gonflement sont atteintes. Puis le matériau n'a plus aucune tenue mécanique, il est très vite réduit en poudre.

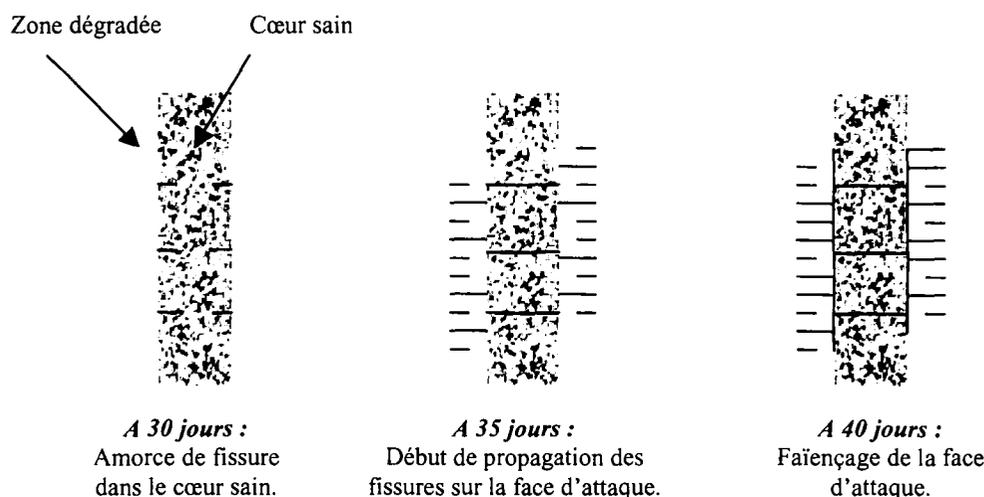


Figure III- 77 : Schéma du suivi de la fissuration, sur l'échantillon P06-ASSO mis en milieu sulfaté 15.10^{-3} mol/L, sur la face 1,5 x 16 cm, face perpendiculaire à la surface d'attaque.

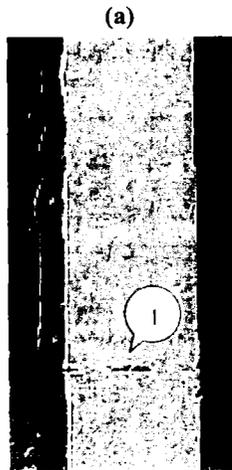
Il est intéressant de corréliser l'expansion (Figure III- 76) à l'apparition (et à l'évolution) de la fissuration (Figure III- 77) :

- Les allongements longitudinaux et transverses sont alors respectivement de $6100 \mu\text{m/m}$ et $1700 \mu\text{m/m}$. Le matériau amorce sa fissuration à la limite entre le cœur sain et la zone dégradée et progresse vers l'intérieur (en ①).
- Puis les fissures amorcées de part et d'autre de la zone saine se rejoignent (en ③). Les allongements sont de $17400 \mu\text{m/m}$ (dH/H) et de $5700 \mu\text{m/m}$ (dL/L). Simultanément, la zone la plus décalcifiée, se fissure, et sur la face d'attaque se développe un réseau de fissures (en ② et en ④).
- Une fois ces fissures connectées, la zone dégradée se décolle du cœur sain, au moment où les valeurs les plus élevées du gonflement sont atteintes (en ⑤). Puis le matériau n'a plus aucune tenue mécanique (en ⑥). Les allongements sont de $29700 \mu\text{m/m}$ (dH/H) et de $10900 \mu\text{m/m}$ (dL/L).

Les allongements restent donc très faibles tant qu'il n'y a pas de fissure (~ 20 jours), par contre le gonflement important du matériau provient de la fissuration, ce qui n'exclut pas un gonflement auparavant.

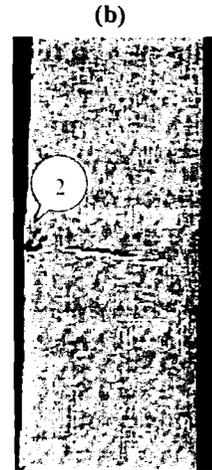
La fissuration s'amorce dans un premier temps dans la partie centrale du matériau supposée saine avant de provoquer des fissures traversantes. Puis un faïençage apparaît en surface d'attaque. Enfin, la zone gonflante provoque le détachement de la zone la plus altérée de la partie centrale supposée saine.

A 30 jours :



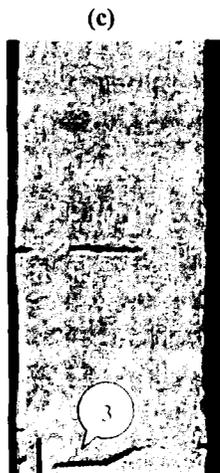
Apparition de la fissuration dans le cœur sain.

A 32 jours :



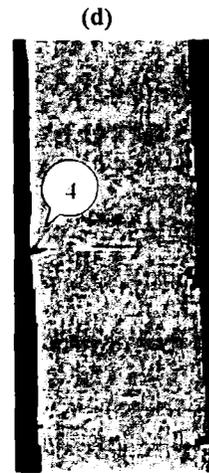
Ouverture de la fissuration du cœur sain et amorçage de la fissuration en surface.

A 34 jours :



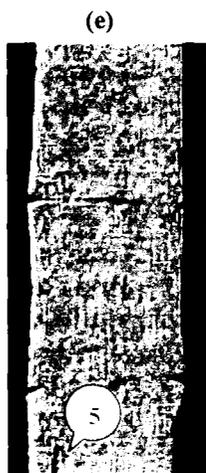
Apparition d'une deuxième fissure au niveau du cœur sain.

A 36 jours :



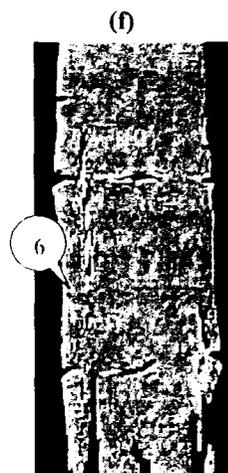
L'ouverture des fissures se poursuit.

A 38 jours :



Apparition d'une fissuration longitudinale (selon la verticale), parallèle au front d'attaque.

A 40 jours :



Décollement de la partie la plus dégradée du « cœur sain ».

Figure III- 78 : Photographies des différentes étapes de la fissuration sur l'échantillon P06-ASSO mis en milieu sulfaté 15.10^{-3} mol/L, sur la face $1,5 \times 16$ cm, face perpendiculaire à la surface d'attaque.

A la jonction entre les deux matériaux, l'un dégradé, décalcifié et ayant perdu ses caractéristiques mécaniques d'origine, l'autre sain, une précipitation privilégiée de phase secondaires a lieu (ettringite et gypse) comme tout le laisse à penser jusqu'ici (observation visuelle, analyse en DRX sur les poudres, le calcul réalisé à partir des analyses chimiques du lixiviat et l'observation au MEB). Une zone se trouve alors comprimée (à cause de la précipitation). Des contraintes locales de traction capables de fissurer la matrice environnante (Figure III- 79) peuvent se développer.

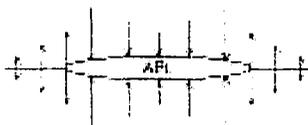


Figure III- 79 : Schéma de l'état de contrainte de la zone où précipite l'ettringite (zone comprimée induisant immédiatement à côté des contraintes de traction endommageant le matériau).

Autrement dit, la zone de précipitation, en pleine croissance (ou expansion) est gênée par la zone saine qui agit sur elle en la compressant. Par équilibre de la section, la zone gonflante (comprimée) induit une contrainte de traction de part et d'autre, notamment dans la partie saine du matériau.

Ces contraintes importantes endommagent d'avantage le matériau sain que le matériau dégradé, plus poreux et de caractéristiques mécaniques médiocres mais moins sensible à des déformations volumiques. D'où la propagation de la fissuration, d'abord dans le cœur sain avant l'endommagement de la zone la plus décalcifiée, qui finalement voit de la traction uniquement en surface (d'où le faïençage).

E. Bilan de l'ASSO

L'expérimentation de lixiviation couplée à un suivi des variations dimensionnelles, menée sur les prismes P04-ASSO et P06-ASSO a montré que la décalcification de la matrice cimentaire est plus rapide pour l'échantillon de plus fort e/c (P06-ASSO), que les flux de calcium sortant sont légèrement plus faibles par rapport à la même expérience réalisée en milieu déionisé et que de forts allongements (P06-ASSO) sont associés à l'ASSO conduisant à la destruction de l'échantillon exposé.

Des problèmes expérimentaux ont été rencontrés concernant l'échantillon de plus faible e/c. Néanmoins l'allure de la courbe donnant l'expansion en fonction du temps pour le prisme P04-ASSO doit être similaire à celle déterminée pour l'échantillon P06-ASSO, moyennant un temps de latence plus long, facile à déterminer à l'aide des expérimentations menées antérieurement et exposées précédemment (cf. § IV).

VII . GONFLEMENT EMPÊCHÉ

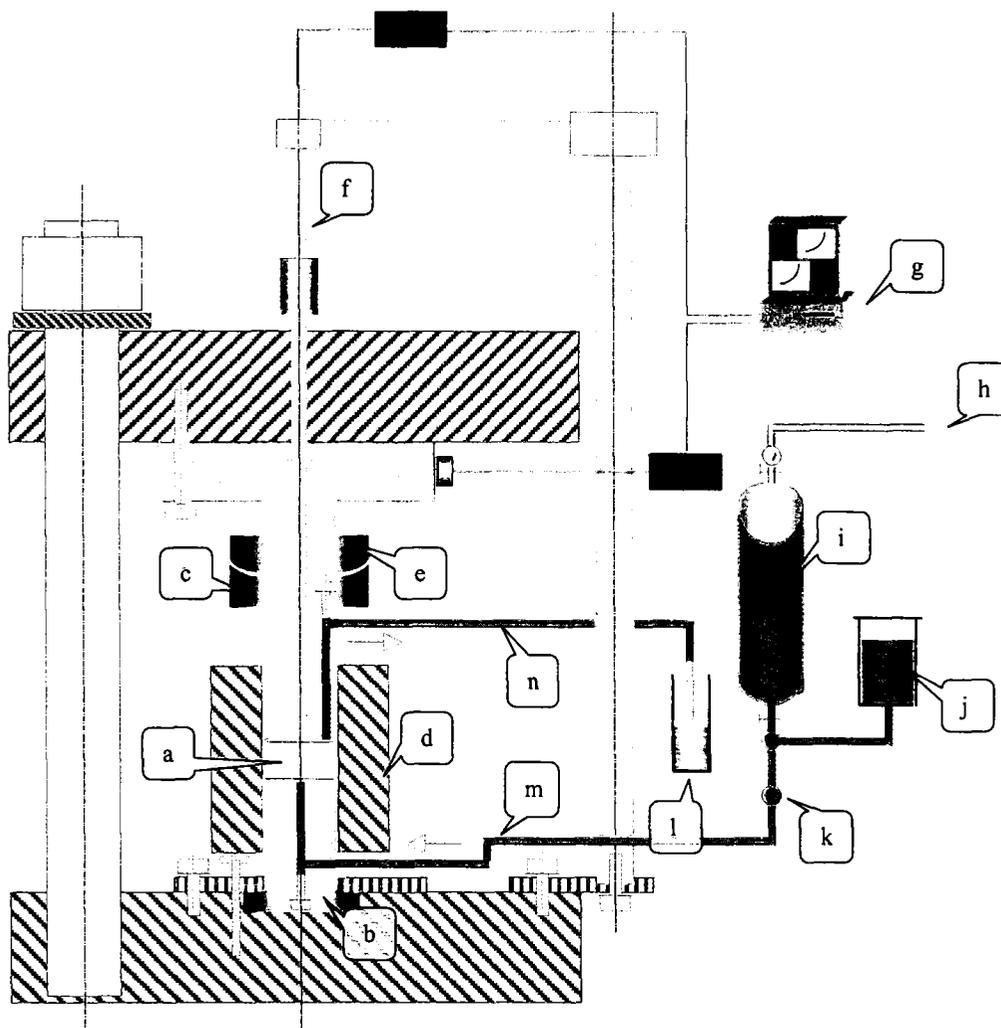
A cause d'un manque de temps certain pour cette partie le dispositif expérimental n'a pas pu être testé, au sens qu'aucun gonflement n'a été mis en évidence.

On rappelle ici que l'objectif de cette expérience est d'atteindre la pression de gonflement due à la précipitation d'espèces secondaires dans le cas d'une attaque au sulfate de sodium. L'expansion du matériau doit avoir lieu, se produire de manière homogène dans l'ensemble du volume de l'échantillon traversé par la solution réactive et être mesurée tout en restant contenue grâce à l'utilisation d'un dispositif massif.

A. Dispositif et conditions expérimentales

Le schéma du dispositif utilisé pour l'expérience dite de gonflement empêché est décrit sur la figure suivante (Figure III- 80). Deux bâtis de ce type ont été utilisés pour effectuer un essai pour deux valeurs de e/c différents (e/c de 0,4 pour la cellule C1 et e/c de 0,6 pour la cellule C2).

L'échantillon, testé est un cylindre (a) de 4 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur, coulé dans une bague en téflon (servant de joint d'étanchéité) de 2 mm d'épaisseur. L'échantillon est introduit dans le cylindre creux (d) sous la presse à l'aide d'un piston annexe de type (c) et positionné à mi-hauteur. Deux frittés (traits oranges sur le schéma) dans des bagues en téflon sont mis au contact direct de l'échantillon pour homogénéiser la percolation du fluide. L'ensemble est disposé sur la cellule, sur le piston inférieur (b), puis le piston supérieur est positionné (c). La partie supérieure de la cellule est descendue jusqu'au contact du capteur de force (e) sur le piston supérieur. Le capteur de force (type capteur de force, utilisation en compression, de FGP Instrumentations FN 3000-20K et son conditionneur programmable alpha C, étendue de mesure 20000 daN, classe de précision $\pm 0,1$ % de l'étendue de mesure) est relié par l'intermédiaire d'un module externe (boîtier rouge) à un système d'acquisition (g). Le capteur de déplacement (f) (type LVDT, de FGP Instrumentations DR8-003 et son conditionneur afficheur MD 202, étendue de mesure $\pm 1,5$ mm, classe de précision $\pm 0,5$ % de l'étendue de mesure) est fixé au bâti et positionné au contact d'une tige verticale cylindrique qui traverse l'ensemble du dispositif supérieur. Le même système d'acquisition (g) sert pour l'enregistrement de la mesure. Le fluide de percolation est injecté sous la pression de 16 bars (contrôlée par (k), manomètre, étendue de mesure 0-16 bars, précision 1,6 % de l'étendue de mesure) à l'aide du dispositif de mise en pression (i). La solution pénètre l'échantillon par le bas (m) pour ressortir par la partie supérieure (n), qui se trouve à la pression atmosphérique. Le fluide est récupéré en sortie dans le flacon (l).



Légende :

- a : échantillon cylindrique de pâte de ciment, coulé dans une bague en téflon, positionné entre deux frittés, eux-mêmes dans une bague en téflon
- b : piston cylindrique inférieur
- c : piston cylindrique supérieur
- d : cylindre creux contenant l'échantillon de pâte de ciment
- e : capteur de force
- f : capteur de déplacement
- g : ordinateur pour l'acquisition des données issues des modules des capteurs e et f
- h : azote sous pression
- i : accumulateur haute pression, dispositif de mise en pression de la solution percolante (type Olaer – 2,4 L – 330 bars) par l'azote
- j : réserve de solution d'attaque (sulfate de sodium) pour le remplissage de l'Olaer
- k : manomètre indiquant la pression d'injection du fluide
- l : flacon de récupération de la solution ayant percolée
- m et n : fluide percolant j, respectivement entrée à la pression donnée par k et sortie à la pression atmosphérique.

Figure III- 80 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour effectuer les essais de gonflement empêché sur les échantillons de pâte de ciment.

En se fixant la pression d'injection, il est possible d'évaluer le débit en sortie en appliquant la loi de Darcy : relation linéaire entre le débit Q d'un fluide sortant par unité de surface S d'un milieu traversé et la perte de charge ΔH entre le sommet et la base d'un corps d'épaisseur h , d'où l'expression suivante :

$$Q = K \cdot S \cdot \frac{\Delta H}{h} \quad \text{(III- 41)}$$

- Q : débit de sortie (m³/s),
- Q/S : vitesse de Darcy (m²/s),
- K : coefficient de perméabilité du matériau (m/s),
- $\frac{\Delta H}{h}$: gradient hydraulique (sans unité),

La perméabilité est une caractéristique physique qui représente la facilité qu'a un matériau à permettre le transfert de fluide au travers d'un réseau connecté.

La Loi de Darcy peut aussi s'exprimer en terme de pression et de densité de fluide. Le gradient de pression Δp appliqué (perte de charge = chute de pression) par le fluide sur deux sections distantes de h est relié au ΔH précédent par :

$$\Delta p = \Delta H \cdot \rho \cdot g \quad \text{(III- 42)}$$

Ainsi la loi de Darcy s'écrit sous la forme :

$$Q = \frac{K \cdot S \cdot \Delta p}{\rho \cdot g \cdot h} \quad \text{(III- 43)}$$

- ρ : masse volumique du fluide percolant kg/m³,
- g : accélération de l'apesanteur $\sim 9,81$ m/s²,
- Δp : différence de pression (Pa) à l'entrée et à la sortie de l'échantillon,
- h : hauteur de l'échantillon soumis à percolation (m),
- S : surface de percolation, diamètre de l'échantillon (m²),
- R : rayon associé à la surface S (m).

On a l'habitude de définir la perméabilité intrinsèque k (exprimée en m²) de la manière suivante, où μ (exprimée en Pa.s) est la viscosité du fluide :

$$K = \frac{k}{\mu} \cdot \rho \cdot g \quad \text{(III- 44)}$$

Soit lorsque la pression appliquée (ou pression d'injection) sur l'échantillon, dont on veut connaître la perméabilité (ou le débit quand la perméabilité intrinsèque est connue), est fixe, on parle de régime à charge constante et l'expression suivante est obtenue (combinaison des deux équations précédentes), pour un liquide :

$$k = \frac{Q \cdot h \cdot \mu}{S \cdot (P_{injection} - P_{sortie})} \quad \text{(III- 45)}$$

Dans le Tableau III- 16 ci-dessous, différents débits sont calculés à partir de l'équation précédente pour plusieurs valeurs de perméabilité intrinsèque. La viscosité choisie est celle du chlorure de sodium à 20 °C et pour une concentration équivalente (0,35), à défaut de connaître celle du sulfate de sodium (Figure III- 81).

	Perméabilité (m ²) k	Débit (cm ³ /jour) Q ⁽⁴⁾
	5,00.E-15	24,12.E+03
	1,00.E-16	482,44
	5,00.E-17	241,22
$P_{injection}^{(1)}$	16 bar	
$P_{sortie}^{(2)}$	1 atm	
$\mu^{(3)}$	1,53.E-03 Pa.s	
h	2 cm	
S	11,40 cm ²	

⁽¹⁾ 10 bar ~ 1 Mpa ⁽²⁾ 1 atm ~ 1,013.10⁵ Pa
⁽³⁾ du NaCl à 0,35 mol/L à 20 °C
⁽⁴⁾ Q (m³/s) = 8,64.10¹⁰ * Q (cm³/jour)

Tableau III- 16 : Prévisions sur les débits Q à mesurer.

La solution de percolation, est une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4 à 0,35 mol/L) de concentration plus forte que pour les expériences précédentes (soit Na_2SO_4 à 5 % usuellement rencontrés). Ainsi, on espère fournir une quantité de sulfate suffisamment importante pour qu'il réagisse au cours de la percolation de manière homogène dans le matériau. L'apport de sulfate d'une part et la pression d'injection sont deux paramètres clés.

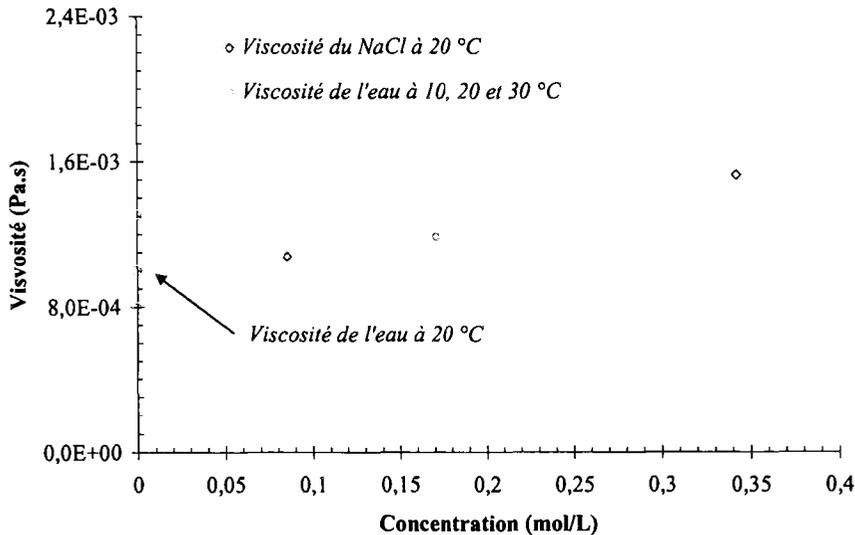


Figure III- 81 : Variation, à 20 °C, de la viscosité en fonction de la concentration ($\mu \nearrow$ quand C \nearrow) d'une solution saline de type chlorure de sodium et variation de la viscosité de l'eau en fonction de la température ($\mu \searrow$ quand T \nearrow).

Voici le raisonnement réalisé pour le choix de la concentration de la solution d'injection. La percolation a lieu au travers d'une surface S (Tableau III- 16) selon une hauteur h . Le volume V de l'échantillon traversé par la solution est donc $22,8 \text{ cm}^3$. Les deux échantillons testés ont deux rapports e/c distincts (e/c de 0,4 et 0,6). La porosité (porosité à l'eau) correspondante est alors respectivement 35 % et 45 %.

Dans la pâte de ciment de e/c de 0,4 (cf. § III) il y a 0,71 mole d' Al_2O_3 par litre de pâte, soit 0,016 mole dans l'échantillon de volume V . La quantité maximale d' AFt que l'on puisse précipiter (à partir de l'aluminium disponible dans l'échantillon) est donc du même ordre, soit 0,016 mole. Ceci représente un consommation potentielle d'ions SO_4^{2-} de $32 \cdot 10^{-3}$ mole. Si la concentration de la solution d'injection est de 15 mmol/L, il faut que 2,13 L (au moins) de cette solution percole au travers de l'échantillon. Une fois le matériau saturé, un volume suffisant de solution devrait avoir traversé l'échantillon au bout d'une dizaine de jours d'expérimentation.

Or, une pré-expérience a mis en évidence des débits en sortie beaucoup plus faibles que ceux calculés dans le tableau précédent (Tableau III- 16). Le débit mesuré est de l'ordre de 2 mL par jour soit quasiment 200 fois moins, d'où un temps d'expérience de 2130 jours ($\sim 5,8$ ans).

On a donc choisi une concentration près de 25 fois plus forte, Na_2SO_4 à 0,35 mol/L. Il suffit alors d'injecter 91,4 mL de cette solution pour introduire suffisamment de sulfate nécessaire à la précipitation de l'ettringite (et 46 jours devraient suffire pour cela).

B. Résultats et problèmes rencontrés

On a reporté sur le même graphique, présenté ci-dessous (Figure III- 82), les variations au cours du temps de la pression d'injection, du débit, de la force et de l'allongement concernant les deux cellules (C1 - échantillon de e/c de 0,4 et C2 - échantillon de e/c 0,6).

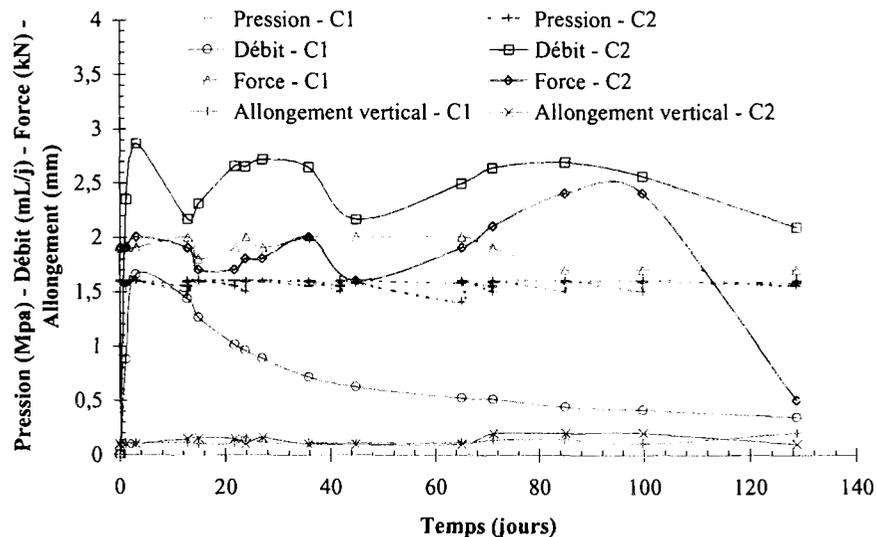


Figure III- 82 : Percolation d'une solution de Na_2SO_4 de concentration 0,35 mol/L au travers d'échantillons cylindriques ($h 2 \times \phi 4$ en cm) de pâte de ciment CPA de e/c 0,4 (C1) et de e/c 0,6 (C2).

D'une façon générale, aucun gonflement n'a été mesuré, qu'il s'agisse de l'échantillon de la cellule C1 ou celui de la cellule C2.

La pression d'injection est maintenue constante. Une remise sous pression du dispositif d'injection est effectué chaque fois que la pression chute à 15 bars (1,5 MPa).

Les allongements mesurés au niveau du bâti sont insignifiants, le gonflement de l'échantillon n'ayant pas eu lieu.

La pression de précontrainte appliquée sur l'échantillon, est de 1,67 MPa. Elle correspond au poids de la partie supérieure du dispositif ramenée à la section de l'échantillon.

Concernant la cellule C1, le débit a atteint un maximum ($\sim 1,5$ mL/jour), puis décroît pour devenir quasi nul (moins de 0,5 mL/jour) après 4 mois d'expérience. Cette allure pourrait laisser penser à un phénomène de « bouchage » avant gonflement du matériau à cause d'une éventuelle précipitation, ce qui ne s'est pas traduit par une augmentation de la force appliquée par l'échantillon sur le capteur (e) (Figure III- 80).

En regardant, les profils obtenus pour la cellule C2, il semble que les fluctuations du débit en sortie (non constant) soient assez bien corrélées aux variations de la pression d'injection et inhérentes au dispositif expérimental. Le débit aurait tendance à augmenter au moment de la remise en charge (pression d'injection au maximum) et à diminuer au fur et à mesure qu'une perte de charge se mesure (décroissance de 16 bars à 15 bars de la pression d'injection). Quand à la force exercée par l'échantillon et mesurée par le capteur, ses fluctuations (faibles en amplitude $\sim 10\%$ maximum) semblent également liées aux variations de la pression d'injection. Néanmoins un léger décalage temporel s'observe (quelques jours de retard).

Le dispositif ayant été dimensionné pour la mesure de pressions de gonflement importantes (dues à la précipitation d'espèces secondaires par l'apport de sulfates externes), il se peut que toutes les variations ne soient qu'un bruit de fond non caractéristique du phénomène recherché lors de la mise en œuvre du dispositif.

VIII. CONCLUSION

Les différentes phases expérimentales entreprises pour cette étude ont eu pour objectifs d'apporter un ensemble de paramètres visant à faire la lumière sur l'impact du milieu sulfaté externe aussi bien sur la dégradation chimique (de type pâte de ciment CPA-CEM-I) que physique et mécanique (du matériau cimentaire).

La majeure partie des résultats expérimentaux obtenus sont rassemblés dans le tableau ci dessous (Tableau III- 17).

	DEP	ASSO							
Quantité d' OH^- lixiviée ($mol/m^2/s^{1/2}$)	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$							
Quantité de Ca^{2+} lixiviée ($mol/m^2/s^{1/2}$)	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$							
Quantité de SO_4^{2-} consommée ($mol/m^2/s^{1/2}$)		$1,3 \cdot 10^{-3}$							
Epaisseur dégradée, front de dissolution de la CH ($m/s^{1/2}$)	$5,9 \cdot 10^{-7}$ (1,6 mm à 3 mois)	$4,8 \cdot 10^{-7}$ (1,3 mm à 3 mois) front de dissolution étendu							
Cinétique de dégradation ($m/s^{1/2}$)		<ul style="list-style-type: none"> • Avancée du pic de \overline{CSH}_2 et du front de dissolution de CH identiques • Largeur zone $Af_t = 2,2 \cdot 10^{-7}$ • Largeur pic de $\overline{CSH}_2 = 9,9 \cdot 10^{-8}$ 							
Zonation minéralogique	<table border="1"> <tr> <td>Surface</td> <td>Af_t</td> <td>Cœur sain</td> </tr> </table>	Surface	Af _t	Cœur sain	<table border="1"> <tr> <td>Surface</td> <td>Af_t en fines aiguilles</td> <td>Af_t massive Gypse Portlandite</td> <td>Cœur sain</td> </tr> </table>	Surface	Af _t en fines aiguilles	Af _t massive Gypse Portlandite	Cœur sain
Surface	Af _t	Cœur sain							
Surface	Af _t en fines aiguilles	Af _t massive Gypse Portlandite	Cœur sain						
Instant de fissuration (s/m)		$7,3 \cdot 10^8$ fissuration du cœur sain							
Coefficient effectif global de diffusion, tritium, pour un taux de dégradation > 25 % (m^2/s)	$5,3 \cdot 10^{-12}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$							

Tableau III- 17 : Bilan des résultats expérimentaux obtenus sur pâte CPA-CEM-I de e/c = 0,4.

La DEP et l'ASSO ont été menées en parallèle. Les résultats de l'expérimentation menée ont mis en évidence un flux de calcium sortant plus faible dans le cas de l'ASSO accompagné, d'une épaisseur dégradée qui évolue moins vite. Le matériau exposé à l'ASSO consomme une partie des sulfates de la solution externe qui pénètrent en son sein. Il a été montré l'existence d'un phénomène de diffusion des ions sulfates de sens opposé à la diffusion des ions calcium.

Toute l'analyse minéralogique réalisée, par l'emploi simultanément de la DRX, la MEB ou la sonde EDS, a apporté premièrement la zonation minéralogique précise du matériau dégradé chimiquement et deuxièmement une information primordiale concernant son état de fissuration, à un instant donné. La mise en évidence (lors d'une même étude) et la corrélation de ces deux paramètres (zonation minéralogique ou phases sulfatées précipitées et localisation de la fissuration) a souvent été discutée mais n'avait jusqu'à ce jour jamais été démontrée concernant l'attaque sulfatique. Néanmoins, des analyses similaires ont été menées lors d'études visant à évaluer notamment la résistance des bétons soumis à l'eau de mer (présence de sulfate) [19].

Pour un taux de dégradation des échantillons issus de DEP et d'ASSO équivalent, le coefficient de diffusion mesuré sur celui soumis à l'ASSO est plus faible que sur celui soumis à la DEP. Pour la plaquette ayant subi l'ASSO, le taux de dégradation peut être légèrement plus faible (épaisseur dégradée moindre) et la précipitation des espèces secondaires (gypse et ettringite) induire localement une obstruction de la porosité. Ces deux arguments justifient la tendance générale remarquée sur les valeurs des coefficients de diffusion de matériaux issus de DEP et d'ASSO.

L'apport des deux phases suivantes (même si il aurait pu être plus important si l'expérimentation s'était mieux déroulée, notamment dans la détermination de la pression dite de gonflement, responsable de l'expansion) est décisif dans la compréhension de l'apparition et l'évolution de la fissuration. Le contrôle visuel de l'échantillon mis en ASSO a permis l'observation d'une fissure traversante (soit dans la zone théoriquement inaltérée chimiquement) sans aucune ambiguïté possible. De plus la fissuration s'amorce dans la zone décalcifiée ce qui laisse la possibilité d'une direction diffusionnelle préférentielle.

L'attaque fut tellement rapide que le décollement de la zone la plus décalcifiée l'emporte sur tout autre phénomène (surtout diffusif).

L'action de la précipitation de l'ettringite et du gypse conjointement dans une zone où la porosité disponible n'est pas suffisante (puisque toute la portlandite n'est pas dissoute) se traduit par la fissuration du matériau et notamment du cœur chimiquement sain.

La modélisation chimique de la dégradation en milieu sulfaté aidera à mieux comprendre les transformations réactionnelles conduisant aux précipitations de l'ettringite et du gypse.

La modélisation du comportement mécanique de la pâte, associé à cette dégradation chimique conduira à la description de l'apparition de la fissuration et de sa propagation.

La présentation et la mise en place de cette double modélisation fait l'objet des deux prochains chapitres (*Chapitre IV* et *Chapitre V*).

IX . BIBLIOGRAPHIE (CHAPITRE III)

- [1] ADENOT F., (1992) « *Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment* ». Thèse doctorale de l'Université d'Orléans.
- [2] 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* ». Thèse doctorale de l'INSA de Toulouse.
- [3] TOGNAZZI C., (1999) « *Couplage fissuration – dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation* ». Thèse doctorale de l'INSA de Toulouse.
- [4] BADOUIX F., (2000) « *Modélisation de l'altération à long terme des bétons : prise en compte de la carbonatation* ». Thèse doctorale de l'ENS de Cachan.
- [5] CARDE C., (1996) « *Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques dues à la lixiviation des matériaux cimentaires* ». Thèse doctorale de l'INSA de Toulouse.
- [6] GERARD B., (1996) « *Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs* ». Thèse doctorale de l'ENS de Cachan.
- [7] MEHTA P.K., (1986) « *Concrete: structure, properties and materials* ». Prentice-Hall, p. 105-169, Ed.1986.
- [8] LE BELLEGO C., (2001) « *Couplages chimie - mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau : Etude expérimentale et analyse numérique* ». Thèse doctorale de l'ENS de Cachan.
- [9] SELLIER A., (1995) « *Modélisations probabilistes du comportement des matériaux et structures en génie civil* ». Thèse doctorale de l'ENS de Cachan.
- [10] CAPRA B., (1997) « *Modélisation des effets mécaniques induits par les réactions alcali-granulats* ». Thèse doctorale de l'ENS de Cachan.
- [11] GEO, (1999) « *Couplage fissuration - dégradation chimique dans les structures en béton* ». Sous la direction de Torrenti J. M., Ed. Hermès.
- [12] MATTE V., (1999) « *Durabilité des bétons à ultra hautes performances : Rôle de la matrice cimentaire* ». Thèse doctorale de l'ENS de Cachan et l'Université de Sherbrooke.
- [13] RICHEL C., (1992) « *Etude de la migration des radioéléments dans les bétons hydrauliques. Influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts* ». Thèse doctorale de l'Université de Paris XI Orsay.

- [14] **ANDRA, (1998)** « *Synthèse des options initiales de conception d'un stockage de déchets de haute activité et à vie longue (HAVL)* ». Rapport de synthèse.
- [15] **ANDRA, (2000)** « *Etudes pour le stockage des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue* ». Bilan des travaux.
- [16] **SERCOMBE J., Peycelon H., (2001)** « *Modélisation simplifiée de la décalcification et de la précipitation d'ettringite lors de l'attaque sulfatique : Etude du comportement de la pâte de ciment* ». Note Technique CEA Saclay - SCCME N° 122.
- [17] **LI G., (1994)** « *Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans les bétons : comportement des enrobés de déchets radioactifs sulfatés* ». Thèse doctorale de l'ENPC de Paris.
- [18] **LOVERA P., Le Bescop P., Galle C., Adenot F., Bouniol P., Richet C., (1999)** « *Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des colis béton* ». Rapport Technique DESD/SESD/LBSE N°99-201, CEA.
- [19] **REGOURD M., (1982)** « *La résistance du béton aux altérations physiques et chimiques* » dans *Le Béton Hydraulique*, Paris, Ed. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

X. LISTE DES ILLUSTRATIONS

1. Liste des Figures

Figure III- 1 : Schéma général des diverses dégradations chimiques rencontrées dans les bétons. Synoptique de la dégradation chimique des bétons.	80
Figure III- 2 : Organigramme de la décalcification du béton et des différents couplages.	82
Figure III- 3 : Schéma de la géométrie d'une plaquette (épaisseur variable) de la phase 1.	88
Figure III- 4 : Schéma de la géométrie d'une plaquette de la phase 2.	89
Figure III- 5 : Schéma de la géométrie d'une plaquette de la phase 3.	89
Figure III- 6 : Diffractogramme des rayons X de la pâte de ciment durcie, saine de e/c de 0,4	90
Figure III- 7 : Distribution des accès de pores en volume cumulé pour la pâte de ciment saine de e/c= 0,4 et de e/c= 0,6.	91
Figure III- 8 : Distribution différentielle des accès de pores pour la pâte de ciment de e/c= 0,4 et de e/c= 0,6.	92
Figure III- 9 : Détermination des coefficients de diffusion effectifs de la pâte de ciment saine de e/c de 0,4 à l'eau tritiée (HTO).	94
Figure III- 10 : Détermination des coefficients de diffusion effectifs de la pâte de ciment saine de e/c de 0,4 au césium 137 (¹³⁷ Cs).	94
Figure III- 11 : Représentation en diagramme triangulaire Ca-Al-S de pointés d'analyses à la sonde EDS de la pâte de ciment (e/c = 0,4) saine (profondeur 1870 μm depuis la surface d'attaque) ayant subi l'ASSO.	95
Figure III- 12 : Schéma du montage de lixiviation dans la cuve de 2 L [1].	97
Figure III- 13 : Flux d'ions calcium et hydroxyles, DEP (cuve 2 L).	98
Figure III- 14 : Flux d'ions calcium et hydroxyles, DEP (cuve 35 L).	98
Figure III- 15 : Flux d'ions calcium et hydroxyles, ASSO (cuve 2 L).	100
Figure III- 16 : Flux entrant d'ions sulfate, ASSO (cuve 2 L).	101
Figure III- 17 : Flux d'ions calcium et hydroxyles, ASSO (cuve 35 L).	102
Figure III- 18 : Flux entrant d'ions sulfate, ASSO (cuve 35 L).	102
Figure III- 19 : Variations dimensionnelles et massiques des échantillons de pâte de ciment de e/c = 0,4 d'épaisseur H = 4 mm mis en ASSO 8 semaines.	103
Figure III- 20 : Variations dimensionnelles et massiques des échantillons de pâte de ciment de e/c = 0,4 d'épaisseur H = 8 mm mis en ASSO 10 semaines.	104
Figure III- 21 : Photos d'une plaquette saine (a) et de deux plaquettes (b) et (c) de 4mm dégradées 43 jours en milieu sulfaté, observation du faïencage, du réseau de fissures (fissure principale et traversante, fissures secondaires), de la zonation.	105
Figure III- 22 : Schéma de la zonation d'une plaquette de 4mm d'épaisseur dégradée 43 jours en milieu sulfaté.	106
Figure III- 23 : Porosité de la pâte de ciment mis en dégradation 43 jours en milieu sulfaté.	107
Figure III- 24 : Diffractogramme des rayons X de la pâte de ciment dégradée 43 jours en ASSO : Zone centrale.	108
Figure III- 25 : Diffractogramme des rayons X de la pâte de ciment dégradée 43 jours en ASSO : Zone externe.	108
Figure III- 26 : Bilan des flux d'ions hydroxyles et calcium sortant et sulfates entrant pour les expériences de lixiviation en eau pure (DEP) et de lixiviation en milieu sulfaté (ASSO).	109
Figure III- 27 : Variation dimensionnelles et massiques des échantillons de pâte de ciment de e/c = 0,4, d'épaisseurs différentes, mis en DEP.	113
Figure III- 28 : Zonation minéralogique obtenue par DRX de la pâte de ciment (e/c = 0,4) soumise à la DEP.	113
Figure III- 29 : Variations dimensionnelles et massiques des échantillons de pâte de ciment de e/c = 0,4, d'épaisseurs différentes, mis en ASSO.	115
Figure III- 30 : Zonation minéralogique obtenue par DRX de la pâte de ciment (e/c = 0,4) soumise à l'ASSO.	116
Figure III- 31 : Cinétique de décalcification d'un ASSO.	117
Figure III- 32 : Cinétique de propagation du front de précipitation de l'ettringite dans la zone décalcifiée, lors d'un ASSO.	118
Figure III- 33 : Cinétique de propagation du front de précipitation du gypse dans la zone décalcifiée, lors de l'ASSO.	118
Figure III- 34 : Cinétique de précipitation de la largeur de précipitation du gypse dans la zone décalcifiée, lors d'un ASSO.	119

Figure III- 35 : Echéances de fissuration des plaquettes cylindriques et d'épaisseurs variables mises en ASSO.	120
Figure III- 36 : Faciès de fissuration d'une plaquette de 4 mm d'épaisseur ayant subi l'ASSO (vue de la surface d'attaque).	123
Figure III- 37 : Faciès de fissuration d'une plaquette de 8 mm d'épaisseur ayant subi l'ASSO (vue de la surface d'attaque).	123
Figure III- 38 : Faciès de fissuration d'une plaquette de 16 mm d'épaisseur ayant subi l'ASSO (vue de la surface d'attaque et vue en coupe).	124
Figure III- 39 : MEB, Aspect général de la pâte de ciment dans la zone dégradée.	126
Figure III- 40 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la matrice dans la tranche 100 à 300 μm .	126
Figure III- 41 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la matrice dans la tranche 350 à 550 μm .	127
Figure III- 42 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la matrice dans la tranche 550 à 750 μm .	127
Figure III- 43 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la matrice dans la tranche 1 à 1,2 mm.	128
Figure III- 44 : MEB, Détail (a) et (b) de la matrice dans la tranche à 1,3 mm.	128
Figure III- 45 : Images MEB Electrons Rétro Diffusés sur surface polie, échantillon dégradé 10 semaines par une solution de Na_2SO_4 à 15.10^{-2} mol/L.	130
Figure III- 46 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG1-(20 à 60 μm).	133
Figure III- 47 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG2 (120 μm).	133
Figure III- 48 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG3-(250 μm).	134
Figure III- 49 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG4-(350 μm).	134
Figure III- 50 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG5-(450 μm).	135
Figure III- 51 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-G6-(560 μm).	135
Figure III- 52 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG7-(670 μm).	136
Figure III- 53 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG8-(770 μm).	136
Figure III- 54 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG9-(880 μm).	137
Figure III- 55 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG10-(990 μm).	137
Figure III- 56 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG11(1090 μm).	138
Figure III- 57 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone dégradée, échantillon 4923.4-LG12-(1160 μm).	138
Figure III- 58 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone « saine », échantillon 4923.4-LG12'-(1350 μm).	139
Figure III- 59 : MEB, Aspect général (a) et détail (b) de la pâte de ciment dans la zone saine, échantillon 4923.4-LG13-(1870 μm) (LG12 + 0,5 mm).	139
Figure III- 60 : Pointés d'analyse EDS : caractérisation de la pâte saine, et de pâte dégradée après 10 semaines d'ASSO.	141
Figure III- 61 : Superposition zonation minéralogique et photographie MEB, ASSO à l'échéance 12 semaines.	142
Figure III- 62 : Comparaison de la zonation minéralogique obtenue par DRX de la pâte de ciment ($e/c = 0,4$) soumise à la DEP et à l'ASSO, pour l'échéance 12 semaines.	143
Figure III- 63 : Zonation minéralogique obtenue par DRX de la pâte de ciment ($e/c = 0,4$) soumise à l'ASSO, à l'échéance 12 semaines.	145
Figure III- 64 : Evolution des coefficients de diffusion (HTO et Cs) pour la DEP et l'ASSO à diverses échéances en fonction du temps.	151
Figure III- 65 : Evolution des coefficients de diffusion (HTO et Cs) pour la DEP et l'ASSO à diverses échéances en fonction de l'épaisseur dégradée.	152
Figure III- 66 : Evolution des coefficients de diffusion (HTO et Cs) pour la DEP et l'ASSO à diverses échéances en fonction du taux de dégradation (rapport de l'épaisseur dégradée sur l'épaisseur totale).	153
Figure III- 67 : Schéma du matériau « bi-zone »	153
Figure III- 68 : Schéma du matériau « tri-zone »	154

Figure III- 69 : Schéma du dispositif de mesure des allongements longitudinaux et transversaux pendant la DEP et l'ASSO.	157
Figure III- 70 : Flux des espèces lixiviées, pour une pâte de e/c de 0,4 mise en DEP (P04-DEP).	159
Figure III- 71 : Flux des espèces lixiviées, pour une pâte de e/c de 0,6 mise en DEP (P06-DEP).	159
Figure III- 72 : Suivi des variations dimensionnelles des prismes mis en DEP.	160
Figure III- 73 : Flux des espèces lixiviées et consommées, pour une pâte de e/c de 0,4 mise en ASSO (P04-ASSO).	162
Figure III- 74 : Flux des espèces lixiviées et consommées, pour une pâte de e/c de 0,6 mise en ASSO (P06-ASSO).	163
Figure III- 75 : Suivi des variations dimensionnelles du prisme P04-ASSO de e/c 0,4 mis en ASSO.	164
Figure III- 76 : Suivi des variations dimensionnelles du prisme P06-ASSO de e/c 0,6 mis en ASSO.	165
Figure III- 77 : Schéma du suivi de la fissuration, sur l'échantillon P06-ASSO mis en milieu sulfaté 15.10^3 mol/L, sur la face $1,5 \times 16$ cm, face perpendiculaire à la surface d'attaque.	166
Figure III- 78 : Photographies des différentes étapes de la fissuration sur l'échantillon P06-ASSO mis en milieu sulfaté 15.10^3 mol/L, sur la face $1,5 \times 16$ cm, face perpendiculaire à la surface d'attaque.	167
Figure III- 79 : Schéma de l'état de contrainte de la zone où précipite l'ettringite (zone comprimée induisant immédiatement à côté des contraintes de traction endommageant le matériau).	168
Figure III- 80 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour effectuer les essais de gonflement empêché sur les échantillons de pâte de ciment.	170
Figure III- 81 : Variation, à 20 °C, de la viscosité en fonction de la concentration (μ ↗ quand C ↗) d'une solution saline de type chlorure de sodium et variation de la viscosité de l'eau en fonction de la température (μ ↘ quand T ↗).	172
Figure III- 82 : Percolation d'une solution de Na_2SO_4 de concentration 0,35 mol/L au travers d'échantillons cylindriques ($h \times \phi$ 4 en cm) de pâte de ciment CPA de e/c 0,4 (C1) et de e/c 0,6 (C2).	173

2. Liste des Tableaux

Tableau III- 1 : Tableau récapitulatif, des échantillons, des géométries et des essais réalisés pour les trois phases expérimentales.	85
Tableau III- 2 : Composition élémentaire du ciment CPA-CEM I 52,5 R gypse.	86
Tableau III- 3 : Composition du clinker, estimé par la formule de Bogue.	87
Tableau III- 4 : Deux raies principales des minéraux présents dans une pâte CPA-CEM-I et détectables par la méthode de la DRX.	91
Tableau III- 5 : Définition des familles de pores, diamètre en μm .	92
Tableau III- 6 : Répartition en familles de pores de la porosité obtenue pour les deux pâtes de ciment.	92
Tableau III- 7 : Coefficients de diffusion et temps de retard, CPA-CEM I sain.	93
Tableau III- 8 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 4 mm et 8 mm à la première échéance (~ 3 mois).	99
Tableau III- 9 : Désignation des couches et de leurs épaisseurs et désignation des lignes d'analyses correspondantes et de leurs distances par rapport à la surface dégradée.	132
Tableau III- 10 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion (HTO et Cs) du matériau sain et à différentes échéances de dégradation pour la DEP et l'ASSO.	149
Tableau III- 11 : Caractéristiques de l'échantillon de e/c de 0,4 mis en DEP.	158
Tableau III- 12 : Caractéristiques de l'échantillon de e/c de 0,6 mis en DEP.	158
Tableau III- 13 : Caractéristiques de l'échantillon de e/c de 0,4 mis en ASSO.	161
Tableau III- 14 : Caractéristiques de l'échantillon de e/c de 0,6 mis en ASSO.	161
Tableau III- 15 : Comparaisons des flux de calcium (en $mmol/m^2/s^{1/2}$) pour la DEP et l'ASSO pour des e/c différents.	163
Tableau III- 16 : Prévisions sur les débits Q à mesurer.	172
Tableau III- 17 : Bilan des résultats expérimentaux obtenus sur pâte CPA-CEM-I de e/c = 0,4.	175

CHAPITRE IV : MODÉLISATION CHIMIQUE

CHAPITRE IV : MODELISATION CHIMIQUE

SOMMAIRE

I. Etat de l'art	187
II. Rappels succincts de thermodynamique	189
1. Notion d'activité	189
2. Force ionique	189
3. Théorie de Debye - Hückel et relation de Davies	189
4. Loi d'action de masse généralisée ou constante d'équilibre	190
III. Présentation du modèle de Géochimie Transport de L'ENSMP : Hytec	191
1. Présentation de CHESS	191
2. Méthode des composantes de bases	192
3. Principe du transport	194
A. Définition de l'opérateur de transport (cas du transport non réactif)	194
B. Cas du transport non réactif	194
C. Cas du transport réactif	195
4. Couplage Transport – Spéciation chimique	195
5. Influence de la variation de la porosité sur les propriétés de transport (transport réactif)	196
A. Calcul de la porosité dans Hytec	196
B. Découplage Transport - Chimie - Porosité	197
C. Schéma de résolution : Correction concentrations - porosité	198
D. Loi de diffusion fonction de la porosité	198
IV. Objectifs de la Modélisation	200

V. Hypothèses de la Modélisation	200
1. Données de base	200
A. Teneur des composés élémentaires du ciment anhydre	200
B. Evaluation des quantités des hydrates de la pâte	201
C. Prise en compte du rapport e/c	202
D. Constantes thermodynamiques des hydrates	203
2. Données d'entrée pour la pâte de rapport e/c 0,4	203
3. Données d'entrée pour la pâte de rapport e/c 0,6	204
4. Paramètres de la modélisation	206
VI. Résultats de la Simulation	207
1. Simulation de référence et comparaison avec l'expérience	207
A. Simulation de référence : ASSO, 5 semaines pour une pâte de e/c 0,4	207
B. Comparaison Modélisation – Expérience : ASSO, 12 semaines pour une pâte de e/c 0,4	209
2. Etude paramétrique à 5 semaines : simulation de l'ASSO pour une pâte de e/c 0,4	211
A. Impact du paramètre de transport : D	211
B. Impact de la quantité d'AFt initiale	212
C. Impact de la quantité d'AFm initiale	212
D. Impact des C-S-H	213
E. Impact des conditions externes	213
3. Simulation de l'ASSO pour une pâte de e/c 0,6	214
4. Simulation avec rétroaction de l'évolution des propriétés de transport sur la dégradation chimique.	215
A. Calage de la loi de variation du coefficient de diffusion en fonction de la porosité	216
B. Simulation de l'ASSO sur pâte de e/c de 0,4 (diffusion et porosité variables)	218
C. Simulation de l'ASSO sur pâte de e/c de 0,6 (diffusion et porosité variables)	222
VII. Conclusion	224
VIII. Bibliographie (Modélisation chimique)	226
IX. Liste des Illustrations	228
1. Liste des Figures	228
2. Liste des Tableaux	228

CHAPITRE IV : MODÉLISATION CHIMIQUE

Ce chapitre présente une modélisation simplifiée de l'ASSO d'une pâte de ciment portland. Le problème de la modélisation du comportement mécanique et du couplage associé fera l'objet du chapitre suivant.

Après quelques brefs rappels de thermodynamique, les concepts d'un modèle géochimique couplant la résolution de la chimie en milieu saturé et le transport de matière sont présentés. Le rappel des objectifs de la modélisation précède l'exposé des hypothèses et des résultats de la simulation chimique réalisée.

I. ETAT DE L'ART

Au sein d'un stockage, l'eau de site (présente dans la porosité) au contact avec la barrière ouvragée interagit avec celle-ci et permet éventuellement la diffusion des éléments en provenance du stockage vers le milieu extérieur. Des modifications de minéralogie peuvent entraîner des variations de porosité (dissolution – précipitation), et avec elle, des propriétés du milieu poreux (transport, structure, surface réactive, ...).

DIFFUZON et son code simplifié DIFFU-CA permettent une modélisation satisfaisante de la DEP d'un matériau cimentaire. Dès lors que le système chimique étudié devient plus complexe, notamment dans le cas de l'ASSO, DIFFUZON ne peut pas prévoir la précipitation d'une nouvelle phase minérale (non initialement présente dans la matrice cimentaire, par exemple le gypse) et DIFFU-CA ne permet pas de prendre en compte un grand nombre de phases minérales. De plus ils ne permettent pas de considérer la rétroaction de la chimie (dissolution - précipitation) sur le transport.

Or, l'étude des différentes interfaces géochimiques envisagées dans les scénarios de stockage (DEP, ASSO, Carbonatation, Corrosion) montre que les interactions eau - milieu conduisent souvent à des précipitations importantes et notamment de phases nouvelles et néo-formées. Les modifications de porosité induites et leur rétroaction sur les propriétés du milieu poreux, doivent être prises en compte pour la prédiction de la durabilité des matériaux.

La complexité des phénomènes conduit nécessairement à l'utilisation d'un code couplé de chimie transport pour la modélisation de l'ASSO d'une pâte de ciment et qui permette de considérer un grand nombre de phases minérales.

Il existe de multiples modèles géochimiques, faisant appel aux lois de la thermodynamique et pour la plupart plutôt orientés vers la spéciation chimique. Parmi les modèles les plus connus,

on peut citer MINEQL [1], PHREEQE [2] et ses dérivés, REACT du *Geochimist's workbench* [3], EQ3/6 [4].

L'incapacité des modèles des années 90 à donner l'équilibre chimique de surface ou à traiter simultanément plusieurs surfaces à la fois ont conduit le Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP), au travers des travaux de J. Van der Lee [5], à la programmation et au développement du nouvel outil CHES (Chemical Equilibrium with Species and surface) [6]. Cet outil peut tenir compte de l'oxydo-réduction, de la précipitation et de la dissolution, de l'influence de la température et de spécificités colloïdales.

Un des grands intérêts de CHES, étant donné sa robustesse et son indépendance, est de pouvoir le coupler avec des modèles de transport, comme cela a déjà été réalisé, avec les modèles hydrologiques METIS du CIG de l'ENSMP, CALCIUM et SUBIEF d'EDF, HYTEC développée par J. Van der Lee [5], ou encore le module de géochimie de CASTEM 2000, issu de TRIOEF.

De plus avec les récents travaux de V. Lagneau [7], le transport d'une espèce réactive dans un milieu poreux est pris en compte, par un calcul de la porosité à partir des minéraux formés et une rétroaction de celle-ci sur le coefficient de diffusion (via une loi d'Archie modifiée) et par conséquent sur le transport lui-même .

Au cours de cette étude, le code de chimie transport HYTEC de l'Ecole des Mines de Paris est utilisé. Afin de présenter ce modèle, quelques rappels succincts concernant les équilibres chimiques sont tout d'abord présentés.

II . RAPPELS SUCCINCTS DE THERMODYNAMIQUE

1. Notion d'activité

L'activité est une notion introduite par G.N. Lewis. Elle permet de généraliser l'expression des constantes d'équilibre en ramenant la participation de chaque constituant du système à son activité. L'activité d'un ion est influencée par la présence d'autres ions en solution. L'observation montre que plus la concentration totale des ions en solution augmente et plus l'activité ionique diminue. L'activité est donc rarement identique à la concentration d'une espèce, excepté dans le cas d'une solution très diluée.

Dans la plupart des situations, l'activité d'un électrolyte (soluté) s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration devient trop élevée ($C > 0,05 \text{ M}$), il peut être nécessaire de devoir corriger le terme d'activité (A) par l'introduction du coefficient d'activité γ , dépendant essentiellement de la température :

$$A = \gamma \cdot C \quad (\text{IV- 1})$$

2. Force ionique

L'expression de la force ionique est tout d'abord introduite. Elle est une grandeur caractéristique d'une solution donnée, au même titre que le pH. Elle est utilisée dans le modèle de Debye-Hückel et dans la relation de Davies pour l'évaluation des coefficients d'activité des espèces présentes dans une solution donnée.

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^{n_c} z_i^2 \cdot c_i \quad (\text{IV- 2})$$

I : force ionique (mol/L),

n_c : nombre d'espèce en solution,

z_i : charge de l'espèce i (sans dimension),

c_i : concentration de l'espèce i (mol/L).

3. Théorie de Debye - Hückel et relation de Davies

La théorie de Debye-Hückel est basée sur l'interaction électrostatique de deux ions (idéalisés par deux sphères de rayon r). Elle permet d'approcher la valeur expérimentale du coefficient d'activité γ . Pour une température à 25°C , on obtient la formule suivante, valable pour des solutions diluées, jusqu'à des concentrations de $0,1 \text{ mol/L}$:

$$\text{Log } \gamma_i = \frac{a \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot r \cdot \sqrt{I}} \quad (\text{IV- 3})$$

r : rayon de l'ion (dm),

a : 1,13

B : $3,25 \cdot 10^9$

Davies, à partir du modèle de Debye-Hückel, propose une formule similaire (ne faisant pas intervenir le rayon de l'ion) permettant d'obtenir les coefficients d'activité (méthode généralement utilisée dans les codes de chimie). Cette relation semi-empirique permet une meilleure correction de l'activité, notamment pour des forces ioniques $I > 0,3$.

$$\text{Log } \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (\text{IV- 4})$$

A : coefficient de Debye-Hückel

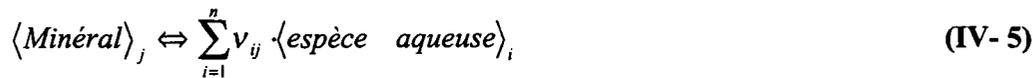
$$A = \frac{1,82 \cdot 10^6}{\sqrt{(\varepsilon \cdot T)^3}} \text{ soit } A = 0,52 \text{ à } 298^\circ\text{K}$$

ε : constante diélectrique de l'eau,

T : température en degré Kelvin

4. Loi d'action de masse généralisée ou constante d'équilibre

L'équation bilan de la réaction de dissolution s'écrit de la façon suivante :



La constante d'équilibre (K_j) de la réaction, encore appelée loi d'action de masse se définit de la manière suivante :

$$K_j = \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_{ij}}}{A_j} = f(T, P) \quad (\text{IV- 6})$$

$$K_j = \frac{\prod_{i=1}^n (m_i \cdot \gamma_i)^{\nu_{ij}}}{X_j \cdot \lambda_j} \quad \forall j \quad (\text{IV- 7})$$

a_i, m_i, γ_i : activité (mol/L), molalité (mol/L) et coefficient d'activité (sans dimension) de l'espèce aqueuse i ,

ν_{ij} : coefficient stœchiométrique de l'espèce i ,

A_j, X_j, λ_j : activité, fraction molaire (mol/L), coefficient d'activité du minéral j .

La constante d'équilibre dépend de la pression et de la température.

III . PRÉSENTATION DU MODÈLE DE GÉOCHIMIE TRANSPORT DE L'ENSMP : HYTEC

Le code HYTEC prend en compte l'hétérogénéité géochimique et/ou hydrogéologique d'un milieu ainsi que la variation de certaines variables (si cette option est choisie) comme la porosité et le coefficient de diffusion, après précipitation et/ou dissolution de phases minérales.

La modélisation du comportement géochimique d'un système contenant à la fois une solution chimique complexe, des minéraux et des colloïdes organiques ou inorganiques ayant des surfaces réactives, repose sur le module CHESS [6]. La modélisation du transport à proprement parler repose lui sur différents modules, on citera :

- METIS, modèle d'écoulement et de transfert 2D en éléments finis [9],
- RT1D, modèle de transfert 1D en différences finies [5] (celui utilisé pour la modélisation),
- RT2D, modèle de transfert 2D en différences finies [7].

La figure ci-dessous (Figure IV- 1) schématise la modularité des différents modèles évoqués précédemment. HYTEC est couplé à CHESS concernant la spéciation chimique alors qu'il peut être couplé à différents modules d'hydrologie (R2D2, METIS, RT1D) concernant le transport .

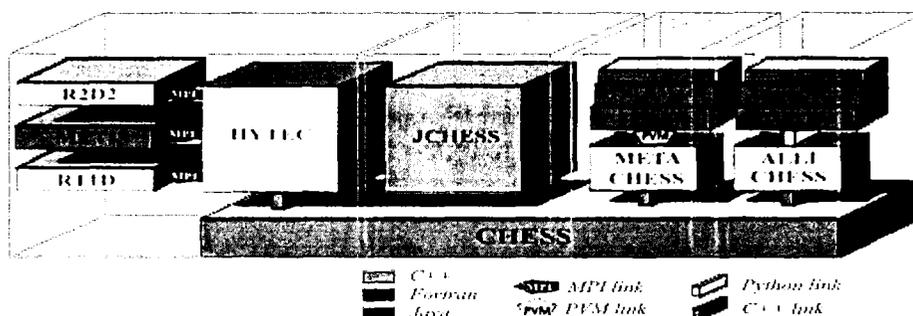


Figure IV- 1 : Structure modulaire globale de CHESS et HYTEC¹.

Le modèle couplé permet d'obtenir une connaissance du comportement interne d'un système hydro-chimique, comme le moment et le lieu exact de formation d'une phase minérale, ou d'une variation locale du pH dû à l'adsorption d'une espèce réactive.

1. Présentation de CHESS

Le modèle CHESS s'intéresse à la description des états d'équilibres chimiques entre les différentes phases d'un système : l'eau, les espèces aqueuses et gazeuses, les colloïdes et les minéraux. Le calcul de l'état d'équilibre d'un système s'opère en cinq grandes étapes i.e. la lecture des données d'entrée, la lecture de la base de donnée thermodynamique, le dépouillement des données et préparation des matrices mathématiques, le calcul de l'équilibre

¹ Schéma téléchargé depuis l'adresse : <http://www.cig.ensmp.fr/~vanderlee/hytec/index.html>

et l'écriture des résultats. La base de données thermodynamiques de CHESSE provient de la base étendue [10] du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL). Cette base de données est accessible sur Internet à l'adresse : <http://chess.ensmp.fr/fr/databases.html>.

Les principales possibilités de CHESSE sont les suivantes :

- Le calcul de la spéciation à l'équilibre d'après la base de données thermodynamiques,
- La correction de l'activité des ions et de la fugacité suivant les formulations de Davies, Davies tronquée et Debye-Hückel,
- La prise en compte de l'oxydo-réduction,
- La prise en compte de phase solide, colloïdale ou minérale,
- La prise en compte automatique de la dissolution d'une phase solide,
- La complexation de surface,
- La correction électrostatique,
- L'échange ionique
- La précipitation de surface,
- L'influence de la température entre 0 °C et 300 °C,
- Le calcul d'un chemin de réaction en fonction d'une ou plusieurs variables,
- Le calcul des diagrammes de stabilité.

Quelques options ne sont pas présentes, comme la possibilité de prendre en compte une cinétique de dissolution pour les solides, des réactions d'oxydo-réduction, la formation de solutions solides et la filiation des éléments radioactifs.

Remarque : Sur le site du CIG de l'ENSMP, une page Web est dédiée à CHESSE à l'adresse suivante : <http://chess.ensmp.fr/fr/index.html>.

2. Méthode des composantes de bases

La méthode des composantes de bases, proposée par Morel en 1983 [11] et utilisée dans CHESSE, consiste à exprimer toutes les espèces chimiques au moyen d'un minimum d'éléments de base, que l'on appelle *composantes de base*.

Une équation bilan de masse est écrite pour chaque espèce de base et chaque espèce dérivée est exprimée en fonction d'une constante de formation et des composantes de base. Le résultat est un ensemble d'équations non linéaires.

La résolution d'un tel système nécessite généralement l'emploi d'une méthode spécifique d'itération, de type Newton-Raphson.

Les deux règles, pour la détermination de cette *base* sont :

1. Les composantes doivent former les éléments de construction de toutes les espèces dans le système,
2. Aucune d'entre elles ne peut être une combinaison linéaire des autres composantes de base.

Il peut exister plusieurs bases répondant à ces deux règles, il faut alors faire un choix au départ.

Considérons le système chimique suivant :

N_s : le nombre d'espèces (espèces aqueuses, ou gazeuses, sites de surface),

N_p : le nombre d'espèces principales,

N_b : le nombre d'espèces de base.

Les lois d'action de masse permettent de calculer l'activité d'une espèce secondaire à partir des activités des seules espèces de la base et d'une constante thermodynamique. Dans le cas général, la loi s'écrit donc :

$$[S_j] = K_j \cdot \prod_{i=1}^{N_p} [C_i]^{\alpha_{ji}} \quad (\text{IV- 8})$$

$[S_j]$: activité de l'espèce dérivée,

K_j : constante de formation de l'espèce j ,

$[C_i]$: activité de la composante de base i ,

α_{ji} : coefficient stœchiométrique i de l'espèce j .

Une concentration totale est associée avec chaque espèce dérivée de la base, qui contient l'espèce de base concernée en tant qu'élément de construction. Soit C_{i_TOT} la concentration totale de l'espèce de base i :

$$C_{i_TOT} = \sum_{j=1}^{N_s} \alpha_{ji} S_j \quad (\text{IV- 9})$$

$$= \sum_j \alpha_{ji} K_j \prod_k [C_k]^{\alpha_{kj}} \quad (\text{IV- 10})$$

La taille de la matrice correspondant au système géochimique est de taille $N_s \times N_b$. Pour un gain de temps de calcul, une bonne gestion d'une telle matrice, comportant de nombreux zéros, est nécessaire.

La méthode de résolution de Newton-Raphson (cf. *Annexes*) est alors utilisée pour minimiser la différence entre les deux termes de l'équation (IV- 10).

$$C_{i_TOT} - \sum_j \alpha_{ji} K_j \prod_k [C_k]^{\alpha_{kj}} = E_i \quad (\text{IV- 11})$$

3. Principe du transport

A. Définition de l'opérateur de transport (cas du transport non réactif)

Le transport des espèces colloïdales, aqueuses ou gazeuses est dominé par l'advection hydrodynamique, la dispersion, la diffusion et la rétention [5].

Dans HYTEC l'opérateur de transport ψ est défini pour une espèce ξ de la manière suivante :

$$\psi(\xi) = \text{div} \cdot \left(\phi \cdot D_{\xi} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \xi - \phi \cdot \vec{u} \cdot \xi \right) \quad (\text{IV- 12})$$

ϕ : porosité,
 \vec{u} : vitesse d'écoulement,
 D_{ξ} : coefficient de dispersion effectif défini par (il inclut le coefficient de diffusion dans l'eau libre D_{ξ}^0 , calculé par Einstein) :

$$D_{\xi} = \tau \cdot D_{\xi}^0 + \alpha_{\xi} \cdot \|\vec{u}\| \quad (\text{IV- 13})$$

α_{ξ} : la dispersivité, spécifique à l'espèce ξ ,

$$D_{\xi}^0 = \frac{kT}{3\pi \cdot \mu(T) \cdot r_{\xi}} \quad (\text{IV- 14})$$

k : constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K),
 T : température (K),
 μ : la viscosité de l'eau, fonction de la température,
 r_{ξ} : rayon de l'espèce ξ
 τ : paramètre correctif permettant de passer du coefficient de diffusion dans l'eau libre d'une espèce au coefficient de diffusion effectif de cette même espèce dans le milieu poreux, tenant compte de la tortuosité ($\tau \in [0, \dots, 1]$).

B. Cas du transport non réactif

Pour le transport, d'une espèce chimique non réactive, symbolisée par C_i , l'équation différentielle partielle de transport est :

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} - \psi(C_i) = 0 \quad (\text{IV- 15})$$

L'équation (IV- 15) peut s'écrire de manière simplifiée lorsque la vitesse d'écoulement est nulle, soit en prenant $D_{\xi} \approx \tau \cdot d_0$ et pour ϕ, τ, d_0 constants :

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} - \phi \cdot \tau \cdot d_0 \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{IV- 16})$$

C. Cas du transport réactif

Pour un système géochimique réaliste, on distingue les fractions mobiles (c_i) des fractions immobiles (\bar{c}_i), avec la concentration totale ($C_i = c_i + \bar{c}_i$). Les concentrations sont ramenées à l'unité de volume du liquide.

Dans le cas du transport réactif, la porosité ne reste pas nécessairement constante, la matrice peut se dissoudre partiellement ou être le siège d'une précipitation d'espèces secondaires. Il est alors nécessaire d'inclure la variation de la porosité dans l'équation de transport.

La résolution d'un tel système requiert une méthode numérique performante (volumes finis, ...). HYTEC utilise l'approche à concentration totale explicite (ACTE) qui permet une meilleure convergence dans le plus grand nombre de situations. Cette approche prend la concentration totale comme variable principale.

Ainsi dans le cas du transport réactif le système (IV- 15) devient :

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} = \psi(c_i) - C_i \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (\text{IV- 17})$$

Cette approche est nommée explicite car les concentrations c_i dans l'opérateur ψ , inconnues au niveau d'itération m , sont estimées à partir des résultats du niveau d'itération $m - 1$.

L'équation (IV- 17) qui décrit la variation de la concentration au cours du temps d'une espèce de la porosité comme étant la somme du terme de transport et d'un terme source résultant de la variation de porosité (et donc de la variation des précipités) s'écrit alors :

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\phi \cdot \tau \cdot d_0 \frac{\partial c_i}{\partial x}) - C_i \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (\text{IV- 18})$$

4. Couplage Transport – Spéciation chimique

Le schéma de résolution (Figure IV- 2) est celui d'un système à itération séquentielle (ou approche à deux pas itérative), méthode performante et facilitant le développement du code.

Deux critères de convergence existent. Le premier concerne la résolution du système chimique (minimisation de l'erreur E_i). Le deuxième est le critère de couplage transport – spéciation chimique.

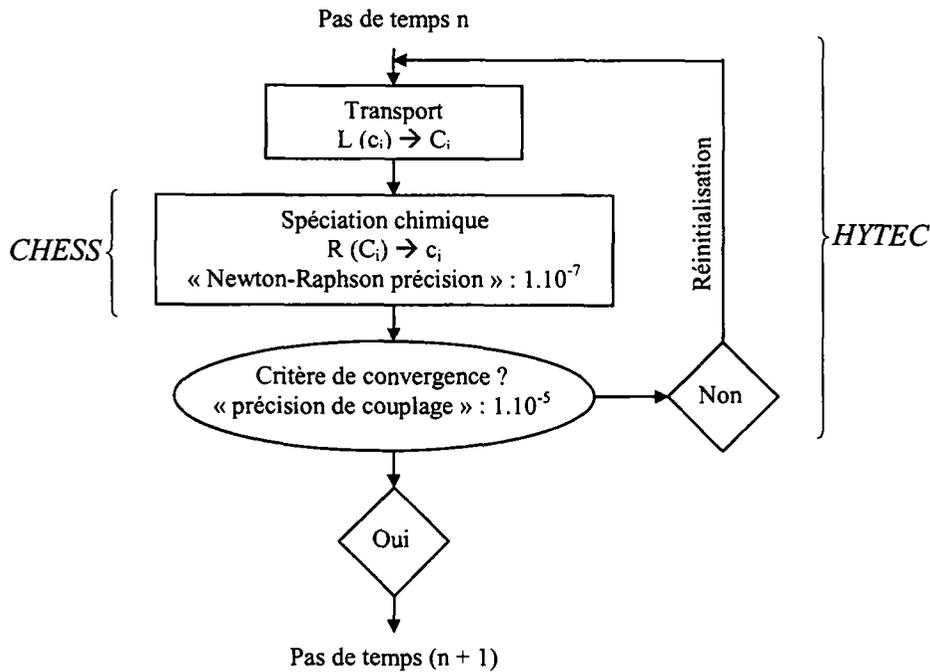


Figure IV- 2 : Diagramme de résolution de HYTEC [8].

5. Influence de la variation de la porosité sur les propriétés de transport (transport réactif)

Lors du transport d'espèces réactives, la précipitation d'espèces secondaires apporte une modification de la porosité locale qui peut avoir une influence sur le transport. Cet aspect, pris en compte dans HYTEC a été étudié et développé par V. Lagneau au cours de sa thèse [7].

A. Calcul de la porosité dans Hytec

La porosité est introduite dans HYTEC à l'aide de la fraction de volume minéral f , exprimée en L/L_{solution} :

$$f = \sum_{j=1}^{N_m} \frac{p_j}{\rho_j} \quad (\text{IV- 19})$$

p_j : quantité de précipité j (mol/ L_{solution})

$\rho_j = 1/V_{M_j}$: densité du minéral, définie comme l'inverse du volume molaire V_{M_j} ,

N_m : nombre de minéraux présents

Une autre fraction volumique peut être utilisée, exprimée en $L/L_{\text{milieu poreux}}$:

$$F = \sum_{j=1}^{N_m} \frac{P_j}{\rho_j} = \phi \cdot f \quad \text{avec} \quad P_j = \phi \cdot p_j \quad (\text{IV- 20})$$

La porosité est définie par :

$$\begin{aligned} \phi &= 1 - F \\ &= \frac{1}{1 + f} \end{aligned} \quad (\text{IV- 21})$$

CHES renvoie la fraction volumique de solides, la porosité est alors évaluée selon l'équation précédente et sa variation de la manière suivante (dérivation de l'équation précédente) :

$$d\phi = -\frac{\phi}{1 + f} \cdot df \quad (\text{IV- 22})$$

La variation de la porosité varie en sens inverse de la variation des concentrations des minéraux, ce qui donne la relation suivante pour un minérale inerte. Cette relation traduit bien l'interdépendance entre porosité et précipité.

$$dP_j = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{d\phi}{\phi} = -\frac{dp_j}{p_j} \quad (\text{IV- 23})$$

B. Découplage Transport - Chimie - Porosité

Les équations symbolisant le transport réactif peut être écrit selon le système suivant (IV- 24) où la résolution de la chimie intègre la variation de porosité.

$$\begin{cases} \phi \frac{\partial C_i}{\partial t} = \phi \cdot \tau \cdot d_0 \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial p_j}{\partial t} \\ \frac{\partial p_j}{\partial t} = k_c \cdot S_p \cdot \left(\frac{C_i}{K_j} - 1 \right) \end{cases} \quad (\text{IV- 24})$$

k_c : paramètre prenant en compte une éventuelle cinétique de réaction,

S_p : surface spécifique de la réaction,

K_j : constante de solubilité de la réaction chimique considérée.

La variation de porosité et la rétroaction sur le système chimique est traité séparément par le système d'équation suivant (IV- 25). La deuxième équation de ce système traduit la conservation de la masse du système chimique.

$$\begin{cases} d\phi = -\frac{\phi}{1+f} df \\ d(C_i + p_j) = 0 \end{cases} \quad (\text{IV- 25})$$

Il restera à adapter la loi de transport en intégrant les variations de la porosité à celles du coefficient de diffusion (§. III -5-D). Le schéma de résolution de la chimie avec la prise en compte de la variation de la porosité est tout d'abord présenté (§. III -5-C).

C. Schéma de résolution : Correction concentrations - porosité

Le schéma numérique retenu dans HYTEC est la résolution de manière itérative des deux systèmes d'équations suivants :

$$\begin{cases} \frac{dp}{dt} = k_c S_p \left(\frac{c}{K} - 1 \right) \\ d(c + p) = 0 \end{cases} \quad (\text{IV- 26})$$

La résolution du système (IV- 26) est effectuée dans CHES et fournit les concentrations intermédiaires c_i et p_i qui permettent la résolution du système (IV- 27).

$$\begin{cases} p_i - p = \frac{p}{1+f} \cdot (f_i - f) \\ (p_i + c_i) - (p + c) = \frac{p+c}{1+f} \cdot (f_i - f) \end{cases} \quad (\text{IV- 27})$$

La variation de porosité est obtenue à l'aide des équations (IV- 22) et (IV- 23).

D. Loi de diffusion fonction de la porosité

La variation de la tortuosité τ avec la porosité est décrite à partir de la loi d'Archie, celle-ci prédit :

$$\tau = \frac{1}{F \cdot \phi} = \phi^{1-ap} \quad (\text{IV- 28})$$

ap : coefficient d'Archie

Cette loi permet de relier les coefficients de diffusion effectif (D_e) et de pore (D_p) à la porosité :

$$\begin{aligned} D_e &= \phi \cdot \tau \cdot d_0 = \phi^{2-ap} \cdot d_0 \\ D_p &= \frac{D_e}{\phi} = \phi^{1-ap} \cdot d_0 \end{aligned} \quad \text{(IV- 29)}$$

D'une façon plus générale et pour tenir compte de l'effet de seuil aux faibles porosités, la loi précédente a été légèrement modifiée, pour rejoindre celle préconisée par Winsauer et al. 1952 :

$$\begin{aligned} D_e &= \phi \cdot \tau \cdot d_0 = (\phi - \phi_0)^{2-ap} \cdot d_0 \\ D_p &= \frac{D_e}{\phi} \approx (\phi - \phi_0)^{1-ap} \cdot d_0 \end{aligned} \quad \text{(IV- 30)}$$

ϕ_0 : seuil de percolation, porosité critique en dessous de laquelle, le transport diffusif est bloqué.

IV . OBJECTIFS DE LA MODÉLISATION

Il s'agit à présent de réaliser une modélisation simplifiée de la dégradation de la pâte de ciment en milieu sulfaté à l'aide du code de géochimie transport, HYTEC. Les objectifs sont multiples, d'une part être capable de reproduire les fronts de dissolution-précipitation des différentes espèces minérales intervenant lors d'une attaque au sulfate de sodium ainsi que leur localisation, en s'appuyant sur les résultats expérimentaux (exposés au *Chapitre III*), d'autre part obtenir un ensemble de profils au cours du temps directement exploitables pour la réalisation de la modélisation mécanique. Enfin, par une étude d'impact des différents paramètres de la modélisation chimique, celle-ci éclairera sur les phénomènes physico-chimiques présents et leur influence sur la dégradation du matériau.

Ainsi, ces objectifs atteints, le calcul final rendra bien compte des effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique d'une pâte de ciment de type CPA, soumise à l'ASSO.

V . HYPOTHÈSES DE LA MODÉLISATION

Toute modélisation réside sur un certain nombre d'hypothèses, qui résultent premièrement de la méconnaissance du matériau modélisé, deuxièmement des capacités informatiques et du temps imparti mis à la disposition du modélisateur et troisièmement du degré de modélisation souhaité qui est fonction des capacités d'exploitation des résultats et de leur utilisation.

Dans un premier temps les hypothèses de la modélisation et leurs justifications seront présentées, puis les résultats de la simulation seront exposés au paragraphe suivant (cf. § VI).

Les paragraphes ci-dessous sont consacrés à l'exposé des hypothèses, données de base et d'entrée pour les deux simulations menées, de l'ASSO sur pâtes, de rapports e/c 0,4 et 0,6.

1. Données de base

Quelques données de base sont nécessaires pour la réalisation de la modélisation chimique. L'évaluation des teneurs des composés élémentaires du ciment permettent de déterminer les quantités des différents hydrates de la pâte moyennant certaines hypothèses et fixant le rapport e/c (de la pâte de ciment durcie considérée).

A. Teneur des composés élémentaires du ciment anhydre

A partir de la composition élémentaire du ciment anhydre (cf. Tableau III- 1), exprimée en gramme d'oxyde pour 100 g de ciment, il est possible de calculer la teneur du composé élémentaire correspondant dans une pâte de ciment de rapport e/c connu, exprimée en mol/L de pâte, à l'aide des expressions (IV- 26) et (IV- 27).

$$n_x = i \cdot \frac{m_{X_i O_j}}{M_{X_i O_j}} \quad (\text{IV- 31})$$

$$n_x' = \frac{n_x}{100} \cdot m_{\text{ciment}}(e/c) \quad (\text{IV- 32})$$

- $X_i O_j$: Oxyde correspondant à X , i et j étant les coefficient stœchiométriques,
 X : Composé (exemple : Ca, Al, S,...),
 m : Masse exprimée en g pour la masse de ciment (fonction du rapport e/c) et en g pour 100 g pour la masse d'oxyde,
 M : Masse molaire (g/mol),
 n : Nombre de moles d'oxyde (mole) pour 100 g,
 n' : Nombre de moles d'oxyde (mole) pour la masse de ciment (fonction du rapport e/c).

B. Evaluation des quantités des hydrates de la pâte

Le tableau ci-dessous (Tableau IV- 1) indique le nombre de moles des composés élémentaires calculé à l'aide des équations (IV- 26) et (IV- 27) ainsi que des teneurs en oxyde de la fiche produit du ciment anhydre.

Oxyde	Masse (g)	Moles d'oxyde (mol)	Composé élémentaire	Moles de composé (mol)
CaO	64,44	1,149	Ca	1,149
SiO_2	20,42	0,340	Si	0,340
Al_2O_3	5,21	0,051	Al	0,102
SO_3	3,68	0,046	S	0,046

Tableau IV- 1 : Nombre de moles de chaque composé élémentaire donné pour 100 g de ciment, à partir de la fiche produit du ciment.

Ces composés sont supposés être répartis de manière stœchiométrique dans les hydrates de la pâte de ciment. De façon à être en mesure de déterminer la quantité (ou nombre de moles par litre de pâte) d'hydrates de la pâte, quatre d'entre eux ont été choisis (guidé par le spectrogramme X et des oxydes). Les phases pures considérées sont les suivantes : la portlandite (CH), le monosulfoaluminate (AFm), l'ettringite (AFt) et un $C-S-H$ de rapport Ca/Si de 1,65.

Ainsi le système ci-dessous (IV- 28) admet une et une seule solution. Il suppose qu'il y a assez de quantité minérale élémentaire pour former tous les corps présents.

$$\begin{cases} S_{Ca} = S_{CH} + 1,65 \cdot S_{C-S-H} + 6 \cdot S_{AFt} + 4 \cdot S_{AFm} \\ S_{Si} = S_{C-S-H} \\ S_{Al} = 2 \cdot S_{AFt} + 2 \cdot S_{AFm} \\ S_S = 3 \cdot S_{AFt} + S_{AFm} \end{cases} \quad \text{(IV- 33)}$$

S_{Ca} , S_{Si} , S_{Al} , S_S , sont les nombres de moles (mol/L de pâte) de calcium, silicium, aluminium et soufre de la pâte de ciment,

S_{CH} , S_{C-S-H} , S_{AFt} , S_{AFm} , sont les quantités (en mol/L de pâte) de portlandite, C - S - H, ettringite et monosulfoaluminate de la pâte de ciment.

La résolution de ce système donne ici : $S_{AFt} < 0$. Cela signifie qu'il n'y a pas assez de soufre disponible pour former de l'ettringite. Or, sur le diffractogramme X de la pâte de ciment durcie saine, les deux phases AFt et AFm ont été détectées. De plus, l'étude bibliographique a montré qu'il n'était pas rare de voir intégrer au sein des C - S - H de l'aluminium à proportion de 2 à 5 % et du soufre.

Le système précédent a donc été modifié en ce sens, considérant finalement que la totalité de l'aluminium n'était pas intégré uniquement dans les deux seules phases alumineuses que sont l' AFt et l' AFm .

Ainsi, pour 2,5 g d' Al_2O_3 intégré dans 100 g de C - S - H on a 0,0245 mol d' Al_2O_3 (masse molaire de Al_2O_3 : 101,96 g/mol) intégré pour 0,5089 mol de C - S - H (masse molaire de C - S - H : 196,5 g/mol), soit 0,0490 mol d' Al pour 0,5089 mol de C - S - H.

La résolution du système donne les quantités de C - S - H, CH, AFt et AFm .

$$\begin{cases} S_{C-S-H} = S_{Si} \\ S'_{Al} = S_{Al} - (0,0490 / 0,5089) \cdot S_{C-S-H} \\ S_{AFt} = (2 \cdot S_S - S'_{Al}) / 4 \\ S_{AFm} = (-2 \cdot S_S + 3 \cdot S'_{Al}) / 4 \\ S_{CH} = S_{Ca} - 1,65 \cdot S_{Si} - 1,5 \cdot S_{Al} - S_S \end{cases} \quad \text{(IV- 34)}$$

C. Prise en compte du rapport e/c

La masse de ciment est une fonction du rapport e/c et s'exprime de la manière suivante. Soit un rapport e/c donné, pour un litre de pâte, l'expression suivante peut être écrite:

$$V_{total} = V_{eau} + V_{ciment} = m_{ciment} \cdot \frac{e}{c} + m_{ciment} \cdot \frac{1}{\rho_{ciment}} = 1 \quad \text{(IV- 35)}$$

L'expression (IV- 31) donne la masse de ciment (exprimée en g) en fonction du rapport massique e/c et de la masse volumique du ciment anhydre ($\rho_{ciment} = 3,12 \text{ g/cm}^3$).

$$m_{ciment} = \frac{1000}{\frac{e}{c} + \frac{1}{\rho_{ciment}}} \quad (IV-36)$$

D. Constantes thermodynamiques des hydrates

Les constantes thermodynamiques utilisées pour les différents hydrates lors de la modélisation ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV- 2).

Phase minéral	Log K	Base	Référence
CH (portlandite)	- 22,84	$(Ca^{2+}) \cdot (H^+)^{-2} (H_2O)^2$	Phreeqe
AFt	- 55,33	$(Ca^{2+})^6 \cdot (SO_4^{2-})^3 \cdot (Al^{3+})^2 \cdot (H^+)^{-12} \cdot (H_2O)^{38}$	Phreeqe
AFm	- 71,49	$(Ca^{2+})^4 \cdot (SO_4^{2-}) \cdot (Al^{3+})^2 \cdot (H^+)^{-12} \cdot (H_2O)^{18}$	Phreeqe
$\bar{C}SH_2$ (gypse)	+ 4,84	$(Ca^{2+}) \cdot (SO_4^{2-}) \cdot (H_2O)^2$	Minteqa2
C-S-H Ca / Si = 1,8	- 32,58	$(Ca^{2+})^{1,8} \cdot (SiO_2aq) \cdot (H^+)^{-3,6} \cdot (H_2O)^5$	Phreeqe
C-S-H Ca / Si = 1,1	- 16,72	$(Ca^{2+})^{1,1} \cdot (SiO_2aq) \cdot (H^+)^{-2,2} \cdot (H_2O)^3$	Phreeqe
C-S-H Ca / Si = 0,8	- 11,08	$(Ca^{2+})^{0,8} \cdot (SiO_2aq) \cdot (H^+)^{-1,6} \cdot (H_2O)^1$	Phreeqe

SiO₂aq est la même espèce que *H₄SiO₄*

Tableau IV- 2 : Constantes thermodynamiques utilisées pour les différents hydrates.

Les conditions externes de la modélisation sont celles de l'expérimentation, une solution de sulfate de sodium (*Na₂SO₄*) de concentration 15 mmol/L.

2. Données d'entrée pour la pâte de rapport e/c 0,4

A partir des quantités de ciment et d'eau utilisées pour la confection de la pâte de ciment de e/c de 0,4 (Tableau IV- 3) et la composition élémentaire du ciment anhydre (Tableau IV- 4), il est possible, en utilisant le système d'équations (IV- 37), de calculer les quantités des principaux hydrates (Tableau IV- 5) de la pâte ainsi fabriquée (C-S-H, portlandite, ettringite et monosulfoaluminate) et d'estimer la porosité correspondante. Ce calcul suppose que l'hydratation de la pâte est complète.

Masse	Pour 1 L de pâte e/c=0,4	Unités
Ciment (<i>m_{ciment}</i>)	1387,90	g
Eau (<i>m_{eau}</i>)	555,16	g
Volumique (<i>ρ_{0,4}</i>)	1,94	g/cm ³

Tableau IV- 3 : Teneurs en ciment et eau de la pâte de ciment fabriquée pour un rapport e/c de 0,4.

Composé élémentaire	Moles de composé (mole pour 100 g ciment)	Moles de composé (mole / L de pâte)
Ca	1,149	15,947
Si	0,340	4,719
Al	0,102	1,416
S	0,046	0,638

Tableau IV- 4 : Nombre de moles de composé par litre de pâte, préparée pour un rapport massique e/c de 0,4.

Remarque : Les données d'entrée dans le modèle de géochimie - transport HYTEC sont les quantités des minéraux exprimées en mol / L de solution. On passe de la quantité exprimée en mol / L de pâte à cette même quantité exprimée en mol / L de solution en divisant cette première par la porosité.

Teneur en minéraux	en mol / L de pâte	en mol / L de solution	Volume molaire (en L / mol)	Volume minéraux (en L / L de pâte)
C - S - H	4,7190	19,419	0,084	0,396
Al'	0,9616			
AFt	0,0785	0,323	0,726	0,057
AFm	0,4022	1,655	0,313	0,126
CH	5,3987	22,217	0,033	0,178
Porosité :				
$\phi = 1 - \sum V_{Hydrates}$				24,3 %
Diffusion (m ² /s)	8,0.10 ⁻¹⁰			

Tableau IV- 5 : Teneurs en minéraux et paramètres de transport pour la simulation de l'ASSO sur pâte de ciment de e/c de 0,4.

La quantité de C - S - H est estimée pour le calcul de la porosité mais n'est pas considérée dans la modélisation chimique.

La porosité ainsi calculée (24,3 %) est très réaliste. Elle est à rapprocher de la valeur déterminée par porosité mercure (26 %).

Le coefficient de diffusion est le même pour toutes les espèces en solution.

3. Données d'entrée pour la pâte de rapport e/c 0,6

A partir des quantités de ciment et d'eau utilisées pour la confection de la pâte de ciment de e/c de 0,6 (Tableau IV- 6) et la composition élémentaire du ciment anhydre (Tableau IV- 7), il

est possible, utilisant l'équation (IV- 31) de calculer les quantités des principaux hydrates (Tableau IV- 8) de la pâte ainsi fabriquée (C-S-H, portlandite, ettringite et monosulfoaluminate) et d'estimer la porosité correspondante.

Masse	Pour 1 L de pâte e/c=0,6	Unités
Ciment (m_{ciment})	1086,35	g
Eau (m_{eau})	651,81	g
Volumique ($\rho_{0,6}$)	1,74	g/cm ³

Tableau IV- 6 : Teneurs en ciment et eau de la pâte de ciment fabriquée pour un rapport e/c de 0,6.

Composé élémentaire	Moles de composé (mole pour 100 g ciment)	Moles de composé (mole / L de pâte)
Ca	1,149	12,482
Si	0,340	3,694
Al	0,102	1,108
S	0,046	0,499

Tableau IV- 7 : Nombre de moles de composé par litre de pâte, préparée pour un rapport massique e/c de 0,6.

Teneur en minéraux	en mol / L de pâte	en mol / L de solution	Volume molaire (en L / mol)	Volume minéraux (en L / L de pâte)
C - S - H	3,694	9,076	0,084	0,310
Al'	0,7523			
AFt	0,0614	0,151	0,726	0,045
AFm	0,3147	0,773	0,313	0,099
CH	4,2259	10,383	0,033	0,139
Porosité : $\phi = 1 - \sum V_{Hydrates}$				40,70 %
Diffusion (m²/s)	16,0.10⁻¹⁰			

Tableau IV- 8 : Teneurs en minéraux et paramètres de transport pour la simulation de l'ASSO sur pâte de ciment de e/c de 0,6.

4. Paramètres de la modélisation

La précision du maillage choisie est la suivante : 1 nœud tous les 0,02 mm, soit 400 nœuds pour une longueur de 8 mm, correspondant à la demi épaisseur des échantillons les plus épais de pâte de ciment expérimentés en ASSO. Les deux premiers nœuds (du nœud 1 au nœud 2) constituent le milieu externe, soit la solution d'attaque de sulfate de sodium et les 398 autres (du nœud 2 au nœud 400) représentent le matériau cimentaire, le nœud 2 constituant l'interface milieu externe / pâte de ciment.

L'instant final choisi pour la modélisation est celui pour lequel l'échantillon est détruit (fissures traversantes et rupture de l'échantillon exposé à l'ASSO) expérimentalement, pour la demi épaisseur 8 mm et le rapport e/c correspondant. Soit un temps final de 50 jours (~ 7 semaines) pour l'échantillon de e/c de 0,6 et de 175 jours (~ 25 semaines) pour celui de e/c de 0,4. Un point de rendez-vous toutes les 6 heures (1/4 de jour) est sélectionné pour avoir accès aux profils des espèces aqueuses et minérales, soit 200 rendez-vous au total pour la simulation de la dégradation de la pâte de ciment de e/c de 0,6 et 700 pour celle de e/c de 0,4.

Les propriétés de transport, coefficient de diffusion et porosité restent, dans un premier temps, constants sur toute la géométrie pendant la simulation.

Aucun complexe (de type $CaSO_4^0$, $NaOH$, ...) en solution n'est considéré, seules les espèces suivantes sont pris en compte : Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Al^{3+} , H^+ , OH^- , H_2O . Les conditions initiales sont celles décrites dans les tableaux ci-dessus (Tableau IV- 5 et Tableau IV- 8), les conditions aux limites sont $[SO_4^{2-}] = 15$ mmol/L, $[Na^+] = 30$ mmol/L, pH = 7, la concentration des autres espèces étant nulle. A l'abscisse maximale (à 8mm) le gradient de concentration est nul.

VI. RÉSULTATS DE LA SIMULATION

L'étude de l'impact des différents paramètres est réalisée pour une simulation de la dégradation chimique d'une pâte de ciment de rapport e/c de 0,4. Le temps final choisi est volontairement inférieur à celui des 25 semaines donné au paragraphe précédent pour des raisons de temps de calcul (environ 1 semaine de temps de calcul pour 25 semaines de temps physique). Le but de cet exercice est de déterminer l'impact des différents paramètres d'entrée sur les résultats de la modélisation. Le temps final de modélisation est donc de 5 semaines : le temps de calcul est alors d'environ 24 heures.

Après la présentation de cette étude, nous exposerons les résultats de la simulation de la dégradation chimique pour des échéances plus longues, correspondant à celle de l'expérimentation et nous comparerons la modélisation avec les résultats expérimentaux.

Enfin, un calcul où les propriétés de transport varient au fur et à mesure que la dégradation chimique progresse fera l'objet du dernier paragraphe.

1. Simulation de référence et comparaison avec l'expérience

A. Simulation de référence : ASSO, 5 semaines pour une pâte de e/c 0,4

Les résultats de la modélisation sont présentés sous forme de graphiques donnant les profils des espèces ioniques en fonction de la profondeur (Figure IV- 3) et les profils des phases solides minérales en fonction de la profondeur (Figure IV- 4). Pour la réalisation de l'étude paramétrique, et une comparaison des profils, on trace les profils des espèces et phases suivantes : Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CH , AFt , AFm , $\bar{C}\bar{S}H_2$ (Figure IV- 5).

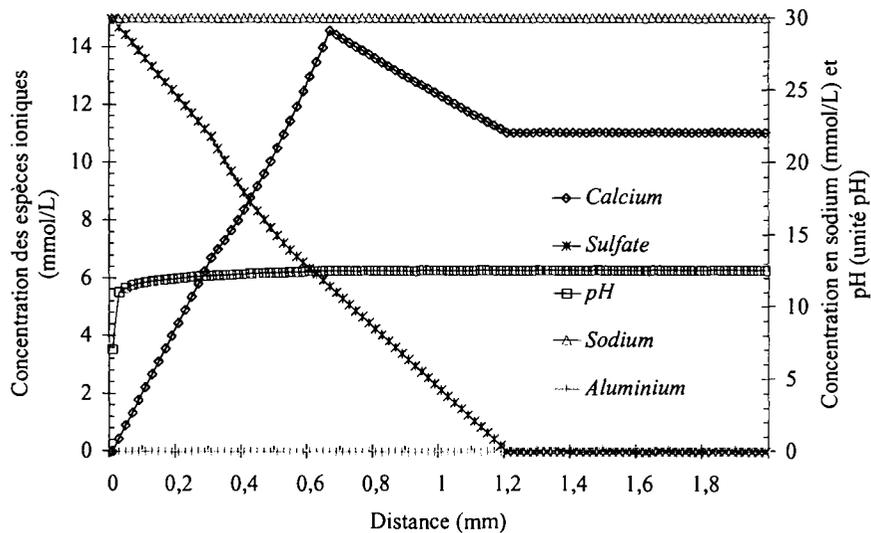


Figure IV- 3 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profil des espèces ioniques et du pH en fonction de la profondeur.

Sur les profils des espèces ioniques (Figure IV- 3), le sodium a diffusé dans l'ensemble du matériau, comme une espèce non réactive. Le pH est de 12,63 dans le matériau sain. La diffusion des ions Na^+ à l'intérieur du matériau conduit à une diminution de la concentration en calcium ($[Ca^{2+}] = 11,08$ mmol/L au lieu de 22 mmol/L classiquement). Le calcium en solution diminue pour atteindre la concentration nulle de la condition aux limites. La concentration est maximale (14,61 mmol/L à la profondeur 0,66 mm) au niveau du front de dissolution de la portlandite (Figure IV- 5). L'aluminium en solution reste très faible. Les sulfates en solution diffusent vers le cœur sain et sont intégrés dans les deux phases sulfatées secondaires, le gypse et l'ettringite. Cette dernière constitue un véritable puit à sulfates. La précipitation de l'ettringite (Figure IV- 4) est accompagnée de la dissolution ou disparition de la deuxième phase alumineuse, l'*AFm*, apportant l'aluminium nécessaire et d'une dissolution partielle de la portlandite apportant le calcium. La précipitation du gypse (Figure IV- 4) s'observe dans une zone décalcifiée (zone où la portlandite est entièrement dissoute), elle mobilise des ions calcium et sulfate en solution apportés respectivement de la dissolution de la portlandite (diffusion progressive des ions calcium vers l'extérieur de la matrice) et de la diffusion (des sulfates) depuis l'extérieur.

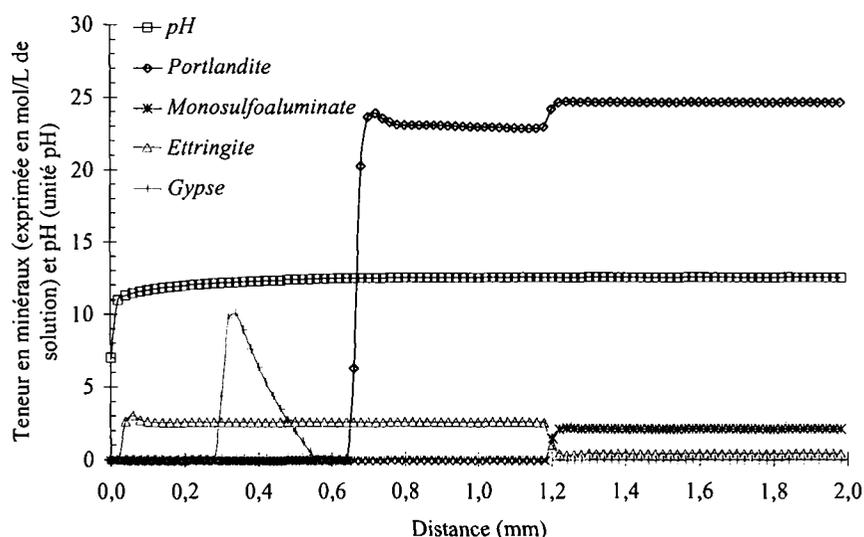


Figure IV- 4 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profil des phases solides minérales et du pH en fonction de la profondeur.

La localisation du pic de gypse dépend des profils en solution des espèces ioniques Ca^{2+} sortant et SO_4^{2-} entrant (Figure IV- 5). Etant donné que les propriétés de transfert (coefficient de diffusion et porosité) sont constantes sur toutes la géométrie modélisée, la pénétration des ions sulfates se fait de manière trop rapide : la transformation $AFm \longrightarrow AFt$ dans le cœur sain, au delà du front de dissolution de la portlandite n'a donc pas de signification physique.

La concentration en sulfate en solution devient nulle là où la transformation $AFm \longrightarrow AFt$ se produit (Figure IV- 5).

Les profils de la modélisation et de l'expérience sont comparés dans le paragraphe suivant, à l'échéance 12 semaines d'ASSO.

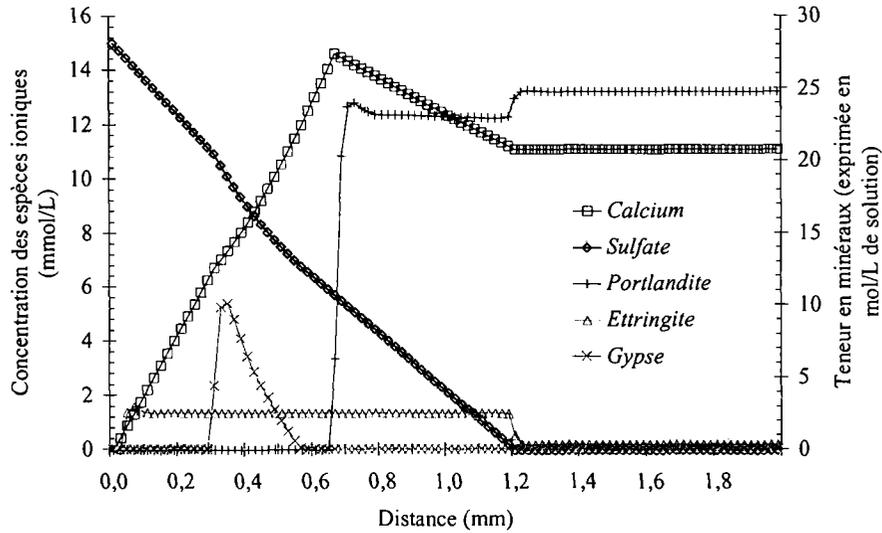


Figure IV- 5 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur.

B. Comparaison Modélisation – Expérience : ASSO, 12 semaines pour une pâte de e/c 0,4

La modélisation simplifiée de l'attaque au sulfate de sodium de la pâte de ciment de e/c de 0,4 pour l'échéance de 12 semaines est présentée sur la figure ci-dessous (Figure IV- 6) avec les hypothèses données dans le tableau du paragraphe précédent (Tableau IV- 5). Les résultats sont du même type que ceux présentés pour l'échéance 5 semaines d'ASSO (Figure IV- 5).

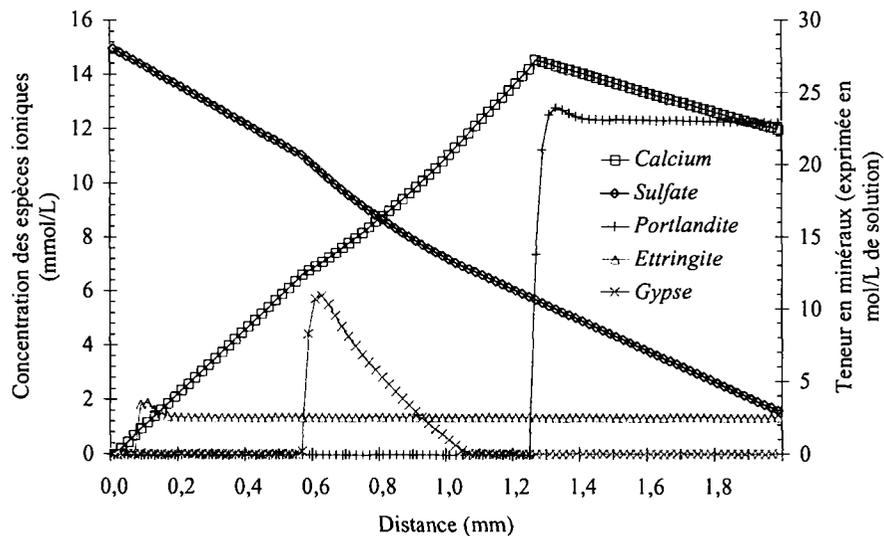


Figure IV- 6 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 12 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur.

La comparaison (Figure IV- 7) de la cinétique de décalcification obtenue expérimentalement avec celle donnée par la modélisation permet de dire que de nombreuses imperfections persistent dans la modélisation simplifiée. Le pic de gypse reste très délocalisé par rapport à l'expérience. Cela réside essentiellement dans le fait que les propriétés de transport restent constantes sur toute la géométrie. La précipitation de l'ettringite peut avoir lieu si du calcium est apporté, notamment par la dissolution d'une partie de la portlandite de la zone encore saine et ainsi expliquer la présence d'un front de dissolution de la portlandite plus étendu qu'en DEP et un flux de calcium sortant légèrement plus faible.

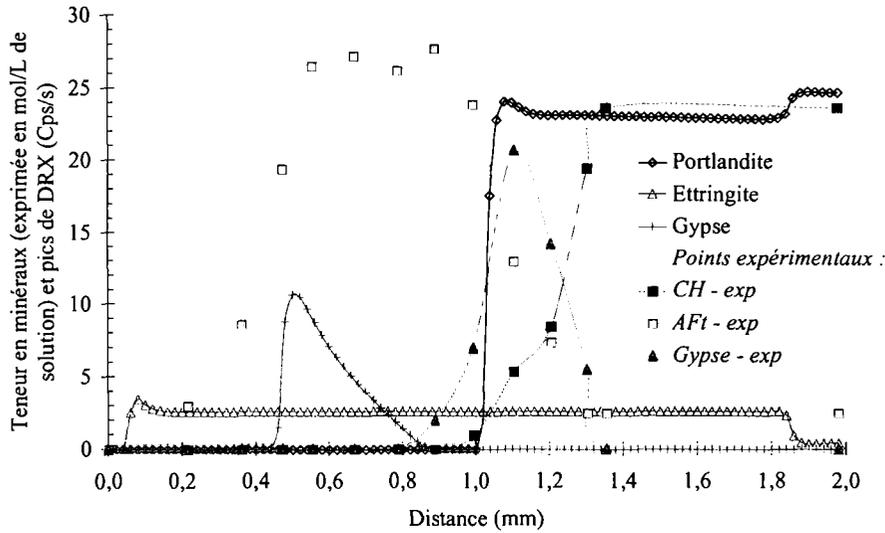


Figure IV- 7 : Comparaison entre la modélisation chimique et l'expérience, à l'échéance 12 semaines.

Afin de discuter et comparer les divers résultats des simulations, une représentation schématique du pic de gypse est proposée ci-dessous (Figure IV- 8).

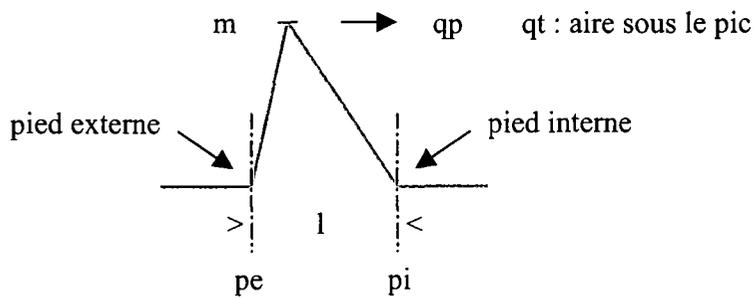


Figure IV- 8 : Représentation schématique du pic de gypse obtenu en modélisation chimique.

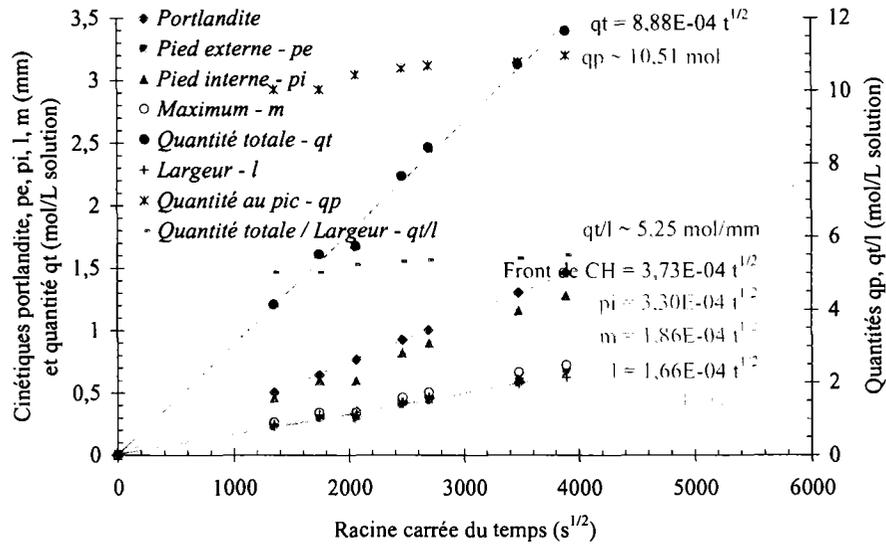


Figure IV- 9 : Cinétiques de dégradation chimique obtenues en modélisation, échantillon de e/c de 0,4.

Sur la figure précédente (Figure IV- 9) sont reportées les avancées des fronts de dissolution de la portlandite et de précipitation du gypse (avec la notation donnée sur le schéma précédent Figure IV- 8) données par la modélisation de l'ASSO sur une pâte de e/c de 0,4. La progression du front de décalcification (front de CH) est assez proche de celle déterminée expérimentalement (à 22 % près, cinétique plus faible en modélisation).

Concernant l'évolution de la largeur du pic de gypse, l'écart est plus fort (la largeur obtenue en modélisation est 40 % plus forte que celle déterminée expérimentalement). La modélisation donne une évolution de la quantité totale (qt : aire sous le pic de gypse) linéaire ($8,88 \cdot 10^{-4} \text{ mm/s}^{1/2}$) avec la racine carrée du temps avec une quantité au pic (qp) constante (10,51 mole) et une quantité totale ramenée à la largeur du pic (qt/l) constante (5,25 mole/mm).

2. Etude paramétrique à 5 semaines : simulation de l'ASSO pour une pâte de e/c 0,4

L'ensemble des résultats de l'étude paramétrique est exposé en *Annexes* (§. XIII). Le but de ce paragraphe est de présenter les tendances observées lors de la variation des divers paramètres d'entrée utilisés pour la réalisation de la modélisation simplifiée de l'ASSO : coefficient de diffusion, quantités des différents hydrates de la pâte de ciment modélisée et des conditions externes d'attaque (concentration en SO_4^{2-}).

A. Impact du paramètre de transport : D

Le coefficient de diffusion influe sur la cinétique de décalcification du matériau. Plus sa valeur est élevée, plus le transport de matière se fera rapidement et l'épaisseur dégradée sera importante.

Le choix de la valeur du coefficient de diffusion plus ou moins faible a plusieurs conséquences :

- La vitesse d'avancée du front de dissolution de la portlandite augmente avec le coefficient de diffusion et inversement,
- Au plus le coefficient de diffusion est faible, au plus pour un temps donné, les pentes des profils en solution des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont raides. D'une part le sodium diffuse moins vite dans le cœur sain, la concentration en calcium reste alors plus élevée et d'autre part la diffusion globale étant plus faible, la zone dégradée est plus étroite,
- La phénoménologie n'est pas modifiée, même si dans le cas où D est faible, le pic de gypse semble se positionner plus près du front de dissolution de la portlandite (effet dû à taille restreinte dans ce cas de la zone dégradée),
- La position du pied interne du pic de gypse semble influencé par la pente du profil en solution des ions SO_4^{2-} .

B. Impact de la quantité d'*AFt* initiale

La quantité d' *AFt* initiale prise pour la simulation ne semble pas affecter les profils minéraux et en solution obtenus. En effet, les vitesses d'avancée des fronts de dissolution de la portlandite et de l' *AFm* et de précipitation de l' *AFt* et du gypse sont identiques à celles déterminées lors de la simulation présentée au paragraphe VII-1-A.

Enfin, la quantité d' *AFt* finale dans la zone dégradée ne dépend pas de sa quantité initiale, mais plutôt de la quantité d' *AFm* initiale.

C. Impact de la quantité d'*AFm* initiale

La quantité d' *AFm* initiale prise pour la modélisation modifie la zonation minéralogique, notamment la position du pic de gypse (par déplacement des équilibres chimiques) dans la mesure où l' *AFm* est la seule source d'aluminium disponible dans le matériau pour former l' *AFt*.

Plusieurs remarques ressortent de ces simulations et de l'impact de la quantité d' *AFm* initiale sur les résultats :

- La transformation $AFm \rightarrow AFt$ a lieu plus profondément (vers le cœur sain) lorsque l' *AFm* est en plus faible teneur. L'aluminium est disponible uniquement dans l' *AFm*. En moins grande quantité, sa dissolution est alors accélérée.
- La pente du profil de sulfate en solution est diminuée (en valeur absolue) ce qui déplace le positionnement du pied interne du pic de gypse venant se positionner à cheval sur le pied de dissolution de la portlandite,
- Le pied externe du pic de gypse (Figure IV- 8) ne varie pas selon la profondeur,

- Moins grande est la quantité d' *AFm* disponible dans le cœur sain plus grande est la quantité de gypse précipité.
- S'il y a moins d' *AFm* dans le cœur sain, cela signifie qu'il y a potentiellement moins d'aluminium disponible pour la formation d' *AFt* secondaire et donc plus de sulfate pour la précipitation de gypse.

D. Impact des C-S-H

La prise en compte des *C-S-H* dans la modélisation (Figure IV- 10) est discutable dans la mesure où la simple écriture des équations d'équilibre relatives à trois *C-S-H* particuliers ne permet pas de décrire de manière correcte la décalcification de ces minéraux. Le calcul est effectué à partir des données du Tableau IV- 2 (*LogK* des trois *C-S-H* considérés) et du Tableau IV- 5 (la teneur du *C-S-H* initial est 0,396 L/Lpâte et son rapport Ca/Si vaut 1,8).

Les *C-S-H* de rapport *Ca/Si* de 1,1 utilisés pour cette modélisation correspondent à des *C-S-H* décalcifiés.

Ceci étant, avec les hypothèses faites, il apparaît que la prise en compte des *C-S-H* diminue la cinétique de dégradation : le front de dissolution de la portlandite avance moins vite. De plus le gypse est en quantité plus importante (à cause des gradients de calcium et sulfates en solution plus forts).

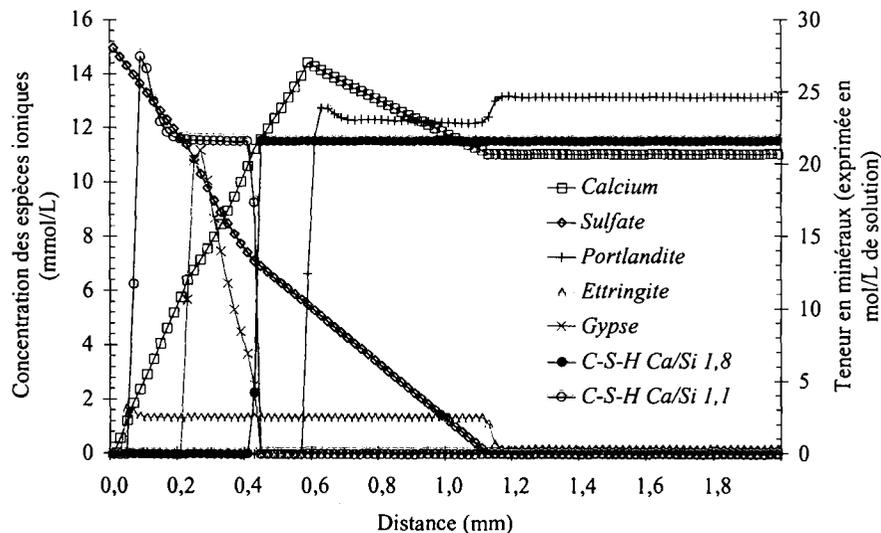


Figure IV- 10 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases minérales hors AFm, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact de la prise en compte des C-S-H.

E. Impact des conditions externes

L'augmentation de la concentration de la solution d'attaque profite à la précipitation du gypse et uniquement. La quantité de gypse précipité est plus importante (pic plus large et plus haut)

et celui ci se positionne au même endroit à gauche mais s'étale plus vers le pied de dissolution de la portlandite en raison d'une teneur en sulfate en solution plus élevée (soit ici un gradient plus fort).

Il n'y a pas de modification des avancées des fronts de précipitation de l'*AFt* et de dissolution de la portlandite et de l'*AFm*.

3. Simulation de l'ASSO pour une pâte de e/c 0,6

La modélisation simplifiée de l'attaque au sulfate de sodium de la pâte de ciment de e/c de 0,6 pour l'échéance de 5 semaines est présentée sur la figure ci-dessous (Figure IV- 11) avec les hypothèses données dans le tableau du paragraphe précédent (Tableau IV- 8).

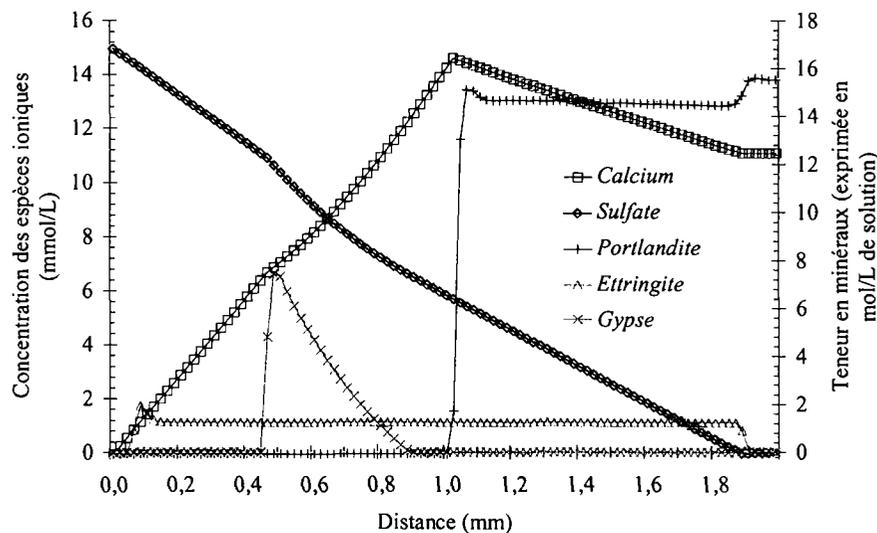


Figure IV- 11 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,6.

Ces résultats sont à comparer avec ceux de la simulation réalisée pour le e/c de 0,4 à la même échéance (ASSO à 5 semaines Figure IV- 5). L'augmentation du coefficient de diffusion d'une part et la diminution des quantités des différents minéraux solides d'autre part conduit à une augmentation importante de la cinétique de dégradation.

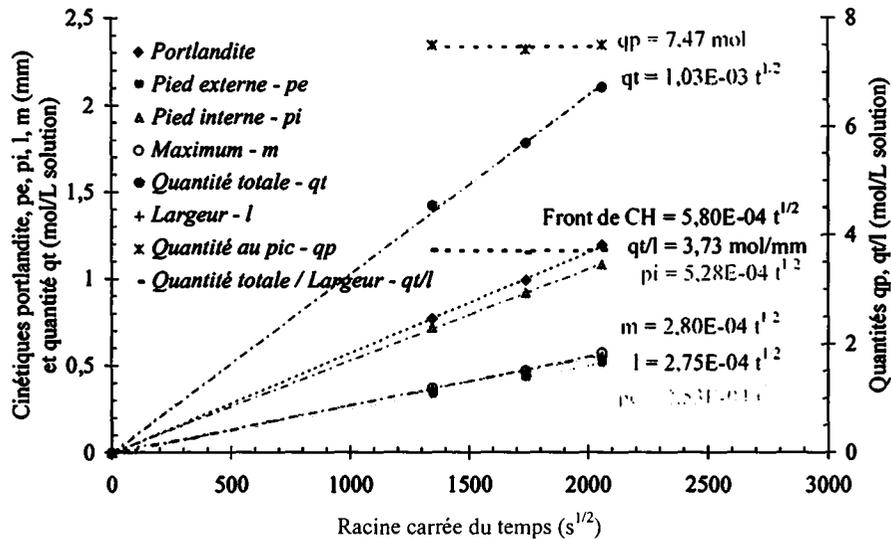


Figure IV- 12 : Cinétiques de dégradation chimique obtenues en modélisation, échantillon de e/c de 0,6.

Sur la figure précédente (Figure IV- 12) sont reportées les avancées des fronts de dissolution de la portlandite et de précipitation du gypse (avec la notation donnée sur le schéma précédent Figure IV- 8) données par la modélisation de l'ASSO sur une pâte de e/c de 0,6. La progression du front de décalcification (front de CH) est 35,7 % (~ 1/3) plus rapide (de 3,73.10⁻⁴ mm/s^{1/2} pour la pâte de e/c de 0,4 à 5,80.10⁻⁴ mm/s^{1/2} pour la pâte de e/c de 0,6) que pour la pâte de e/c de 0,4.

Concernant l'évolution du pic de gypse (cinétique, largeur et différentes quantités), les tendances sont les mêmes avec : une évolution de la quantité totale (qt : aire sous le pic de gypse) proportionnelle (1,03.10⁻³ mm/s^{1/2}, augmentation de 14,6 % par rapport à la simulation sur la pâte de e/c de 0,4) à la racine carrée du temps avec une quantité au pic (qp) constante (7,47 mole, plus faible de 28,9 % par rapport au cas précédent) et une quantité totale ramenée à la largeur du pic (qt/l) constante (3,73 mole/mm diminuée de 28,9 %). Cette diminution est due au fait qu'à plus faible e/c, les quantités d'hydrates initialement sont plus faibles. Les produits néo-formés sont donc en plus faibles quantités (gypse et ettringite) et la porosité plus importante.

L'avancée du maximum du pic de gypse (m) a augmenté de 33,6 % (de 1,86.10⁻⁴ mm/s^{1/2} pour la pâte de e/c de 0,4 à 2,80.10⁻⁴ mm/s^{1/2} pour la pâte de e/c de 0,6). Cette augmentation est à rapprocher de l'avancée du front de dissolution de CH, du même ordre.

4. Simulation avec rétroaction de l'évolution des propriétés de transport sur la dégradation chimique.

Le fait de choisir un coefficient de diffusion constant pour l'ensemble de la géométrie (saine et altérée) ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante l'ensemble de la phénoménologie de l'essai modélisée. Le fait de pouvoir prendre en considération l'influence

de la porosité sur les propriétés de transport via une loi définie préalablement semble plus adéquat dans cette description phénoménologique de l'ASSO.

L'option porosité variable est donc utilisée ici. Cela signifie que le coefficient de diffusion est une fonction de la porosité. La loi donnant le coefficient de diffusion en fonction de la porosité est calée. La porosité disponible est fonction de la porosité initiale et des minéraux présents (s'étant dissous ou ayant précipité).

Après la présentation de l'allure de la loi utilisée, nous exposerons un calcul simplifié modélisant l'ASSO sur une pâte de e/c 0,4 (et un autre sur pâte de e/c de 0,6) que nous comparerons à un calcul modélisant la DEP sur matériau identique.

A. Calage de la loi de variation du coefficient de diffusion en fonction de la porosité

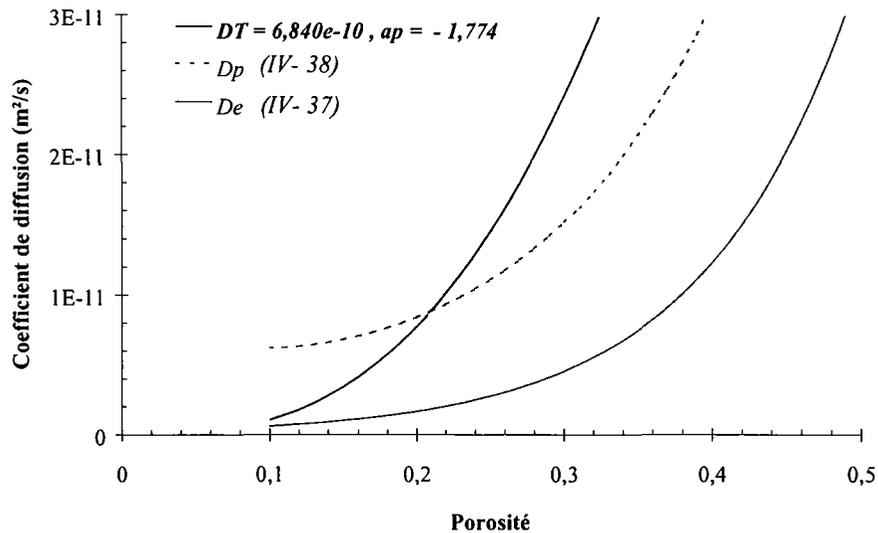


Figure IV- 13 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la porosité.

Tognazzi a proposé une loi exponentielle reliant la porosité (ϕ) au coefficient de diffusion effectif (loi D_e sur la Figure IV- 13). Cette relation a été déterminée pour des pâtes CPA-CEM-I (essai de diffusion sur pâte de différents e/c) [12], soit :

$$D_e = \text{Exp}(9,95 \cdot \phi - 29,1) \quad (\text{IV- 37})$$

Cette loi permet de décrire l'évolution du coefficient de diffusion du matériau cimentaire en fonction de son état d'altération. En effet la dégradation du matériau se traduit par une décalcification de la matrice cimentaire et une augmentation de la porosité. Ainsi est reliée la porosité au coefficient de diffusion [13].

On peut alors définir à partir de (IV- 37) une loi liant le coefficient de diffusion de pore à la porosité (loi D_p sur la Figure IV- 13) :

$$D_p = D_e / \phi = \frac{1}{\phi} \cdot \text{Exp}(9,95 \cdot \phi - 29,1) \quad (\text{IV- 38})$$

Dans HYTEC une loi puissance est proposée (Figure IV- 13) pour relier la porosité au coefficient de diffusion de pore. Cette loi fait intervenir la tortuosité (T) et deux coefficients de calage (D) et (ap) ou coefficient de Archie (cf. IV- 30 avec $d_0 = DT$), soit :

$$D_p = D \cdot T \cdot (\phi - \phi_0)^{(1-ap)} \quad (\text{IV- 39})$$

Le calage des paramètres DT et ap ont été déterminées afin d'obtenir une épaisseur dégradée en accord avec celle déterminée expérimentalement, pour la DEP et pour l'ASSO. Les calculs sont effectués pour la pâte de e/c de 0,4. Les minéraux et leurs quantités sont donnés dans le tableau du §-V (Tableau IV- 5). Seules les conditions externes changent entre la modélisation de la DEP (concentrations nulles pour toutes les espèces en solution) et celle de l'ASSO (solution de sulfate de sodium de concentration 15 mmol/L).

Les deux figures suivantes présentent l'impact de la loi D_p choisie sur la cinétique de décalcification en DEP (Figure IV- 14) puis en ASSO (Figure IV- 15). La comparaison est effectuée entre les fronts de dissolution de la portlandite obtenus en modélisation et expérimentalement (à l'aide des grattages).

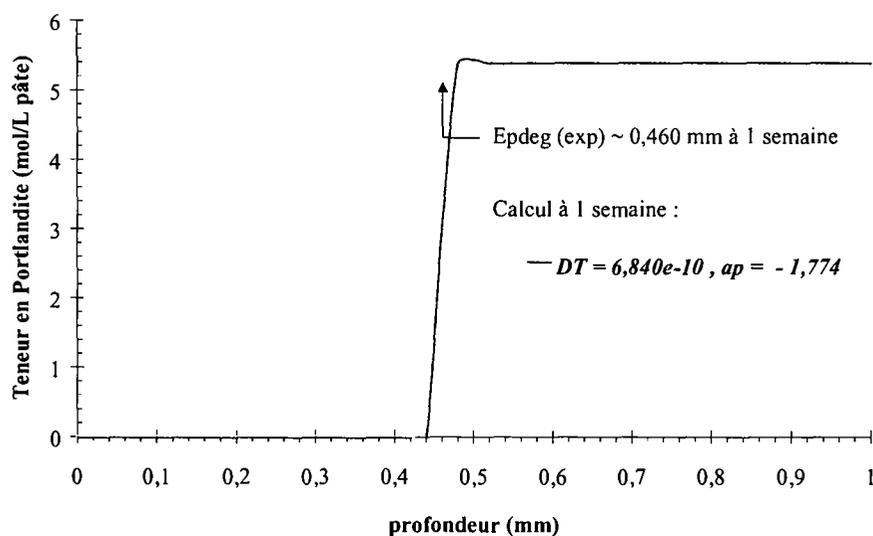


Figure IV- 14 : Calage de la loi donnant D_p en fonction de la porosité sur la cinétique de dégradation, DEP à une semaine sur pâte de e/c de 0,4.

La superposition des résultats expérimentaux et de la simulation, à l'échéance une semaine, est obtenue pour le couple de paramètres suivant ($DT = 6,845e-10$; $ap = -1,774$) pris pour le calage de la loi donnant l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la porosité.

En DEP, l'épaisseur dégradée déterminée expérimentalement est de 0,46 mm à l'échéance une semaine. En considérant les paramètres pré-cités ($DT = 6,845e-10$; $ap = -1,774$), la dissolution de la portlandite est obtenue pour une profondeur comprise entre 0,44 et 0,48 mm (Figure IV- 14), d'où un bon accord entre l'expérience et la simulation réalisée.

En ASSO, l'épaisseur dégradée déterminée expérimentalement à la même échéance est de 0,373 mm. La même loi $D_p(\phi)$ que précédemment est utilisée ($DT = 6,845e-10$;

$ap = -1,774$) pour réaliser la simulation en ASSO. La dissolution totale de la portlandite est alors obtenue pour une profondeur comprise entre 0,28 et 0,34 mm. La dissolution partielle de la portlandite, de l'ordre de 0,2 mol/L de pâte, s'effectue pour une profondeur comprise entre 0,42 et 0,46 mm (Figure IV- 15). Finalement, dans ce cas un assez bon accord entre simulation effectuée et les résultats expérimentaux.

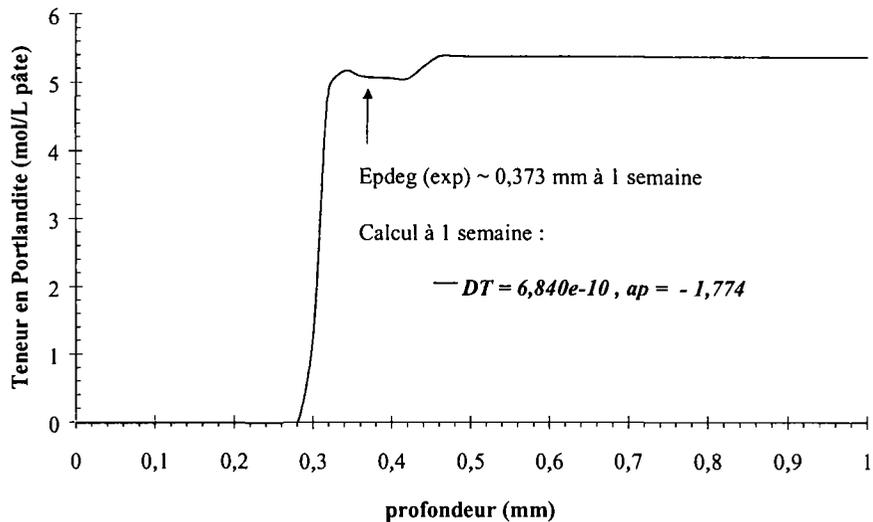


Figure IV- 15 : Calage de la loi donnant D_p en fonction de la porosité sur la cinétique de dégradation, ASSO à une semaine sur pâte de e/c de 0,4.

Bilan : Les simulations suivantes sont menées en utilisant la loi $D_p(\phi)$, intégrant le couple de paramètres : ($DT = 6,845e-10$; $ap = -1,774$)

B. Simulation de l'ASSO sur pâte de e/c de 0,4 (diffusion et porosité variables)

Les conditions de la simulation de l'ASSO sont les suivantes (sur pâte de e/c = 0,4) :

- Conditions initiales : Tableau IV- 5,
- Conditions externes : Na_2SO_4 de concentration 15 mmol/L,
- Propriétés de transport : $D_p = DT \cdot \phi^{(1-ap)}$ avec $DT = 6,845e-10$ et $ap = -1,774$

L'allure générale des profils des différents minéraux est sensiblement la même que lors de la simulation réalisée à propriétés de transport constantes sur toute la géométrie et indépendamment du temps (Figure IV- 5).

Les deux figures ci-après présentent les résultats de la simulation à deux échéances de dégradation données, à 5 semaines (Figure IV- 16) et à 12 semaines (Figure IV- 17). La première échéance permet de faire une comparaison avec une simulation de la DEP au même

instant (Figure IV- 18). A l'échéance 12 semaines, les résultats de la simulation et de l'expérience sont présentés sur un même graphique (Figure IV- 19).

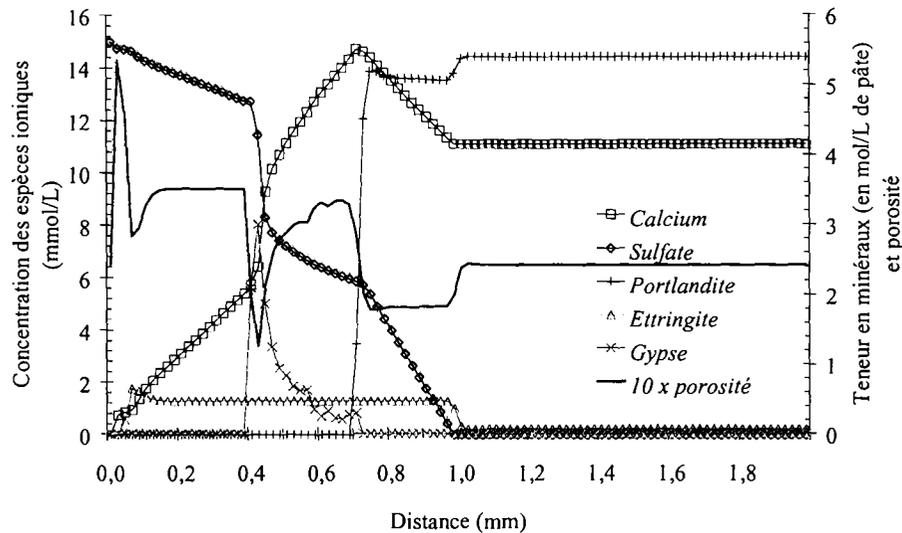


Figure IV- 16 : Simulation de l'ASSO (diffusion et porosité variables) à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium, du sulfate et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,4.

Toutefois, les positionnements des fronts (apparition et disparition des phases minérales) diffèrent.

La dissolution de la portlandite s'opère toujours en deux temps. La dissolution partielle ($\sim 0,5$ mol/L pâte) intervient à une profondeur moindre ($\sim 1,0$ mm à 5 semaines, Figure IV- 16, au lieu de $\sim 1,2$ mm précédemment, Figure IV- 5).

Le pic de gypse se trouve décalé vers la droite ($\sim 0,44$ mm à 5 semaines, Figure IV- 16, au lieu de $\sim 0,34$ mm précédemment, Figure IV- 5).

Les profils en solution (liés aux profils des minéraux à cause du respect de l'équilibre local et donc aux précipitations – dissolution et sur le coefficient de diffusion local) ne sont plus linéaires. On observe un premier puit en calcium et sulfate où précipite le gypse puis un deuxième où précipite l'ettringite.

Le calcul de la porosité (Figure IV- 16) est évaluée à partir des minéraux présents et de leur volume molaire. La superposition des profils en minéraux et de la porosité calculée montre que la porosité diminue lors de la précipitation de l'ettringite dans la zone non décalcifiée et qu'elle augmente lors de la dissolution de la portlandite. Le minimum absolu de porosité est atteint au pic de gypse (aux 2/3 de la surface d'attaque, en zone décalcifiée).

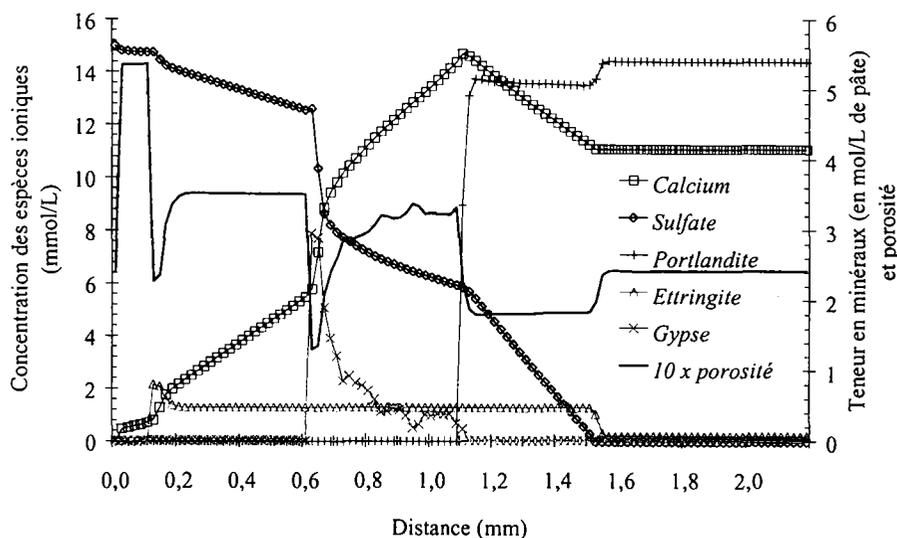


Figure IV- 17 : Simulation de l'ASSO (diffusion et porosité variables) à l'échéance 12 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium, du sulfate et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,4.

Concernant l'échéance 5 semaines, il est intéressant de comparer la simulation simplifiée de l'ASSO (Figure IV- 16) avec celle de la DEP (Figure IV- 18). Plusieurs observations se dégagent de cette confrontation. Le profil de calcium en solution est linéaire et l'épaisseur dégradée (dissolution totale de la portlandite) est plus importante en DEP.

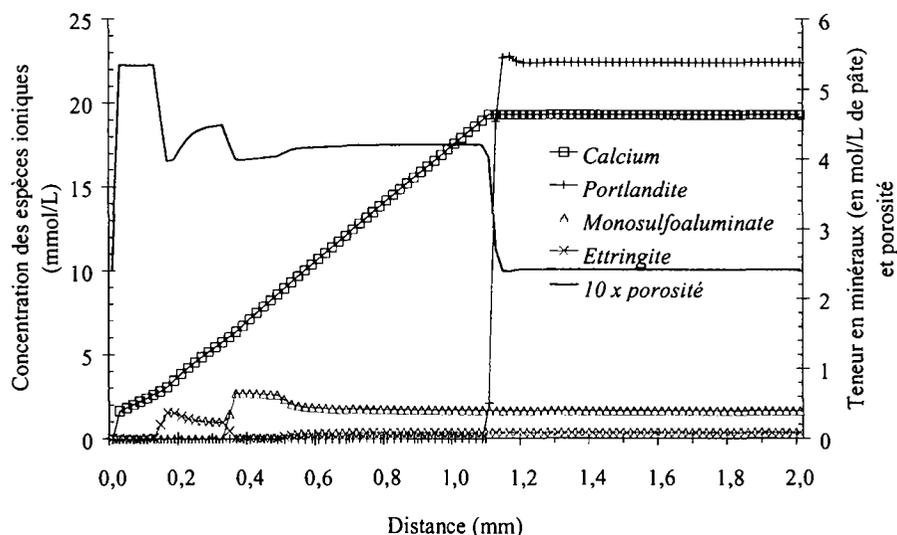


Figure IV- 18 : Simulation de la DEP (diffusion et porosité variables) à l'échéance 5 semaines, profils des phases AFm, AFt, CH, du calcium et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,4.

Lors de la simulation de l'ASSO, la précipitation des espèces secondaires (gypse et ettringite) induit une diminution de la porosité et par suite du coefficient de diffusion ce qui provoque un

« ralentissement » de la dégradation générale du matériau et confirme l'expérience. En effet, sur les échantillons issus de l'ASSO, l'épaisseur dégradée est moins importante et le coefficient de diffusion plus faible que pour les échantillons ayant subi la DEP.

Dans le cas de la DEP, la porosité ne fait qu'augmenter lorsqu'on se déplace du cœur sain vers la surface d'attaque. Une faible précipitation d'ettringite est notée (par manque de produit permettant sa précipitation) dans la zone décalcifiée la plus externe, n'ayant qu'une très faible influence sur la porosité.

Sur la figure suivante (Figure IV- 19) sont reportés les profils en minéraux issus de la modélisation chimique ainsi que ceux issus de la DRX. Une assez bonne reproduction est observée concernant les profils de la portlandite et de l'ettringite. Le pic de gypse quant à lui reste délocalisé par rapport à l'expérience. Il se situe environ aux 2/3 de la surface d'attaque, dans la zone décalcifiée (zone où la portlandite est entièrement dissoute).

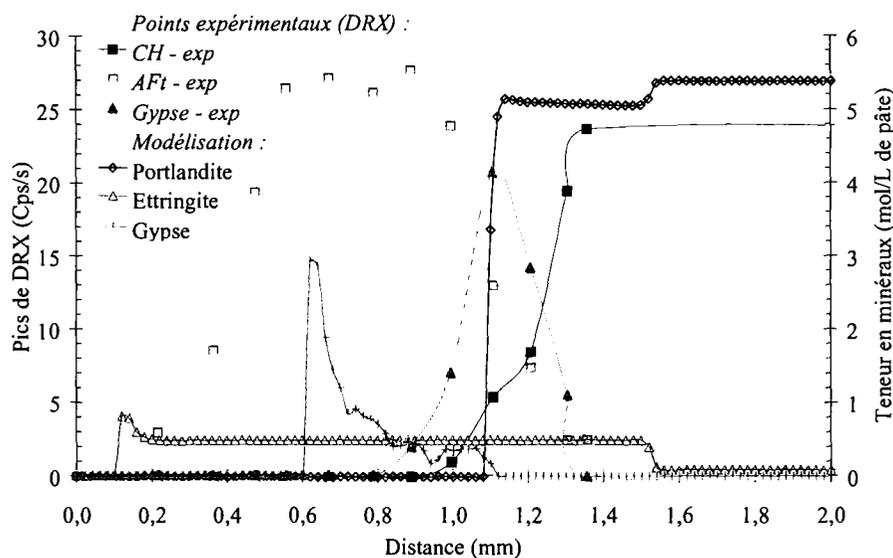


Figure IV- 19 : Comparaison entre la modélisation chimique et l'expérience, à l'échéance 12 semaines, ASSO pâte e/c 0,4 et coefficient de diffusion variable.

Cette modélisation simplifiée de l'ASSO qui tient compte de la rétroaction des précipités sur les propriétés de transport permet de mettre en évidence l'importance que revêt cet aspect dans l'obtention de profils convenables en minéraux. Cela montre en particulier que le fait d'avoir un coefficient de diffusion plus fort dans la zone décalcifiée par rapport à celui de la zone saine a tendance à déplacer les équilibres (principalement pour le gypse) vers le pied de dissolution de la portlandite, ce qui est là encore, en accord avec l'expérience. De plus un coefficient plus faible dans la « zone saine » ralentit la pénétration des ions sulfates dans le cœur sain ce qui influe directement sur la position du front de précipitation de l'ettringite.

Remarque : C'est à partir de cette simulation (a priori la plus réaliste) et notamment des profils en minéraux présentés sur les figures précédentes (Figure IV- 16 et Figure IV- 17) que la modélisation mécanique sera réalisée.

C. Simulation de l'ASSO sur pâte de e/c de 0,6 (diffusion et porosité variables)

Les conditions de la simulation de l'ASSO sont les suivantes (sur pâte de e/c = 0,6) :

- Conditions initiales : Tableau IV- 8,
- Conditions externes : Na_2SO_4 de concentration 15 mmol/L,
- Propriétés de transport : $D_p = DT \cdot \phi^{(1-ap)}$ avec $DT = 6,845e-10$ et $ap = -1,774$

La Figure IV- 20 présente les résultats de la simulation de l'ASSO effectuée sur une pâte de e/c de 0,6. Les profils obtenus sont à comparer avec ceux obtenus sur la pâte de e/c de 0,4 (Figure IV- 16) à la même échéance. Ils sont de même type, seule la cinétique de décalcification change. L'épaisseur dégradée atteinte pour la pâte de e/c de 0,6 est environ deux fois plus importante à l'échéance 5 semaines ($\sim 0,78$ mm, Figure IV- 16, pour la pâte de e/c de 0,4 contre $\sim 1,6$ mm, Figure IV- 20, pour celle de e/c de 0,6).

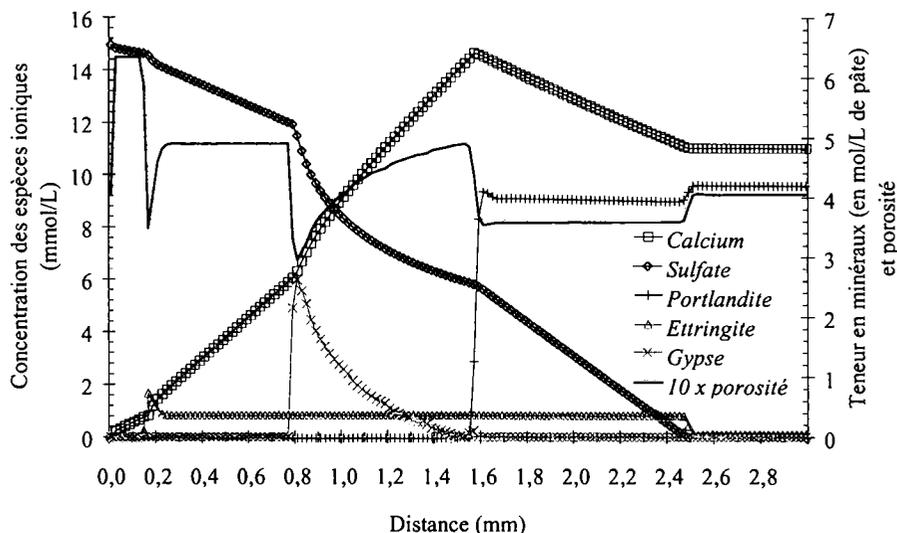


Figure IV- 20 : Simulation de l'ASSO (diffusion et porosité variables) à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium, du sulfate et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,6.

L'impact de la rétroaction des propriétés de transport sur la dégradation semble moins visible en particulier le positionnement du front de précipitation de l'ettringite. La porosité initiale est plus forte ce qui induit un coefficient de diffusion plus fort et donc une dégradation plus rapide.

La simulation de la DEP dans les mêmes conditions est présentée sur la Figure IV- 21. L'épaisseur dégradée est légèrement plus forte ($\sim 1,94$ mm) pour la DEP par rapport à l'ASSO comme pour la simulation menée pour le plus faible e/c.

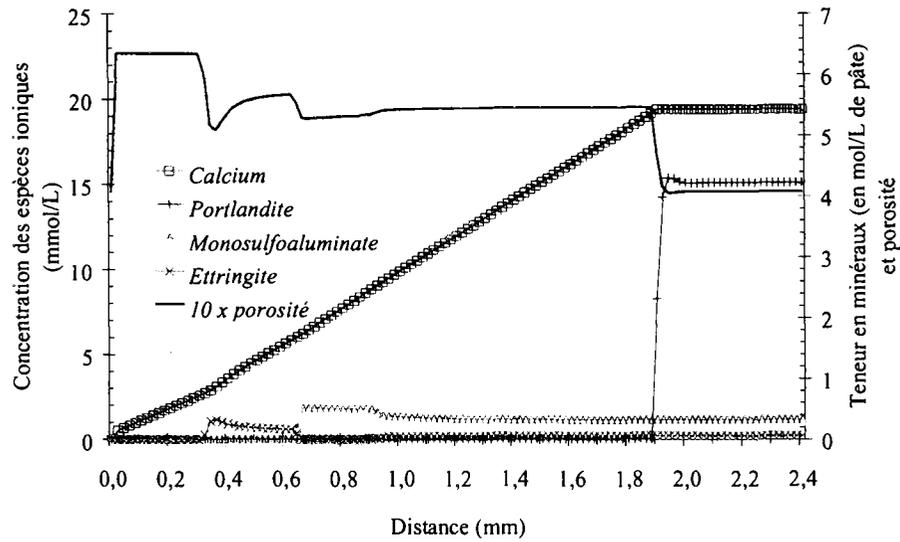


Figure IV- 21 : Simulation de la DEP (diffusion et porosité variables) à l'échéance 5 semaines, profils des phases AFm, AFt, CH, du calcium et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,6.

VII . CONCLUSION

L'utilisation du modèle de géochimie-transport HYTEC de l'ENSMP a permis de réaliser une modélisation simplifiée de l'ASSO. Les profils obtenus sont assez proches de ceux déterminés expérimentalement. Cependant, quelques nuances importantes sont à signaler concernant la phénoménologie intervenant lors de ce type d'attaque chimique. La modélisation repose sur l'hypothèse de l'équilibre local et ne prend pas en compte les $C - S - H$. La description des phénomènes physico-chimiques ne peut donc être complète.

Toutefois la possibilité d'une prise en compte de la rétroaction de la précipitation d'espèces secondaires sur les propriétés de transport (lors de la simulation de la dégradation chimique d'un matériau cimentaire) laisse quelques possibilités.

La simulation numérique conduit à plusieurs remarques :

- La connaissance des produits minéraux de la pâte saine et l'évaluation de leur quantité sont primordiales (notamment concernant l' AFm et l' AFt). Il apparaît à partir des différentes études paramétriques effectuées que la localisation du pic de gypse va dépendre énormément de la quantité initiale d' AFm : plus celle-ci est faible plus la quantité d'aluminium disponible pour la précipitation de l' AFt est faible, ce qui a pour conséquence une dissolution accélérée de l' AFm . Ce fait est moins marqué lorsque les simulations numériques sont effectuées à l'aide de la loi $D_p(\phi)$ (IV- 39) faisant varier les propriétés de transport du matériau en fonction de son état d'altération chimique.
- Le choix de l'évolution de la loi $D_p(\phi)$ (IV- 39) a un impact direct sur la cinétique de dégradation. Le calage de cette loi est obtenu lorsque l'évolution du front de dissolution de la portlandite est comparable à celle obtenue expérimentalement (pour une DEP).
- La cinétique de décalcification obtenue lors de la simulation de l'ASSO est un peu plus lente que celle de la DEP. Le front étendu de dissolution de la portlandite, mesurée expérimentalement n'est pas franchement reproduit par la simulation. Néanmoins, la dissolution partielle de la portlandite pourrait expliquer le profil expérimental étendu. De plus l' AFt en précipitant dans cette zone serait de type expansive et donc source de fissuration.
- Les profils en minéraux de la simulation révèlent une délocalisation du pic de gypse par rapport à la zonation minéralogique déterminée par DRX. La différence des propriétés de transport entre le cœur sain et le milieu décalcifié est sans aucun doute à l'origine de cette dissimilitude. Elle est dans la réalité vraisemblablement plus marquée. La loi liant la porosité au coefficient de diffusion, utilisée ici, n'est donc pas entièrement adaptée à notre cas d'étude.
- Les quantités des différents précipités obtenues par la simulation sont évidemment valables, dans la limite des hypothèses initiales.

En l'état actuel de la modélisation, la zonation minéralogique déterminée expérimentalement n'est pas reproduite concernant la localisation du pic de gypse. Toutefois, il est possible de

discuter des hypothèses faites au départ. Revenons alors sur ces dernières et notamment sur la non prise en compte des $C-S-H$ et tentons de comprendre l'impact potentiel des $C-S-H$ sur les profils en minéraux.

Il est connu que les $C-S-H$ sont capables d'absorber de fortes teneurs en soufre sous la forme d'ions SO_4^{2-} (cf. *Chapitre II : Etude Bibliographique*, §. III-3-K). Or nous ne savons pas comment les modéliser de la sorte. Ici, soit la phase est précipitée soit elle est dissoute. Leur prise en compte est un travail incontournable pour comprendre totalement la phénoménologie de l'ASSO sur matériau cimentaire.

Les $C-S-H$ en absorbant des ions SO_4^{2-} en plus ou moins grande quantité peuvent modifier la concentration de ces ions en solution. Appliquons ce raisonnement au cas d'étude : si les $C-S-H$ absorbent 2/3 des sulfates en solution, la concentration en solution chute et le produit de solubilité du gypse n'est atteint que si une grande quantité de calcium se trouve en solution ce qui reste le cas au niveau du front de dissolution de la portlandite. De plus les sulfates piégés dans les $C-S-H$ pourraient intervenir dans la précipitation de l'ettringite en étant restitués pour ce faire.

La modélisation des $C-S-H$ peut être une piste d'exploration dans le contexte général de la modélisation des attaques chimiques sur béton et la bonne compréhension de la phénoménologie.

En attendant, les profils minéraux obtenus permettront de réaliser la modélisation du comportement mécanique de la pâte soumise à l'ASSO.

VIII . BIBLIOGRAPHIE (MODÉLISATION CHIMIQUE)

- [1] WESTALL J.C., Zachary J.L., Morel F.M.M., (1986). "*MINEQL : A Computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems*". Rapport Technique 86-01, Departement of chemistry, Oregon State University.
- [2] PARKHURST D., (1995). « *User's guide to PHREEQC – A computer program for speciation, reaction-path advective transport and inverse geochemical calculations* ». Water-Resources Investigations 95-4227, U.S. Geological Survey.
- [3] BETHKE C., (1994). « *The Geochimist's WorkbenchTM : A user guide to Rxn, Act2, Tact, React and Gtplot* ». University of Illinois.
- [4] WOLERY T., (1992). « *EQ3/6 : A software package for geochemical modelling of aqueous systems, package overview and installation guide (version 7.0)* ». (UCRL-MA-110662 PT I ed.) Lawrence Livermore National Laboratory.
- [5] VAN DER LEE J., (1997). « *Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes* ». Thèse de l'Ecole Normale Supérieure des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, 200 p.
- [6] VAN DER LEE J., (1998). « *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS* ». Technical Rapport LHM/RD/98/39 Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France 99 p.
- [7] LAGNEAU V., (2000). « *Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux : application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique* ». Thèse de l'Ecole Normale Supérieure des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique.
- [8] VAN DER LEE J., De Windt L., (2001). « *Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems* ». Journal of contaminant Hydrology, Vol. 47 pp. 265-282.
- [9] GOBLET P., (1989). « *Programme METIS : Simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracture* ». Rapport Technique LHM/RD/89/23, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France.
- [10] DELANY J., Lundenn S., (1990). « *The LLNL thermodynamical database* ». Rapport Technique (UCRL -21658) Lawrence Livermore National Laboratory.
- [11] MOREL F., (1983). « *Principles of Aquatic Chemistry* ». New York ed. John Wiley & Sons.
- [12] TOGNAZZI C., (1998). « *Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation* ». Thèse Doctorale de l'INSA de Toulouse.

[13] RICHET C., (1992). « *Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques – Influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts* ». Thèse Doctorale de l'Université de Paris XI / Orsay.

IX . LISTE DES ILLUSTRATIONS

1. Liste des Figures

Figure IV- 1 : Structure modulaire global de CHESS et HYTEC. _____	191
Figure IV- 2 : Diagramme de résolution de HYTEC [8]. _____	196
Figure IV- 3 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profil des espèces ioniques et du pH en fonction de la profondeur. _____	207
Figure IV- 4 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profil des phases solides minérales et du pH en fonction de la profondeur. _____	208
Figure IV- 5 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur. _____	209
Figure IV- 6 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 12 semaines, profils des phases secondaires, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur. _____	209
Figure IV- 7 : Comparaison entre la modélisation chimique et l'expérience, à l'échéance 12 semaines. ____	210
Figure IV- 8 : Représentation schématique du pic de gypse obtenu en modélisation chimique. _____	210
Figure IV- 9 : Cinétiques de dégradation chimique obtenues en modélisation, échantillon de e/c de 0,4. ____	211
Figure IV- 10 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases minérales hors AFm, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact de la prise en compte des C-S-H. _	213
Figure IV- 11 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,6. _____	214
Figure IV- 13 : Cinétiques de dégradation chimique obtenues en modélisation, échantillon de e/c de 0,6. ____	215
Figure IV- 14 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la porosité. _____	216
Figure IV- 15 : Calage de la loi donnant Dp en fonction de la porosité sur la cinétique de dégradation, DEP à une semaine sur pâte de e/c de 0,4. _____	217
Figure IV- 16 : Calage de la loi donnant Dp en fonction de la porosité sur la cinétique de dégradation, ASSO à une semaine sur pâte de e/c de 0,4. _____	218
Figure IV- 17 : Simulation de l'ASSO (diffusion et porosité variables) à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium, du sulfate et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,4. _____	219
Figure IV- 18 : Simulation de l'ASSO (diffusion et porosité variables) à l'échéance 12 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium, du sulfate et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,4. _____	220
Figure IV- 19 : Simulation de la DEP (diffusion et porosité variables) à l'échéance 5 semaines, profils des phases AFm, AFt, CH, du calcium et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,4. _____	220
Figure IV- 20 : Comparaison entre la modélisation chimique et l'expérience, à l'échéance 12 semaines, ASSO pâte e/c 0,4 et coefficient de diffusion variable. _____	221
Figure IV- 21 : Simulation de l'ASSO (diffusion et porosité variables) à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium, du sulfate et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,6. _____	222
Figure IV- 22 : Simulation de la DEP (diffusion et porosité variables) à l'échéance 5 semaines, profils des phases AFm, AFt, CH, du calcium et de la porosité en fonction de la profondeur, pour une pâte confectionnée pour un rapport e/c de 0,6. _____	223

2. Liste des Tableaux

Tableau IV- 1 : Nombre de moles de chaque composé élémentaire donné pour 100 g de ciment, à partir de la fiche produit du ciment. _____	201
Tableau IV- 2 : Constantes thermodynamiques utilisées pour les différents hydrates. _____	203
Tableau IV- 3 : Teneurs en ciment et eau de la pâte de ciment fabriquée pour un rapport e/c de 0,4. _____	203
Tableau IV- 4 : Nombre de moles de composé par litre de pâte, préparée pour un rapport massique e/c de 0,4. _____	204

<i>Tableau IV- 5 : Teneurs en minéraux et paramètres de transport pour la simulation de l'ASSO sur pâte de ciment de e/c de 0,4.</i>	204
<i>Tableau IV- 6 : Teneurs en ciment et eau de la pâte de ciment fabriquée pour un rapport e/c de 0,6.</i>	205
<i>Tableau IV- 7 : Nombre de moles de composé par litre de pâte, préparée pour un rapport massique e/c de 0,6.</i>	205
<i>Tableau IV- 8 : Teneurs en minéraux et paramètres de transport pour la simulation de l'ASSO sur pâte de ciment de e/c de 0,6.</i>	205

CHAPITRE V : MODÉLISATION MÉCANIQUE

CHAPITRE V : MODÉLISATION MÉCANIQUE

SOMMAIRE

I.	Contexte Général	235
II.	Principe du modèle mécanique	237
III.	Objectifs de la modélisation	243
IV.	Hypothèses retenues pour la modélisation	244
1.	Retour sur les résultats de la modélisation chimique	244
2.	Les constantes du modèle	246
3.	Les paramètres de calage	246
A.	1 ^{er} paramètre de calage : F_{eff}	248
B.	2 ^{ème} paramètre de calage : K_r	249
C.	3 ^{ème} paramètre de calage : ε_{r0}^{pl}	250
4.	Module élastique de la pâte de ciment dégradée : E	250
5.	Cohésion de la pâte de ciment durcie : σ_u	251
6.	Raideur des phases secondaires : K_r	252
7.	Cohésion associée aux phases secondaires : σ_{ur}	252
8.	Paramètres mécaniques	253
V.	Résultats de la simulation	254
1.	Le maillage	254
2.	Simulation mécanique	254

VI. Conclusion	264
VII. Bibliographie (Modélisation Mécanique)	265
VIII. Liste des Illustrations	267
1. Liste des Figures	267
2. Liste des Tableaux	267

CHAPITRE V : MODÉLISATION MÉCANIQUE

La modélisation simplifiée de l'ASSO d'une pâte de ciment portland a fait l'objet du chapitre précédent, il est maintenant question de modéliser le comportement mécanique associé et de quantifier ainsi l'impact de la dégradation chimique sur le comportement mécanique.

Après un bref rappel du contexte général de l'étude, ce chapitre présente les concepts d'un modèle mécanique, capable d'intégrer des dégradations d'origines mécanique et chimique ainsi que leur couplage sur le comportement mécanique. Dans un premier temps le modèle utilisé pour cette étude sera présenté. Les hypothèses et les résultats de la simulation mécanique des essais réalisés, seront ensuite exposés.

Enfin, une discussion sur les atouts et les limites d'une telle modélisation ainsi que sur les améliorations à apporter, notamment en terme de paramètre d'entrée, permettra de conclure ce chapitre.

I. CONTEXTE GÉNÉRAL

Les modèles numériques visant à faire de la prédiction à long terme concernant la durabilité des bétons et des structures en béton ont énormément progressé ces vingt dernières années. En effet l'augmentation de la puissance informatique autorise la prise en compte de phénomènes de dégradation au niveau microscopique comme la micro-fissuration (à l'échelle de la pâte) et l'anisotropie du comportement du matériau cimentaire. Les modélisations ainsi entreprises rendent mieux compte de la phénoménologie et permettent une meilleure prévision en terme de durabilité et de fiabilité des bétons et structures en béton.

Bon nombre de théories reconnues ont déjà été proposées et développées pour modéliser les phénomènes de fissuration dans les bétons, on peut citer à ce niveau plusieurs modèles : des modèles d'endommagement mécanique [1][2], des modèles de fracture mécanique [3][4] ou encore des modèles de plasticité [5].

Quelques modèles visant à coupler la dégradation chimique au comportement mécanique associé voient le jour dans les années 1990, notamment dans le cadre de recherche sur la performance à long-terme du béton en milieu saturé, utilisable pour le stockage des déchets nucléaires par exemple, mais pas seulement.

A ce titre, on peut citer des modèles d'endommagement mécanique prenant en compte le couplage chimie (décalcification de la matrice cimentaire) mécanique (chutes du module de Young, de la résistance mécanique et de la cohésion), travaux de Gérard [6] et Carde [7] (résistance à la compression trois fois plus faible sur pâte dégradée après disparition de la portlandite par rapport à la pâte saine). La dissolution des hydrates dans les matériaux à base de ciment CPA-CEM-I au contact direct avec une eau pure a été longuement étudiée, décrite

et modélisée par Buil [8] puis Adenot [9] comme un phénomène de diffusion des ions calcium au travers de la matrice cimentaire vers l'extérieur en accord avec le principe thermodynamique traduisant l'équilibre local entre le solide et la solution interstitielle. Les résultats, issus de la modélisation chimique, servent alors de base de données pour les modèles mécaniques traitant le couplage chimico-mécanique.

Plus récemment encore, on peut citer un modèle matériel macroscopique [10] (considérant que la pâte de ciment a un comportement élastoplastique et que le profil des contraintes est directement lié à la teneur en calcium), applicable à l'altération chimique, dans les bétons (soumis à une attaque chimique en eau déionisée) pour l'évaluation quantitative de la cinétique de dégradation (épaisseur dégradée) et la capacité de ces structures à résister à un chargement mécanique. Une des préoccupations de cette recherche, au même titre que les travaux effectués par Gérard [6], Carde [7] et Le Bellego [11], (à l'aide d'un modèle chimico-mécanique d'endommagement) est de réaliser une prédiction à long terme de la durée de vie des structures en béton.

Le modèle utilisé pour cette étude est celui développé par Sellier et al. [12]. Ce modèle de comportement, basé sur des concepts physiques comme la génération d'autocontraintes internes au béton, prend en compte l'endommagement de façon anisotrope et prévoit plusieurs causes d'endommagement (traction, compression, précipitation de phases secondaires). Il est aussi capable de calculer l'évolution des déformations plastiques en fonction de l'historique du chargement. Enfin, la modélisation permet de traiter la rotation des contraintes effectives, des directions d'endommagement et des directions de fissuration.

Le modèle intègre également une procédure de contrôle de l'énergie de fissuration en phase de localisation des déformations, ce qui le rend objectif vis-à-vis des maillages d'éléments finis.

II. PRINCIPE DU MODÈLE MÉCANIQUE

Le modèle mécanique est basé sur la théorie de l'endommagement orthotrope. L'endommagement est introduit par la définition des contraintes effectives qui sont alors reliées aux déformations élastiques. Les contraintes microscopiques effectives sont reliées aux contraintes macroscopiques par les variables d'endommagement (d_j^t) et (d_j^c) avec $j \in [I, II, III]$ ¹. Les variables internes qui décrivent les différentes origines de l'endommagement sont mémorisées séparément, par des tenseurs d'ordre 2 (δ^i), appelés endommagements marginaux, où (i) représente l'endommagement par traction (t), par compression (c) ou chimique ($p.s.$). Dans notre cas, l'endommagement chimique est créé par la précipitation de phases secondaires.

$$\delta^i = \begin{bmatrix} \delta_{11}^i & \delta_{12}^i & \delta_{13}^i \\ \delta_{12}^i & \delta_{22}^i & \delta_{23}^i \\ \delta_{13}^i & \delta_{23}^i & \delta_{33}^i \end{bmatrix} \quad \text{avec } i \in [t, c, p.s.] \quad (\text{V-1})$$

Les déformations totales s'écrivent comme la somme des déformations élastiques et des déformations anélastiques.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^e + \boldsymbol{\varepsilon}^{an} \quad (\text{V-2})$$

La composante élastique est reliée aux contraintes effectives à l'aide de la matrice de raideur ($K(t)$, tenseur d'ordre 4) par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\sigma}^{eff} = K(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^e \quad (\text{V-3})$$

Où $K(t)$, fonction du temps cinématique ou du temps réel, est modifiée avec l'évolution de la dégradation chimique du matériau cimentaire mais aussi en fonction des processus de localisation de déformation [12].

Les éléments de la matrice de raideur sont des fonctions des paramètres mécaniques initiaux (le module de Young et le coefficient de Poisson) et des paramètres du modèle (les endommagements de traction et de compression).

Les contraintes effectives ($\boldsymbol{\sigma}^{eff}$) sont reliées aux contraintes apparentes ($\boldsymbol{\sigma}^{app}$) par la formule classique suivante (exprimées dans les directions principales des contraintes effectives) [13] :

$$\sigma_j^{app.s} = (1 - d_j^s) \cdot \sigma_j^{eff.s} \quad j \in [I, II, III] \quad (\text{V-4})$$

¹ I, II, III , représentent les trois directions principales de la variable X_j , $j \in [I, II, III]$, ces directions principales sont a priori différentes s'il s'agit des variables d'endommagement, des contraintes, des déformations, ... et autres variables définies au fur et à mesure de la présentation du modèle.

- j : direction principale de σ^{eff}
 s : représente la compression quand ($s = c$) et la traction quand ($s = t$),
 d_j^s : Variable d'endommagement de traction ($s = t$) ou de compression ($s = c$) estimée dans la direction principale j .

Dans la loi de comportement, la partie élastique des déformations s'explique dans le repère principal des contraintes effectives comme suit :

$$\varepsilon_j^e = h_j^s \cdot \sigma_j^{eff.s} - f \cdot (\sigma_{II}^{eff.s} + \sigma_{III}^{eff.s}) \quad (V-5)$$

avec, ($s = t$) ou ($s = c$) selon le signe de (σ_j^{eff}), h_j^s, f , les coefficients de souplesse. Ils s'expriment en fonction des endommagements en raison de la méthode de contrôle de l'énergie de fissuration utilisée ici [12].

Le coefficient h_j^s est introduit par la technique développée par Hillerborg [14]. D'où le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} h_j^t = \frac{1}{E_0} \left(P_j + (1 - P_j) \cdot \frac{1 - d_j^t}{1 - d_j^{*t}} \right) \\ h_j^c = \frac{1}{E_0} \\ f = \frac{\nu_0}{E_0} \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} d_j^{*t} = \text{Min}(d_j^t, d_j^{pic.t}) \\ P_j = \frac{l_c}{l_j} \\ j \in [I, II, III] \end{array} \right. \quad (V-6)$$

Les coefficients P_j ($0 \leq P_j \leq 1$) caractérisent la taille de la zone de localisation des déformations post-pic. Ils agissent sur la partie post-pic de la loi de comportement en imposant une dissipation d'énergie indépendante de la taille de l'élément fini l_j , mais fonction de la longueur caractéristique de la zone de localisation (l_c). Plus la valeur de l_c est petite (voisine de 0, donc P_j voisins de 0) plus l'énergie de fissuration (G_f) est faible et le comportement fragile (Figure V- 1).

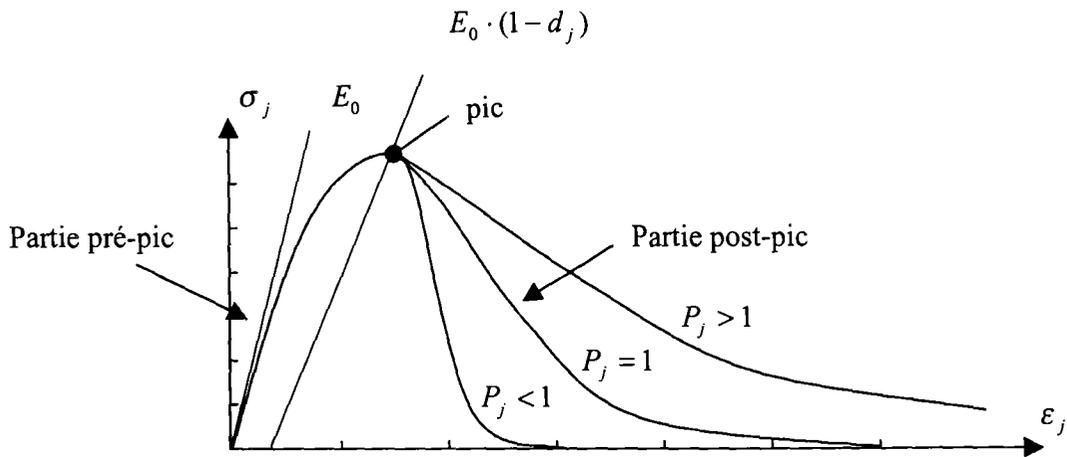


Figure V- 1 : Influence du paramètre P_j sur le caractère fragile de la loi de comportement.

La composante anélastique des déformations a plusieurs origines (V- 7), une fissuration de traction, de compression ou d'origine chimique. Elle s'écrit alors comme la superposition des trois termes ci-dessous :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{an} = \boldsymbol{\varepsilon}^{an,t} + \boldsymbol{\varepsilon}^{an,c} + \boldsymbol{\varepsilon}^{an,p.s.} \quad (\text{V- 7})$$

L'évolution des déformations anélastiques est fonction de l'évolution des tenseurs des endommagements marginaux (δ^i , V- 1).

La variation incrémentale des déformations anélastiques est alors reliée à l'incrément de (δ) de la manière suivante :

$$d\boldsymbol{\varepsilon}_j^{an,s} = \boldsymbol{\varepsilon}_0^s \times d\left(\frac{\delta_j^s}{1-\delta_j^s}\right) \quad j \in [I, II, III] \quad \text{et} \quad s \in [t, c, p.s.] \quad (\text{V- 8})$$

où d représente ici une variation infinitésimale.

Dans la description du modèle, des contraintes macroscopiques excessives ou des auto-contraintes localisées, induites par la précipitation d'espèces secondaires peuvent être à l'origine de l'endommagement. Le couplage entre les différents types d'endommagement considérés, est traité par la théorie du maillon le plus faible. Les expressions des variables des endommagements de traction et de compression, dans la direction principale (I), sont données ci-dessous pour le cas d'un chargement radial (pour les chargements non radiaux, on se reportera à [12]). Les expressions dans les deux autres directions sont obtenues par permutation circulaire des indices (I, II, III).

$$\begin{cases} d_i^t = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - \delta_i^t)^{\alpha_i^t} \\ d_i^c = 1 - \prod_{i=1}^n \left((1 - \delta_{II}^i)^{\psi_{II}^c} (1 - \delta_{III}^i)^{\psi_{III}^c} \right)^{\alpha_i^c} \end{cases} \quad \text{avec } i \in [t, c, p.s.] \quad (\text{V- 9})$$

α_i^t : Coefficient de couplage de l'endommagement d'origine i sur l'endommagement de traction,

α_i^c : Coefficient de couplage de l'endommagement d'origine i sur l'endommagement de compression.

Les coefficients ψ_j^c permettent de prendre en compte la re-fermeture possible des fissures. Ils prennent la forme d'une fonction du type :

$$\Psi_j^s = \text{Exp} \left(\frac{\langle \sigma^{eff} \rangle^c}{\sigma_r^s} \right) \quad \text{avec } j \in [I, II, III] \quad \text{et } s \in [t, c, p.s.] \quad (\text{V- 10})$$

σ_r^s : Contrainte de re-fermeture de fissure d'origine (s), elle est estimée à partir d'un essai cyclique de traction – compression sur le matériau préalablement endommagé.

Le modèle utilise trois critères de fissuration conduisant à une évolution des endommagements marginaux (δ^i), un critère pour chaque type d'endommagement marginal considéré. Les expressions de ces critères sont données ici dans la direction principale (I) des contraintes effectives (σ^{eff}). On obtient les expressions dans les deux autres directions principales par permutation circulaire des indices (I, II, III).

Pour tous ces critères, la conditions d'écoulement s'écrit :

$$d\sigma_i^s = \langle d\sigma_{eq,i}^s \rangle^+ \quad (\text{V- 11})$$

$\langle X \rangle^+$: partie positive de la quantité X , définie par

$$\langle X \rangle^+ = \frac{X + |X|}{2} \quad (\text{V- 12})$$

Avec :

➤ Un critère de Rankine pour la fissuration par traction directe,

$$\sigma_{eq,i}^t = \langle \sigma_i^{eff} \rangle^+ \quad (\text{V- 13})$$

- Un critère proposé par Sellier et Capra [12] pour la compression (traction induite),

$$\sigma_{eq,I}^c = \left\langle \left\langle \sigma_I^{eff} \right\rangle^- + C \sqrt{\underbrace{\left(\left\langle \sigma_{II}^{eff} \right\rangle^- \right)^2 + \left(\left\langle \sigma_{III}^{eff} \right\rangle^- \right)^2}_{\sigma_I^{eff}}} \right\rangle^+ \quad (V-14)$$

σ_I^{eff} : est l'intensité de l'autocontrainte induite par les granulats, perpendiculairement aux directions principales de compression (Figure V- 2),

$\langle X \rangle^-$: partie négative de la quantité X , définie par

$$\langle X \rangle^- = \frac{X - |X|}{2} \quad (V-15)$$

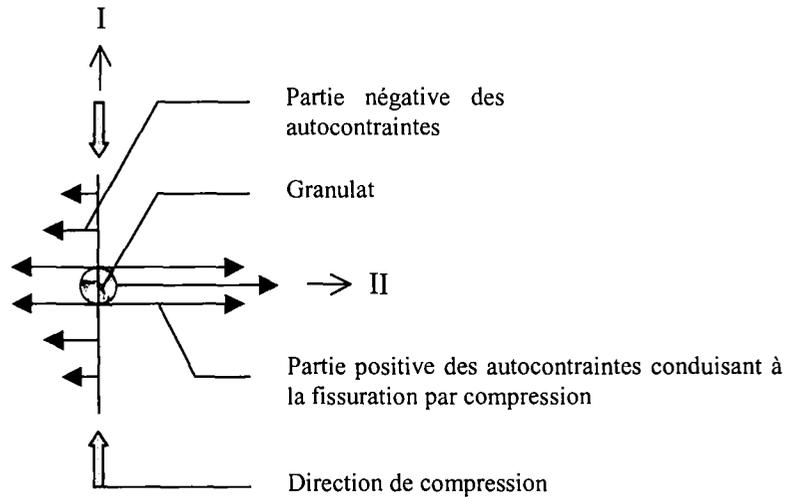


Figure V- 2 : Schéma d'une autocontrainte induite par une compression au voisinage du granulat.

- Un critère spécifique à cette étude pour la prise en compte de la précipitation des phases secondaires.

$$\sigma_{eq,I}^{p.s.} = \left\langle \left\langle \sigma_I^{eff} \right\rangle^- + \left\langle \sigma^{p.s.} \right\rangle^+ \right\rangle^+ \quad (V-16)$$

Le terme $\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+$ (V- 17) est la partie positive de l'autocontrainte de traction générée au voisinage des lieux de précipitation des phases secondaires (Figure V- 3). Il peut s'annuler sous l'effet d'une forte compression ($\langle \sigma_I^{eff} \rangle^-$). Il s'exprime de la manière suivante :

$$\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+ = \langle K_r \times [V_{II}^{(t)} - F_{eff} \cdot V_{poreux}^{(t)}] \rangle^+ \quad (V-17)$$

- K_r : Constante de raideur (de la dimension d'une contrainte),
- $V_{II}^{(t)}$: Fraction volumique des phases secondaires (en L/L_{pâte}),
- F_{eff} : Facteur d'efficacité correspondant à la fraction de la porosité dans laquelle la précipitation des phases secondaires génère une contrainte de traction capable de fissurer le matériau (sans dimension),
- $V_{poreux}^{(t)}$: Fraction volumique des pores ou porosité (en L/L_{pâte}),

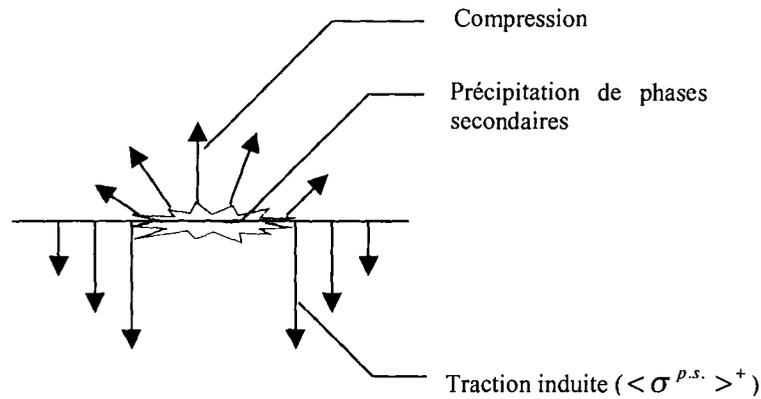


Figure V- 3 : Schéma des autocontraintes au voisinage du lieu de précipitation d'une phase secondaire.

L'évolution de l'endommagement marginal (δ) suit une loi de Weibull [15], qui relie les contraintes seuils (définies par les critères) aux variables d'endommagement de la manière suivante :

$$\delta_l^s = 1 - Exp \left[- \frac{1}{m^s} \cdot \left(\frac{\sigma_l^s}{\sigma_u^s} \right)^{m^s} \right] \quad avec \quad s \in [t, c, p.s.] \quad (V-18)$$

- δ_l^s : Variable d'endommagement marginal (sans dimension),
- σ_u^s : Cohésion du matériau, contrainte (en MPa),
- m^s : Paramètre d'hétérogénéité (paramètre de Weibull, sans dimension),
- σ_l^s : Contrainte seuil (en MPa), elle correspond à un des critères présentés précédemment.

Nous verrons dans le §. IV , comment sont estimés les différents paramètres définis dans les équations (V- 17) et (V- 18) ainsi que leurs variations en fonction de la dégradation chimique.

III . OBJECTIFS DE LA MODÉLISATION

L'expérimentation mise en œuvre pour cette étude a apporté des informations nouvelles pour une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques rencontrés lors des attaques sulfatiques dans les bétons.

En effet, la détermination de la zonation minéralogique (précision $\sim 100 \pm 20$ en μm) pour plusieurs échéances de dégradation (pour des échantillons de pâte de ciment mis en ASSO), l'obtention des échéances de fissuration (pour un grand nombre d'échantillons d'épaisseur différente) et le suivi des allongements et du faciès de fissuration (simultanément) sont autant de paramètres peu connus jusqu'à présent. Néanmoins, ils permettent d'accéder à une meilleure connaissance de l'attaque des bétons par les sulfates.

De nombreuses données expérimentales ont été acquises pendant cette étude et constituent à présent un base solide de connaissances pour la réalisation d'une modélisation des phénomènes physico-chimiques d'une part (afin de reproduire la phénoménologie de l'ASSO) mais aussi pour le calage d'un modèle mécanique capable de décrire la fissuration et sa propagation dans le béton.

La modélisation de la chimie a nécessité la formulation d'hypothèses simplificatrices assez fortes quant à la composition de la pâte de ciment saine modélisée, due à une connaissance imparfaite en partie de l'instant initial (minéralogie précise du matériau sain) et en partie de l'hydratation (teneur en minéraux) de la pâte de ciment utilisée pour l'ASSO. Après simplification du « cas réel », par des hypothèses déjà présentées, une modélisation chimique de l'ASSO a été obtenue.

Pour être complète, la modélisation de la durabilité du béton requiert l'utilisation d'un modèle mécanique d'endommagement orthotrope avec prise en compte des déformations anélastiques.

La mise en œuvre d'une telle modélisation doit donc permettre de suivre l'évolution de la fissuration (initiation, évolution et localisation), sur une géométrie donnée, de la comparer à celle observée expérimentalement et de retrouver les échéances de la fissuration traversante.

Nous commencerons par rappeler les hypothèses simplificatrices formulées pour mener la modélisation chimique. Partant de ces résultats, nous expliquerons comment les intégrer dans le modèle mécanique.

IV . HYPOTHÈSES RETENUES POUR LA MODÉLISATION

La modélisation de la dégradation chimique (cf. *Chapitre IV*) est effectuée pour une pâte de ciment de $e/c = 0,4$ et une de $e/c = 0,6$. Les seuls minéraux considérés sont la portlandite (CH), le monosulfoaluminate (AFm), l'ettringite (AFt) et le gypse ($C\bar{S}H_2$).

Les profils des volumes primaires et secondaires des minéraux de la pâte de ciment (en fonction de la profondeur) pour différentes échéances de dégradation sont issus de la modélisation chimique.

On nomme volume primaire, la somme des volumes des phases minérales initialement contenues dans la pâte de ciment (hors volume des $C-S-H$). Ce volume ne peut que diminuer au cours de la dégradation chimique (dissolution des hydrates initiaux).

On appelle volume secondaire, la somme des volumes des phases qui précipitent au cours de l'ASSO. Ce volume est nul pour la pâte de ciment saine et croît au cours de la dégradation chimique (précipitation des phases secondaires).

Ces profils permettent de définir l'évolution des propriétés mécanique au cours de la décalcification qui seront exprimées en fonction du volume primaire.

1. Retour sur les résultats de la modélisation chimique

Les seules phases hydratées considérées pour effectuer la modélisation chimique sont la portlandite (CH), le monosulfoaluminate (AFm), l'ettringite (AFt) et le gypse ($C\bar{S}H_2$). Les $C-S-H$ n'ont pas été pris en compte, ce qui revient à considérer leur volume constant au cours du temps (pas de décalcification) et donc à négliger l'augmentation de porosité apportée par la décalcification de ces phases minérales.

Néanmoins pour l'exploitation des résultats de la modélisation chimique, le volume des $C-S-H$ considéré est celui calculé pour la pâte de ciment saine. Dans le Tableau V- 1 sont rassemblés les volumes des hydrates (exprimés en litre par litre de pâte de ciment), calculés pour la pâte de ciment durcie, pour une valeur de $e/c = 0,4$ et utilisés pour effectuer la modélisation chimique (cf. *Tableau IV-6*).

Hydrates de la pâte ($L/L_{p\grave{a}te}$)	
V_{C-S-H}^0	0,396
V_{CH}^0	0,178
V_{AFt}^0	0,057
V_{AFm}^0	0,126
V_{Gypse}^0	0,000
Porosité	0,243

Tableau V- 1 : Volumes des hydrates de la pâte de ciment saine ($e/c = 0,4$) et valeur de la porosité initiale.

Pendant la dégradation, ces volumes évoluent : on assiste à une dissolution progressive de la portlandite et de l'*AFm*. Les ions calcium et sulfate de la zone décalcifiée se recombinaient pour former du gypse. L'ettringite se forme par dissolution de l'*AFm*, d'une partie de la portlandite (apport du calcium nécessaire) et par l'apport des sulfates externes.

Les phases primaires ($V_I^{(t)}$), initialement présentes dans la pâte saine se distinguent des phases secondaires ($V_{II}^{(t)}$), apparues au cours de l'ASSO. Le volume de l'ensemble des phases minérales est donc la somme des volumes primaire, secondaire et du volume des C-S-H. Leurs expressions sont données par :

$$V_I = V_{C-S-H}^0 + V_I^{(t)} \quad (V-19)$$

$$V_I^{(t)} = V_{CH}^{(t)} + V_{AFm}^{(t)} + \left\langle V_{AFt}^{(t)} - V_{AFt}^{(t=0)} \right\rangle^- \quad (V-20)$$

$$V_{II}^{(t)} = V_{Gypse}^{(t)} + \left\langle V_{AFt}^{(t)} - V_{AFt}^{(t=0)} \right\rangle^+ \quad (V-21)$$

$$V_{Total}^{(t)} = V_{C-S-H}^0 + V_I^{(t)} + V_{II}^{(t)} \quad (V-22)$$

A partir des résultats de la modélisation chimique, trois zones de composition distincte se distinguent du cœur sain. Pour chacune de ces zones la porosité est déterminée en fonction des hydrates dissous et précipités.

La figure suivante (Figure V- 4) rappelle les profils déterminés au cours de la modélisation chimique simplifiée de l'ASSO. Le découpage des trois zones (zone 1 à zone 3) y est représenté.

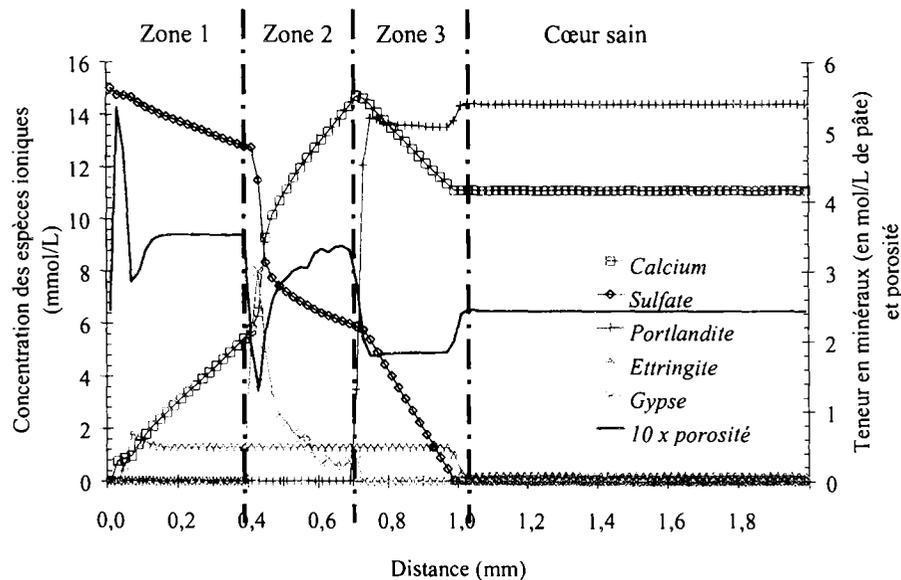


Figure V- 4 : Définition des zones d'altération, simulation simplifiée de l'ASSO à l'échéance 5 semaines, profils issus de Figure IV- 22.

Les phases solides présentes dans chacune des zones sont alors :

- Zone 1 : CH , $\bar{C}\bar{S}H_2$ et AFm dissous
 AFt (et $C - S - H$)
- Zone 2 : AFm , CH dissous
 AFt , *Gypse* (et $C - S - H$)
- Zone 3 : AFm , $\bar{C}\bar{S}H_2$ et fraction de CH dissous
 AFt , CH moins la fraction dissoute (et $C - S - H$)
- Cœur sain : CH , AFm , AFt^0 (et $C - S - H$)

2. Les constantes du modèle

Un certain nombre de constantes (rencontrées dans la présentation du modèle mécanique), doivent être préalablement définies, comme le module d'élasticité de la pâte saine, sa résistance en traction et les paramètres de Weibull. Les valeurs choisies de ces paramètres sont présentées dans le tableau suivant (Tableau V- 2).

Caractéristiques mécaniques initiales	
Module d'élasticité (E_0 en MPa)	18 000
Résistance en traction (R_T en MPa)	4,00
Coefficient de Poisson (ν)	0,20
Masse volumique (kg/m^3)	2,20E+03
Paramètres d'entrée du modèle mécanique	
Endommagement au pic (d_{pic})	0,25
Paramètre de Weibull ($m_{pic} = -1 / \ln(1-d_{pic})$)	3,48
Cohésion au pic ($\sigma_{up0} = R_T / (1 - d_{pic})$)	5,33

Tableau V- 2 : Valeurs des constantes initiales pour la pâte de ciment de $e/c = 0,4$

Le module de Young (E_0) a été déterminé par une mesure au ban sonique (*cf. Annexes*). Les autres caractéristiques mécaniques initiales sont estimées. Le paramètre de Weibull et la cohésion au pic sont calculés à partir de l'endommagement au pic, fixé ici à 0,25.

3. Les paramètres de calage

On a vu dans la présentation du modèle mécanique que la partie positive de la contrainte de traction ($\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+$) de l'équation (V- 17) générée par la précipitation des phases secondaires était proportionnelle à la différence entre le volume secondaire et poreux.

$$\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+ = K_r \times \langle V_{II}^{(t)} - F_{eff} \cdot V_{poreux}^{(t)} \rangle^+ \quad (V- 23)$$

Le volume poreux considéré ($V_{poreux}^{(t)}$) est le volume poreux initial ($V_{poreux}^{(t_0)}$), correspondant à la porosité initiale (ϕ_0), augmenté du volume correspondant à la dissolution des phases primaires ($V_{dissous}^{(t)}$) de la pâte de ciment. Le volume secondaire ($V_{II}^{(t)}$) apparaît dans le volume poreux disponible au temps $t > t_0$. Pendant l'ASSO, le volume primaire ($V_I^{(t)}$) est le volume des hydrates non encore dissous de la pâte saine (Figure V- 5).

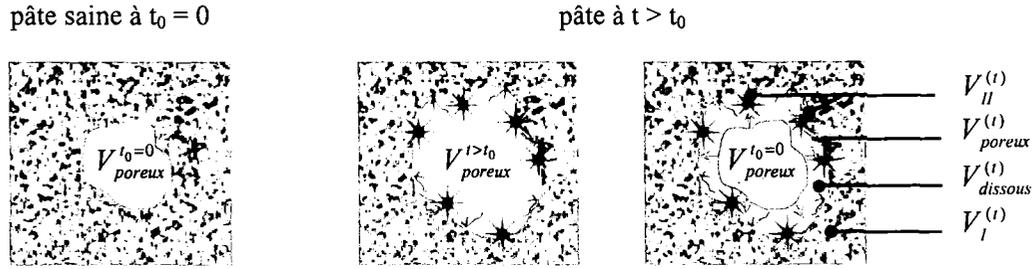


Figure V- 5 : Schéma des volumes primaire, secondaire, dissous et poreux.

Tous les volumes sont exprimés en $L/L_{pâte}$.

$$V_{poreux}^{(t)} = V_{poreux}^{(t=0)} + V_{dissous}^{(t)} = V_{poreux}^{(t=0)} + V_I^{(t=0)} - V_I^{(t)} \quad (V- 24)$$

$$V_{poreux}^{(t=0)} = \phi^{(t=0)} = 1 - V_I^{(t=0)} \quad (V- 25)$$

$$V_{poreux}^{(t)} = \phi^{(t)} = 1 - V_I^{(t)} \quad (V- 26)$$

$\phi^{(t=0)}$: Porosité initiale de la pâte de ciment (sans dimension)

$V_I^{(t)}$: Volume des phases primaires (en $L/L_{pâte}$)

L'expression de la contrainte de traction générée (V- 23) par la précipitation des phases secondaires prend alors la forme suivante :

$$\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+ = K_r \times \langle V_{II}^{(t)} - F_{eff} \cdot (1 - V_I^{(t)}) \rangle^+ \quad (V- 27)$$

Les paramètres de calage de cette modélisation sont donc K_r et F_{eff} . Ils sont estimés pour qu'il y ait fissuration du matériau au cours de l'ASSO.

A. 1^{er} paramètre de calage : F_{eff}

La valeur du facteur d'efficacité à fixer pour qu'il y ait fissuration doit répondre à l'inégalité suivante (V- 29). Ainsi, la valeur de la contrainte de traction (V- 27) générée par la précipitation des phases secondaires devient positive, (donc efficace) et il est possible de voir apparaître une fissuration du matériau :

$$\text{Fissuration si } \frac{\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+}{K_r} \geq 0 \quad \text{Alors} \quad F_{eff} \leq \frac{V_{II}^{(t)}}{(1 - V_I^{(t)})} \quad (\text{V- 28})$$

En reprenant les trois zones dégradées et la zone saine, déterminées précédemment (Figure V- 4), il est possible de calculer les volumes primaire et secondaire et ainsi d'évaluer le facteur d'efficacité \bar{F}_{eff} maximal pour qu'il y ait génération de l'autocontrainte $\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+$.

➤ Zone 1 :

$$\begin{cases} V_I^{(t)} = V_{C-S-H}^{(t=0)} + V_{AFI}^{(t=0)} \approx 0,453 \\ V_{II}^{(t)} = V_{AFI}^{(t)} - V_{AFI}^{(t=0)} \approx 0,252 \end{cases} \quad \text{Soit} \quad \bar{F}_{eff} \leq 0,461$$

➤ Zone 2 :

$$\begin{cases} V_I^{(t)} = V_{C-S-H}^{(t=0)} + V_{AFI}^{(t=0)} \approx 0,453 \quad \text{à} \quad 0,581 \\ V_{II}^{(t)} = V_{AFI}^{(t)} - V_{AFI}^{(t=0)} + V_{Gypse}^{(t)} \approx 0,490 \end{cases} \quad \text{Soit} \quad \bar{F}_{eff} \leq 0,898$$

➤ Zone 3 :

$$\begin{cases} V_I^{(t)} = V_{C-S-H}^{(t=0)} + V_{AFI}^{(t=0)} + V_{CH}^{(t)} \approx 0,621 \\ V_{II}^{(t)} = V_{AFI}^{(t)} - V_{AFI}^{(t=0)} \approx 0,292 \end{cases} \quad \text{Soit} \quad \bar{F}_{eff} \leq 0,770$$

➤ Zone saine :

$$\begin{cases} V_I^{(t)} = V_I^{(t=0)} \\ V_{II}^{(t)} = 0 \end{cases} \quad \text{Soit} \quad \bar{F}_{eff} \leq 0$$

Si l'on souhaite modéliser une fissuration localisée en zones 2 et 3 tout en évitant la fissuration en zone saine et en zone 1, on doit prendre pour valeur de $\overline{F_{eff}}$ celle qui remplit l'ensemble de ces conditions. La valeur est choisie de la manière suivante :

$$\begin{cases} \overline{F_{eff}} \leq \text{Min}(\overline{F_{eff}^{Zone.2}}; \overline{F_{eff}^{Zone.3}}) = 0,77 \\ \overline{F_{eff}} \geq \text{Max}(\overline{F_{eff}^{Zone.1}}; \overline{F_{eff}^{Zone.saine}}) = 0,46 \end{cases} \quad (\text{V- 29})$$

On adopte en première approximation la valeur suivante :

$$\overline{F_{eff}} = 0,5 \quad (\text{V- 30})$$

B. 2^{ème} paramètre de calage : K_r

La raideur est calculée de la manière suivante : la partie positive de l'autocontrainte induite par la précipitation des phases secondaires doit conduire à une fissuration importante (localisée) en zones 2 et 3. Elle doit prendre une valeur post-pic sur la loi de comportement de traction directe schématisée sur la figure ci-dessous (Figure V- 6).

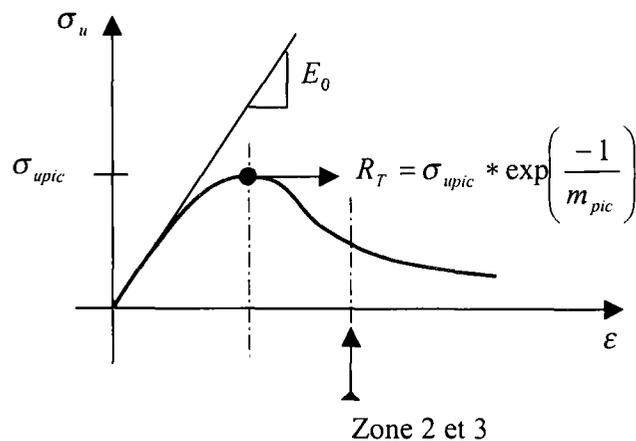


Figure V- 6 : Schéma de la loi de comportement en traction directe.

Le coefficient K_r est fixé dans ce but et en première approximation de telle sorte que les deux inégalités (V- 31) (V- 32) suivantes soient vérifiées :

➤ En zone 2 :

$$\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+ \geq 2 \cdot \sigma_{u.pic} = K_r \times [V_{II}^{(t)} - F_{eff} \cdot (1 - V_I^{(t)})] \quad (V- 31)$$

Soit, $K_r \geq 49,6 \text{ MPa}$

➤ En zone 3 :

$$\langle \sigma^{p.s.} \rangle^+ \geq 2 \cdot \sigma_{u.pic} = K_r \times [V_{II}^{(t)} - F_{eff} \cdot (1 - V_I^{(t)})] \quad (V- 32)$$

Soit, $K_r \geq 105,0 \text{ MPa}$

Ainsi, une valeur de $K_r = 105 \text{ MPa}$ assurera les deux conditions.

C. 3^{ème} paramètre de calage : ε_{r0}^{pl}

Ce paramètre permet de relier l'expansion chimique et l'endommagement marginal chimique ($\delta^{p.s.}$). Il s'obtient par calage du gonflement calculé avec le modèle mécanique sur le gonflement expérimental. Ceci conduit à la valeur de :

$$\varepsilon_{r0}^{pl} = 1.10^{-3}$$

4. Module élastique de la pâte de ciment dégradée : E

La variation du module d'élasticité (module de Young) est reliée à la porosité par la relation de Kendall [16] suivante :

$$E = E_0 * (1 - \phi)^3 \quad (V- 33)$$

E_0 : module d'élasticité théorique du matériau sain pour une porosité nulle (Pa),

ϕ : la porosité.

En supposant que la précipitation des phases secondaires n'apporte pas de raideur en traction, la relation précédente peut s'écrire en fonction du volume primaire (quantité qui évolue au cours du temps entre V_1 à $t = 0$ et la valeur 0).

D'après les équations (V- 19) et (V- 26), l'équation (V- 33) s'écrit alors de la manière suivante :

$$\frac{E}{E_0} = \left[\frac{(V_I^{(t)} + V_{C-S-H}^0)}{(V_I^{(t=0)} + V_{C-S-H}^0)} \right]^3 \quad (V- 34)$$

L'évolution du module d'élasticité normé (E/E_0) est représentée sur la figure ci-dessous (Figure V- 7).

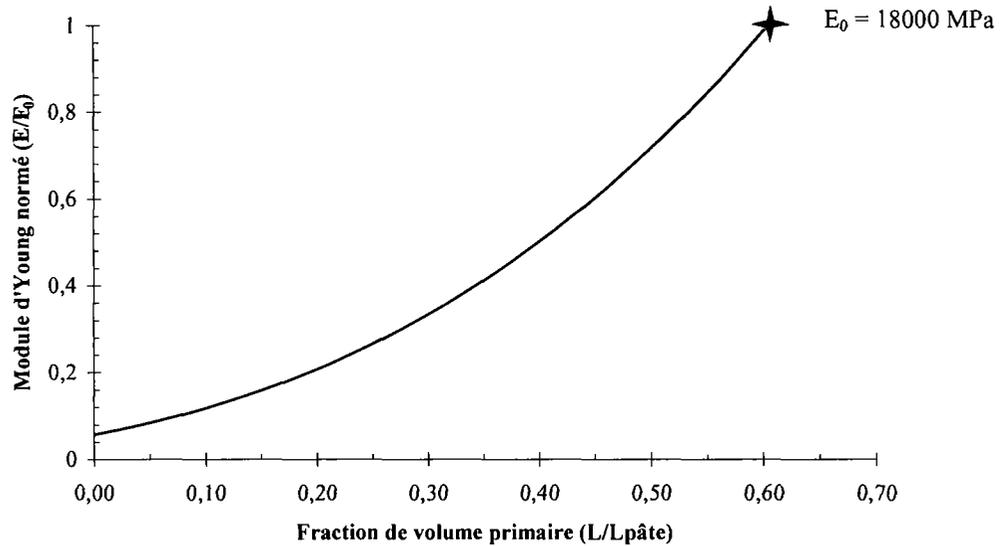


Figure V- 7 : Evolution du module d'élasticité normé en fonction de la fraction de volume primaire.

Au fur et à mesure de la dégradation chimique, la pâte se décalcifie. Ceci se traduit par une dissolution des phases primaires et par une diminution du module d'élasticité de la pâte.

5. Cohésion de la pâte de ciment durcie : σ_u

Afin de déterminer les variations de la cohésion en fonction de la dégradation, la relation suivante est adoptée :

$$\frac{\sigma_u}{\sigma_{u0}} = \left[\frac{(V_I^{(t)} + V_{C-S-H}^0)}{(V_I^{(t=0)} + V_{C-S-H}^0)} \right] \text{ avec } \sigma_{u0} = 3 \text{ MPa} \quad (V- 35)$$

Ainsi la cohésion (σ_u) de la pâte de ciment dégradée est supposée évoluer linéairement avec le volume primaire ($V_I^{(t)}$). Elle diminue donc au cours de la décalcification (Figure V- 8).

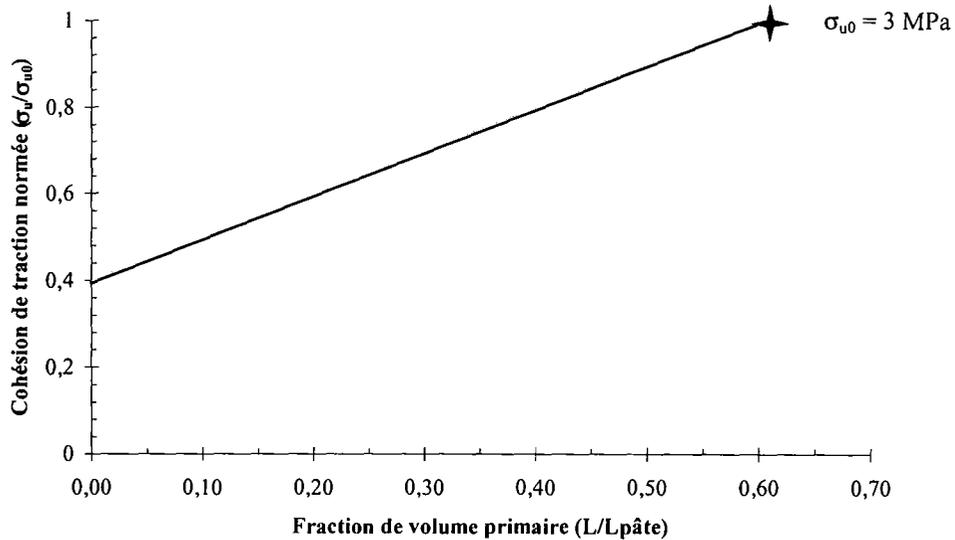


Figure V- 8 : Evolution de la cohésion normée en fonction de la fraction de volume primaire.

6. Raideur des phases secondaires : K_r

La pression engendrée par la précipitation d'espèces secondaires se traduit mécaniquement en terme de contrainte. L'évolution de l'état des contraintes dépend de la loi de comportement choisie pour le matériau. Le module d'élasticité et le coefficient de raideur des espèces secondaires sont étroitement liés de par leur définition. Pour cette raison, la même loi d'évolution du module d'élasticité est adoptée pour l'évolution du coefficient de raideur, pour les phases secondaires, soit l'équation suivante :

$$\frac{K_r}{K_{r0}} = \frac{E}{E_0} \quad (V- 36)$$

7. Cohésion associée aux phases secondaires : σ_{ur}

En l'absence de résultat sur l'essai de gonflement empêché, on fait l'hypothèse que la cohésion en traction des phases secondaires suit la même loi que celle déterminée pour la pâte de ciment saine, soit l'équation suivante.

$$\frac{\sigma_{ur}}{\sigma_{ur0}} = \frac{\sigma_u}{\sigma_{u0}} \quad \text{avec} \quad \sigma_{ur0} = \sigma_{u0} = 3MPa \quad (V- 37)$$

8. Paramètres mécaniques

Les données utilisées pour la simulation du comportement du matériau en traction sont rassemblées dans le tableau suivant :

Valeur	Nom	Signification
18 000	E_0	Module d'Young initial de la pâte (Mpa)
0,2	ν_0	Coefficient de Poisson initial de la pâte
3	$\sigma_{u,0}$	Cohésion locale vis à vis de la traction (Mpa)
x	x	Cohésion locale vis à vis de la compression (Mpa)
3	$\sigma_{ur,0}$	Cohésion locale vis à vis des phases secondaires (Mpa)
3,48	m_{pic}	Exposant de la loi de Weibull
1,0	α_t^t	Couplage fissuration de traction - endommagement de traction
0,1	α_t^c	Couplage fissuration de traction - endommagement de compression
1,0	α_c^c	Couplage fissuration de compression - endommagement de compression
1,0	α_c^t	Couplage fissuration de compression - endommagement de traction
1,0	$\alpha_t^{p.s.}$	Couplage fissuration de phases secondaires - endommagement de traction
1,0	$\alpha_c^{p.s.}$	Couplage fissuration de phases secondaires - endommagement de compression
0,28	ϕ_0	Porosité initiale de la pâte
105,0	K_r	Coefficient de raideur du gonflement des phases secondaires
0,5	F_{eff}	Coefficient d'efficacité de la porosité vis à vis des phases secondaires
0,001	ε_{r0}^{pl}	Coefficient de déformation plastique associée à la fissuration chimique
21600	$temps$	Pas de temps chimique (s)
0,02	$profond$	Pas d'espace chimique (mm)
378 000	t_{meca}	Pas de temps mécanique (s)
0,01 à 0,05	x_{meca}	Pas d'espace mécanique (mm)

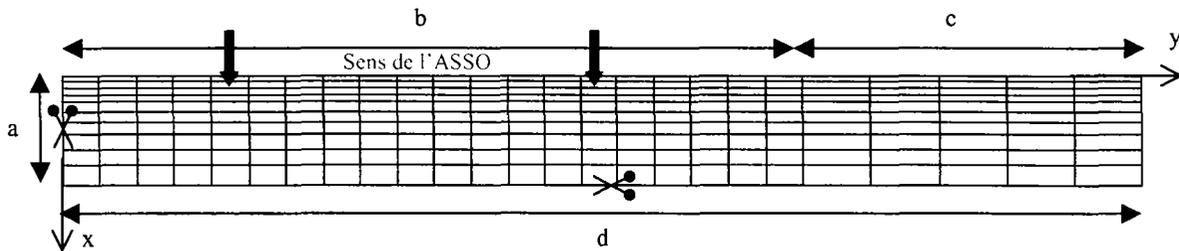
x : valeur non prise en compte dans la modélisation

Tableau V- 3 : Valeurs numériques utilisées dans la modélisation du comportement mécanique d'une pâte de ciment soumise à l'ASSO.

V. RÉSULTATS DE LA SIMULATION

1. Le maillage

La figure ci-dessous (Figure V- 9) représente le maillage réalisé pour la modélisation mécanique. Il s'agit d'un plan quart de coupe d'une éprouvette 1,6x4x16 cm dans le plan 1,6x16 cm. L'attaque chimique se fait perpendiculairement à la longueur (b).



- a : demi épaisseur de l'échantillon, 8 mm, 20 éléments de densité plus forte vers le bord de l'attaque chimique, direction de l'axe des abscisses (Ox),
 - b : longueur d'attaque chimique, 55 mm, 40 éléments de pas constant, direction de l'axe des ordonnées (Oy),
 - c : longueur protégée de l'attaque, 25 mm, 10 éléments de pas constant,
 - d : demi hauteur de l'échantillon (cœur sain), 80 mm.
- a et d ont des conditions aux limites de type symétrie : le déplacement est bloqué perpendiculairement à a et d.

Figure V- 9 : Schéma du maillage utilisé pour la modélisation mécanique.

La modélisation chimique fait apparaître des fronts raides de dissolution et de précipitation des minéraux ce qui impose nécessairement l'utilisation d'un maillage adapté pour une meilleure convergence du calcul. Ainsi, une densité d'éléments plus élevée au niveau de la surface d'attaque par rapport au cœur a été choisie.

2. Simulation mécanique

Le suivi du couplage de l'altération chimique sur le comportement mécanique est effectué en traçant les champs des contraintes (σ_{yy})², de l'endommagement mécanique induit (δ_{yy})² et de l'endommagement chimique dus à la précipitation des phases secondaires ($\delta_{yy}^{P.S.}$)². Ces champs sont tracés sur la configuration déformée (avec un coefficient d'amplification adapté).

De l'analyse du champ des contraintes, à l'échéance 91 jours (Figure V- 10), deux zones se distinguent : ① une zone de compression correspondant à la localisation des précipitations secondaires, ② une zone de traction induite par ces précipitations et correspondant au cœur sain. La partie de l'échantillon non affectée par la dégradation chimique (③) se trouve néanmoins partiellement en traction, en raison de la poussée de la zone ① sur le bord externe

² Les contraintes σ_{yy} sont notées sur les figures suivantes « SMYY », idem pour δ_{yy} , noté « FDYY » et $\delta_{yy}^{P.S.}$, noté « FRY Y » (notation CASTEM 2000).

de la zone non attaquée. La gonflement du matériau s'amorce à la jonction entre les zones saine et dégradée (④).

L'endommagement mécanique induit δ'_{yy} (Figure V- 10) s'amorce à la frontière entre les zones saine et dégradée et préférentiellement à la jonction entre la partie supérieure (⑤) (non soumise à l'ASSO) et le reste de l'échantillon. Il se propage vers la zone non décalcifiée (⑥).

L'endommagement chimique réactif (Figure V- 10) est maximal (⑦) dans la zone affectée chimiquement par l'ASSO.

Le facteur d'amplification sur la déformée est pour cette échéance de $6,68.10^2$.

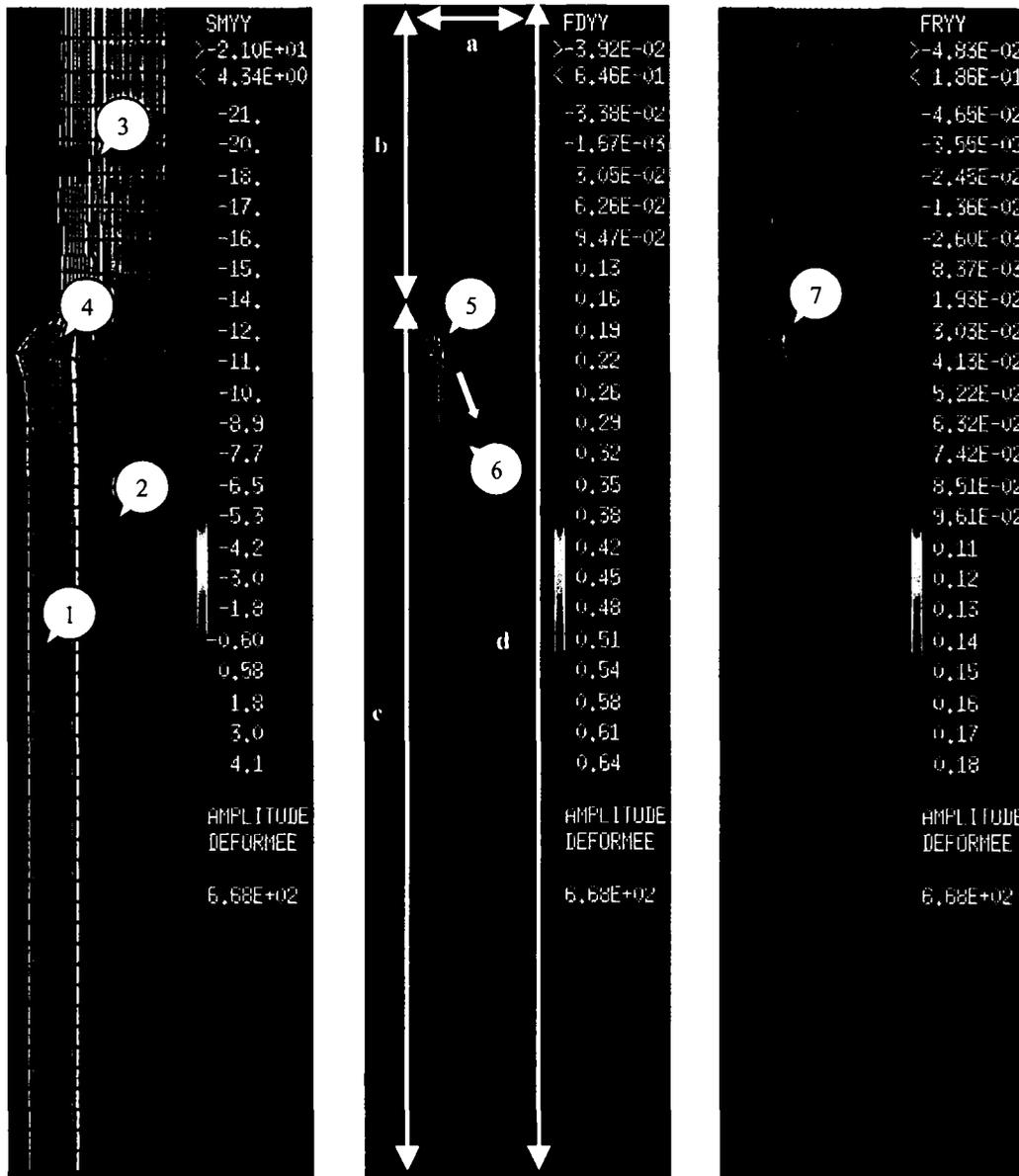


Figure V- 10 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 91 jours.

Un jour plus tard (Figure V- 11), la déformation est plus importante et le champ des contraintes indique une relaxation des contraintes dans la zone la plus déformée (①) alors que

la zone de traction (②) devient plus restreinte mais la valeur de la contrainte (dans cette zone) est, elle, plus importante que précédemment (② de la Figure V- 10).

Le champ d'endommagement mécanique induit δ'_{yy} (Figure V- 11) montre que la partie la plus déformée est endommagée avec apparition de fissures localisées (③) dans la cœur sain (zone non décalcifiée). Une micro-fissuration se développe en partie basse de l'éprouvette (④). Il ne semble pas que la zone décalcifiée se fissure de façon localisée, sauf légèrement à la surface de l'échantillon (⑤).

Simultanément le champ d'endommagement chimique réactif (Figure V- 11) mentionne une localisation de l'endommagement (⑥) dans la zone la plus déformée.

Le facteur d'amplification sur la déformée est pour cette échéance de 50.

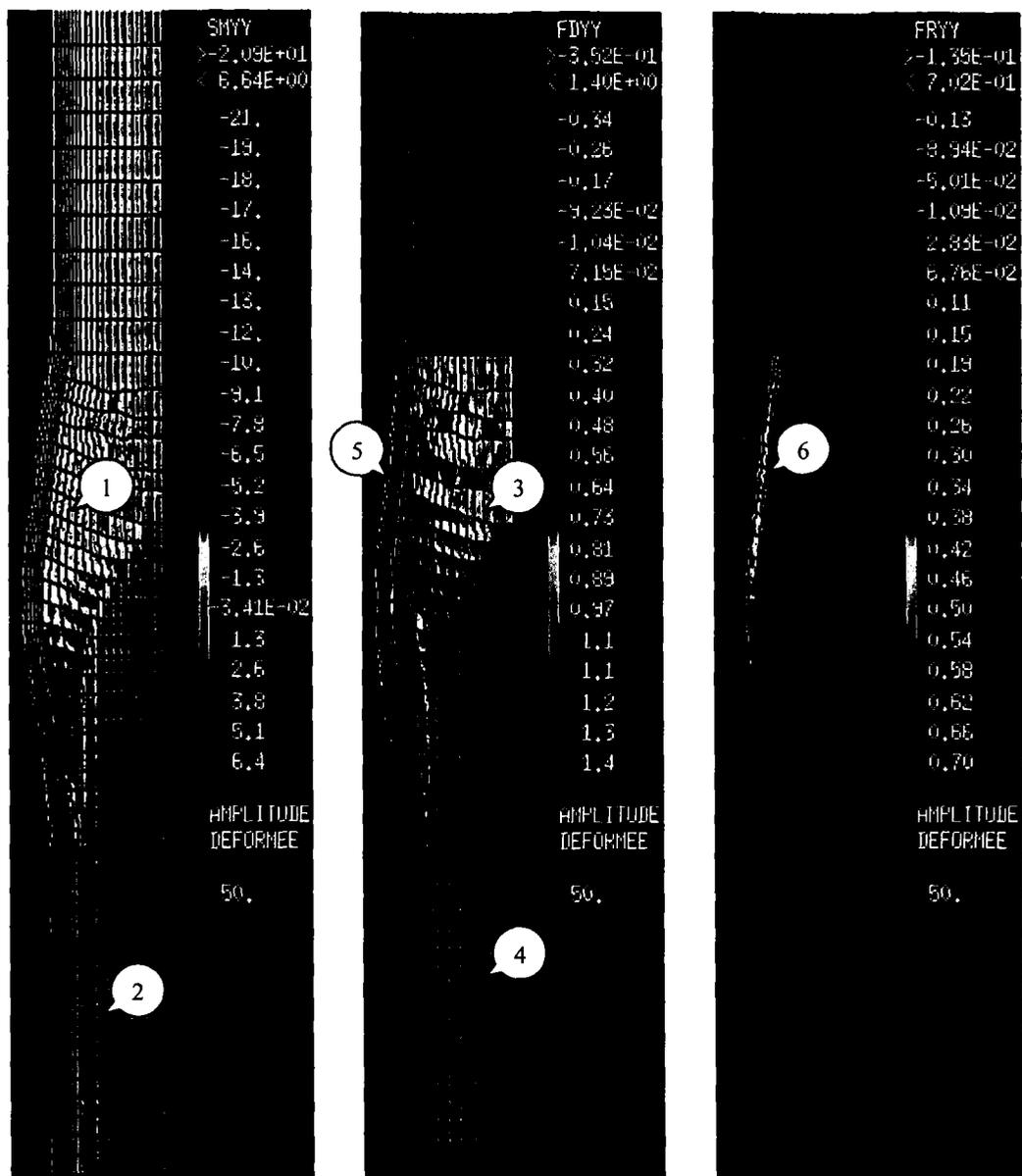


Figure V- 11 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 92 jours.

A l'échéance 94 jours (Figure V- 12), le processus de dégradation se poursuit ce qui se traduit par une déformation plus importante du matériau, une propagation de la zone fissurée vers la partie inférieure de l'échantillon (①), une propagation de l'endommagement mécanique induit (et donc de la fissuration) vers la surface de l'échantillon en multiples endroits (②) et une progression de l'endommagement chimique réactif (③). La configuration déformée et les faciès d'endommagement induit montrent également qu'il y a la propagation d'une fissure parallèle au bord d'attaque (la partie la plus décalcifiée se détache de l'échantillon).

Le facteur d'amplification sur la déformée est pour cette échéance de 50 (le même que pour l'échéance précédente).

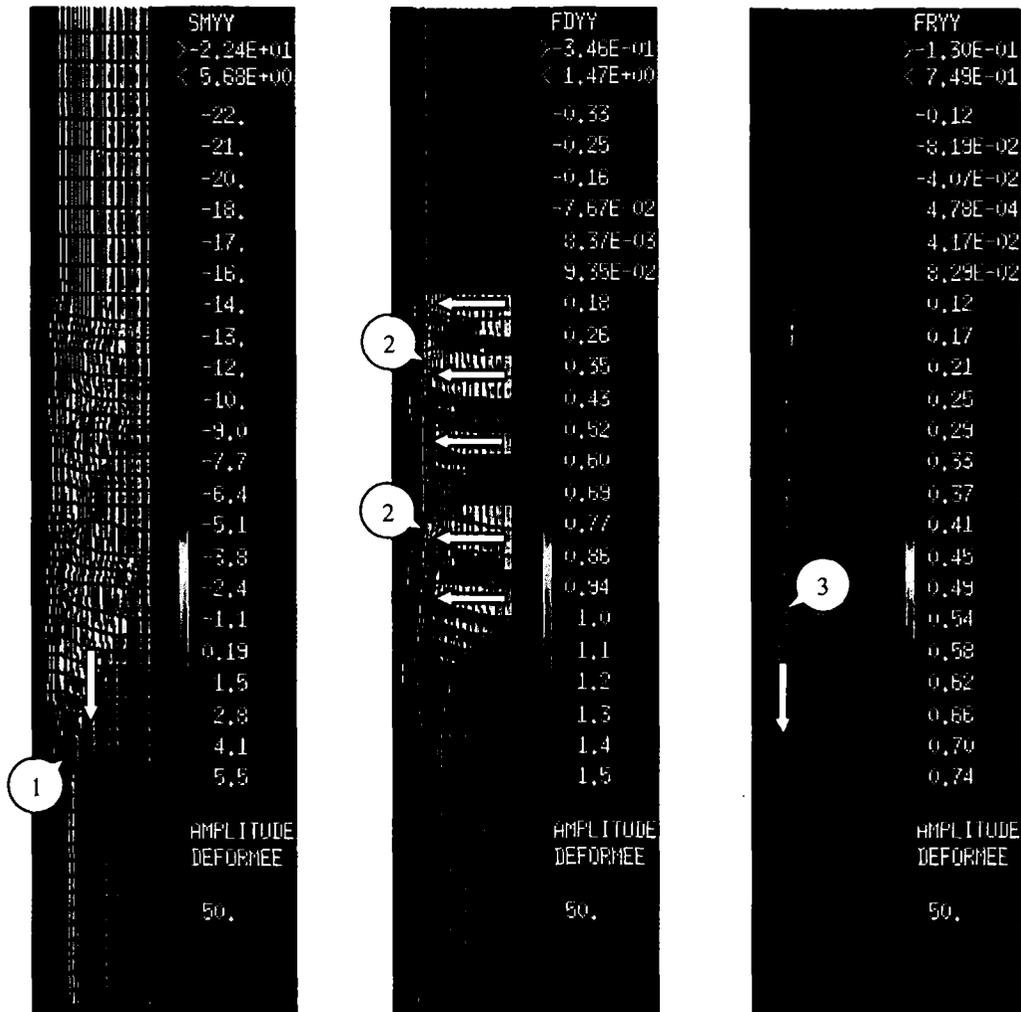


Figure V- 12 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 94 jours.

A l'échéance 95 jours (Figure V- 13) la dégradation du matériau entraîne une déformation plus importante qui s'avère être fortement anisotrope. Une relaxation des contraintes s'effectue dans la partie supérieure de l'éprouvette (①) au fur et à mesure que les endommagements réactif chimique (②) d'une part et mécanique induit (③) d'autre part poursuivent leur progression. Ainsi, seule la partie inférieure se trouve encore en traction (④). Le champ d'endommagement mécanique induit montre que la fissuration du cœur sain rejoint la zone comprimée (⑤, zone de précipitation du gypse).

Le facteur d'amplification sur la déformée est pour cette échéance de 50 (le même que pour les échéances précédentes).

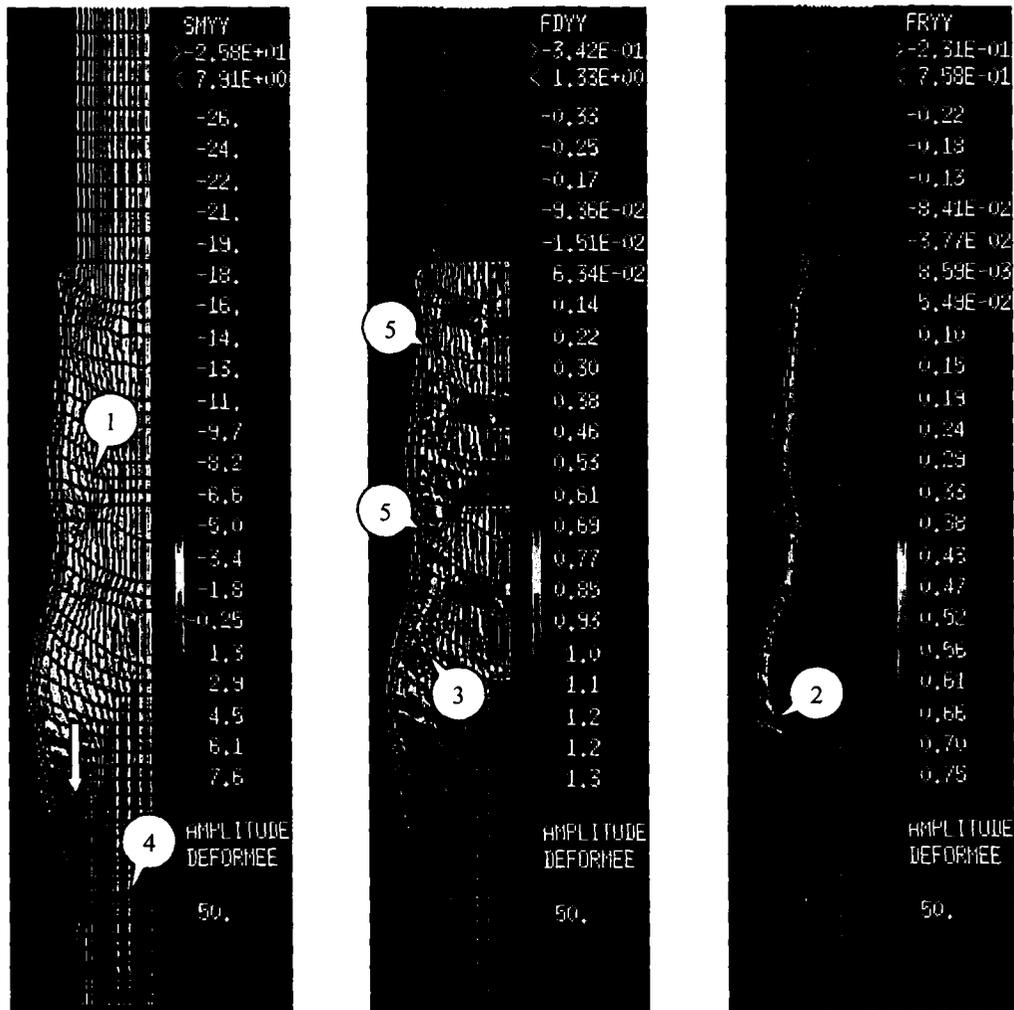


Figure V- 13 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 95 jours.

A l'échéance 96 jours (Figure V- 14), le processus de dégradation se poursuit. Il est accompagné de fortes déformations

Le facteur d'amplification sur la déformée est de 50.

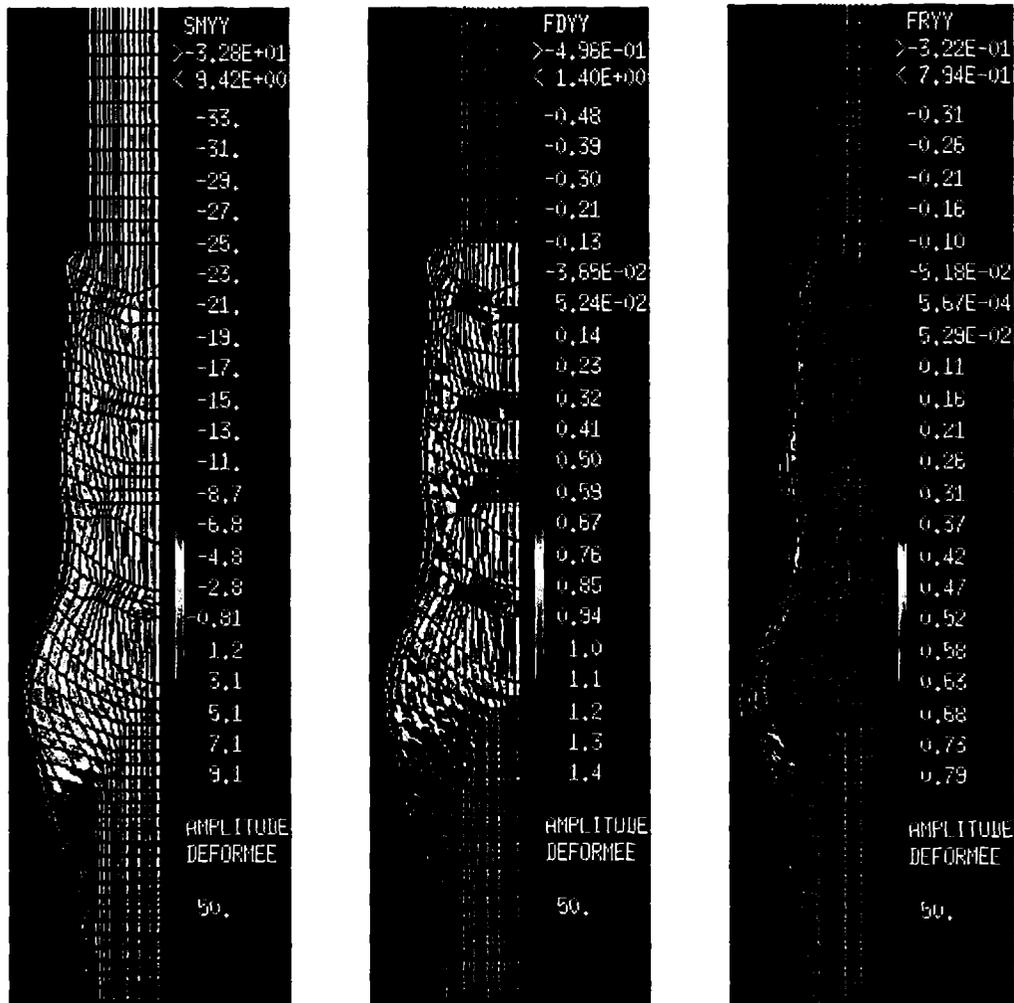


Figure V- 14 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 96 jours.

La prévision du faciès de fissuration par la modélisation est en bon accord avec les observations expérimentales (cf. Figure III-79). La modélisation prévoit une fissuration localisée du cœur sain avant la zone décalcifiée. La fissuration progresse ensuite vers la zone décalcifiée. Simultanément la zone la plus externe (proche de la surface d'attaque chimique) semble se fissurer et se décolle de la zone chimiquement saine.

Sur la figure suivante (Figure V- 15), la déformation totale calculée est représentée en fonction du temps. Ce graphique est à comparer avec l'allure de la courbe obtenue expérimentalement donnant l'allongement longitudinal en fonction du temps (cf. Figure III-77). La déformation reste faible (quasiment nulle) jusqu'au temps $7,9 \cdot 10^6$ s (~ 91 jours, t_0), puis l'expansion est forte et brutale.

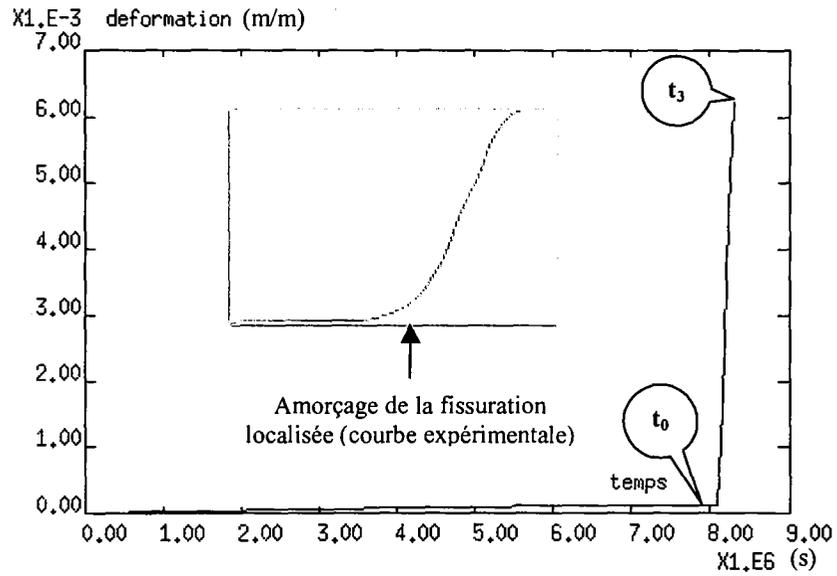


Figure V- 15 : Déformation de l'échantillon calculée le long de l'axe d, comparaison avec l'allongement expérimental.

La figure suivante (Figure V- 16) donne une visualisation de la fissuration totale calculée et la compare au faciès de fissuration obtenu expérimentalement. Les champs représentés (sur la géométrie et sur la déformée) caractérisent les endommagements de traction, de compression et chimique combinés (d_{tot} de l'équation V- 38 suivante).

$$d_{tot} = 1 - \prod_i \left(\prod_j (1 - \delta_j^i) \right) \quad i \in [t, c, p.s.] \quad j \in [xx, yy] \quad (V- 38)$$

Les fissures situées dans le cœur sain sont bien évidemment visibles, mais cette représentation permet surtout une meilleure visualisation de la fissuration longitudinale (fissure localisée et parallèle à la surface d'attaque chimique) et sa propagation, ainsi que les fissures au niveau de la surface d'attaque. Une micro-fissuration ou fissuration diffuse se développe dans la zone chimiquement saine, non encore fissurée. La modélisation prévoit une fissuration à 45 ° depuis le cœur sain vers la zone de précipitation des phases secondaires, également observé expérimentalement (en ① Figure V- 16).

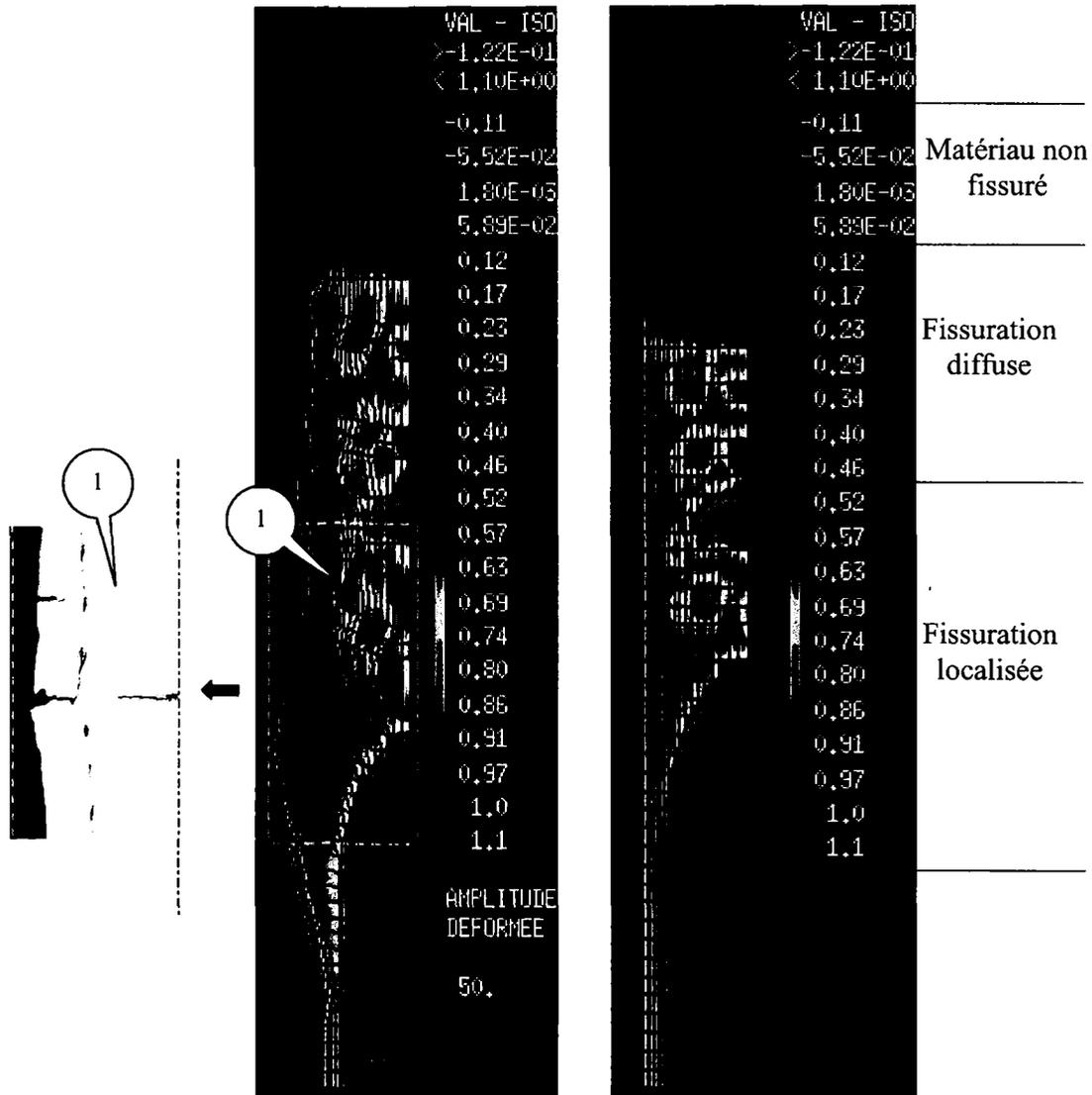


Figure V- 16 : Cartographie de la fissuration totale calculée (à l'échéance 95 jours) et comparaison avec le faciès de fissuration expérimental.

La figure ci-dessous (Figure V- 17) représente la cartographie de l'endommagement total calculé au cours de la simulation pour différentes échéances de dégradation. Une fissuration diffuse est en premier lieu observable dans la zone de précipitation des phases secondaires (t_0), à l'origine de ses désordres. La fissuration s'amorce au point d'hétérogénéité de l'éprouvette dégradée (en ① jonction entre le matériau sain et le matériau dégradée chimiquement). La déformation de l'éprouvette simulée débute dès lors que la fissuration se localise (t_1 et t_2) et devient très importante quand cette dernière traverse la plaquette (t_4).

Le nombre de fissures localisées du cœur chimiquement sain passe de 2 à 3 entre les temps t_1 et t_2 et de 3 à 4 entre les temps t_2 et t_3 . Le nombre de fissures dépend de la longueur caractéristique l_c (et donc de l'énergie de fissuration associée) choisie pour réaliser la simulation. Pour un état de déformation donné, plus l_c est grande plus l'énergie requise pour amorcer une fissure est importante et moins nombreuses seront les fissures. Etant donnée la finesse du maillage et du nombre de fissures obtenues, il est possible que la valeur l_c ait été légèrement sous estimée.

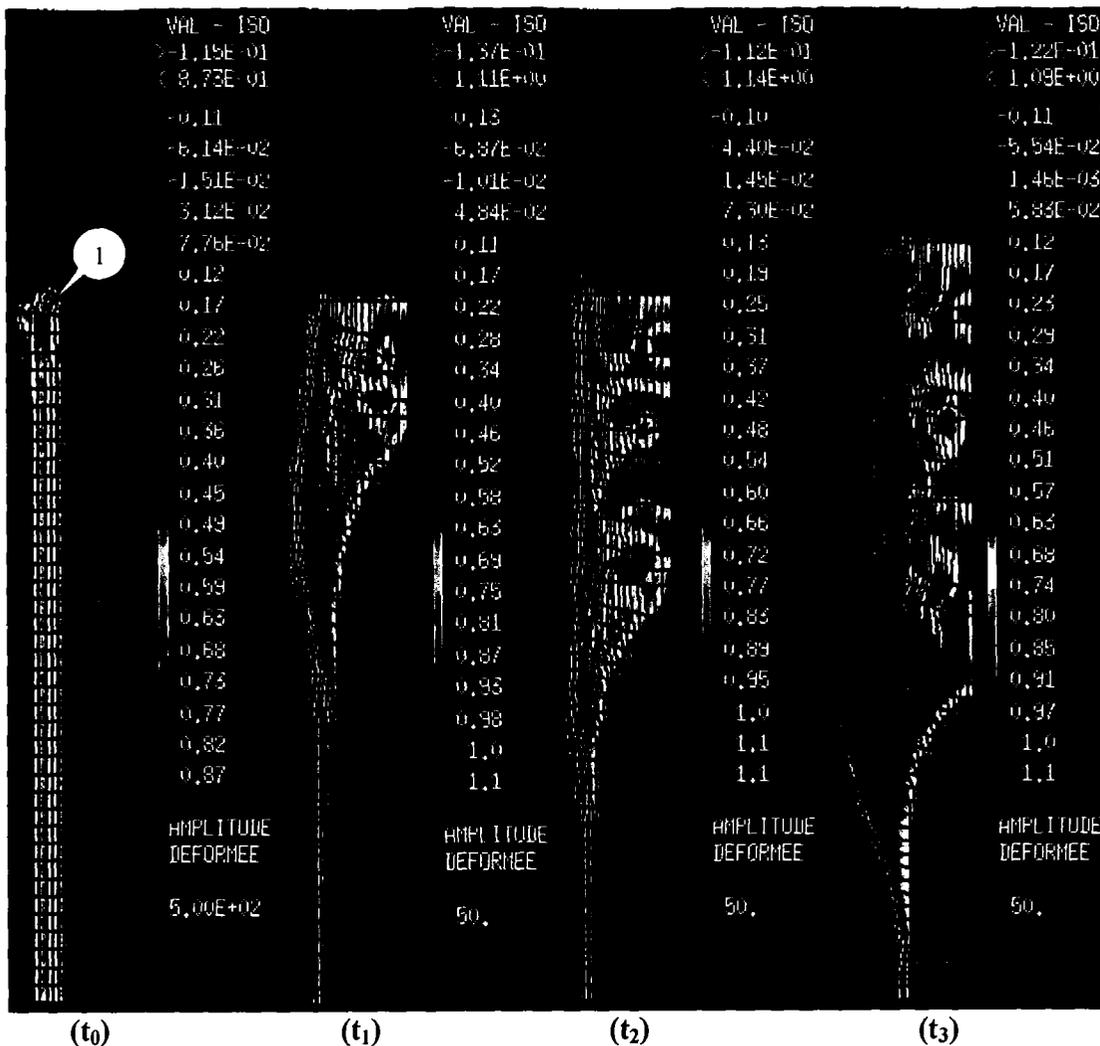


Figure V- 17 : Suivi de la fissuration totale calculée, aux échéances 91 (t_0), 92 (t_1), 94 (t_2) et 96 (t_3) jours (cartographie représentée sur la déformée).

Il s'agit (Figure V- 18) comme précédemment d'une représentation de la répartition de l'endommagement total calculé lors de la simulation pour différentes échéances de dégradation. La visualisation est faite sur la géométrie non déformée pour les mêmes échéances (t_0 à t_3).

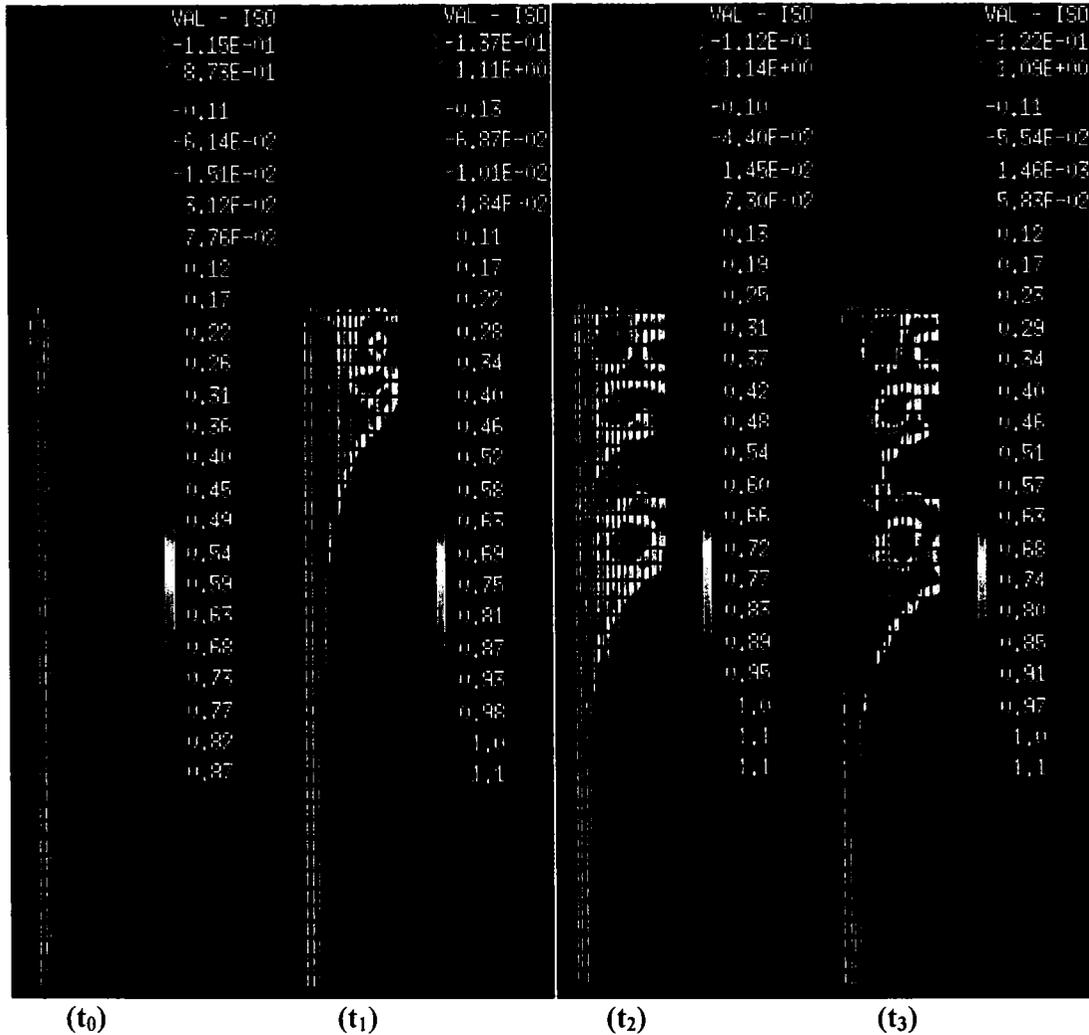


Figure V- 18 : Suivi de la fissuration totale calculée, aux échéances 91 (t_0), 92 (t_1), 94 (t_2) et 96 (t_3) jours (cartographie représentée sur la géométrie non déformée).

VI. CONCLUSION

Dans cette étude, une simulation des effets mécaniques induits par un gonflement dû à la précipitation d'espèces secondaires a été présentée. La simulation de l'expansion repose sur une simulation chimique simplifiée du processus de lixiviation en milieu sulfaté du matériau. La simulation numérique mécanique a été menée sur une éprouvette parallélépipédique composée de 1000 éléments finis de type QUA4.

La zone de précipitation des phases secondaires suit le front de décalcification et s'épaissit avec son avancement. La localisation de cette zone a un impact direct sur le comportement mécanique de l'échantillon soumis à l'ASSO.

La modélisation mécanique utilisée est basée sur la théorie de l'endommagement orthotrope. Le champ des contraintes affecte les propriétés élastiques de manière orthotrope et la dégradation chimique affecte le module de Young et la cohésion de manière isotrope.

La simulation mécanique conduit à plusieurs remarques :

- Les premières fissures apparaissent toujours dans le cœur sain (zone tendue mais non décalcifiée) de l'éprouvette et se localisent rapidement. Elles sont initialement dirigées perpendiculairement à la surface d'attaque. Leur progression se fait depuis le cœur sain vers la surface d'attaque.
- La propagation des fissures semble néanmoins bloquée dans la zone d'expansion chimique (zone de précipitation des phases secondaires), en raison de l'état de compression qui y règne.
- Une fissuration localisée se propage également parallèlement à la surface d'attaque, entre la zone chimiquement saine et la zone dégradée.
- Les micro-fissures, diffuses, apparaissent tout d'abord dans la zone la plus dégradée de l'éprouvette (à partir du bord extérieur), elles se propagent ensuite vers le cœur sain.
- L'instant de fissuration est essentiellement piloté par l'amplitude de la déformation chimique (soit par la valeur de $\varepsilon_{r_0}^{p'}$). Pour une valeur prise trop faible, l'endommagement chimique n'induit pas de déformation suffisante pour amorcer une fissuration (le gonflement associé à la précipitation des phases secondaires est trop faible pour générer une contrainte suffisante). Dans le cas contraire, la fissuration est très soudaine et le matériau s'endommage rapidement, il est alors nécessaire de réduire les pas de temps mécanique pour suivre l'évolution de la fissuration de l'éprouvette.
- Enfin, on peut signaler que la propagation instable des fissures en fin de calcul est due au fait que la zone de précipitation du gypse calculée par le modèle chimique est plus éloignée du front de décalcification que dans l'expérience. Ceci retarde l'apparition des fissures et engendre une accumulation d'énergie élastique qui se relâche brutalement lorsque la fissuration localisée devient traversante. Une meilleure estimation de la zonation chimique stabiliserait le calcul mécanique.

VII . BIBLIOGRAPHIE (MODÉLISATION MÉCANIQUE)

- [1] MAZARS J., Berthaud Y., Ramtani S., (1990). *“The unilatéral behaviour of damaged concrete”*. Engineering Fracture Mechanics, Vol. 35 (4) pp. 465-474.
- [2] FICHANT S., Pijaudier-Cabot G., La Borderie C., (1997). *“Continuum damage modeling : Approximation of crack induced anisotropy”*. Mechanics Research Communications, Vol. 24 (2) pp. 109-114.
- [3] BAZANT Z. P., Planas J., (1998). *“Fracture and size effect in concrete and other quasibrittle materials”*. C R C Press.
- [4] TANDON S., Faber K. T., Bazant Z. P., Li Yuan N., (1995). *“Cohesive crack modeling of influence of sudden changes in loading rate on concrete fracture”*. Engineering Fracture Mechanics, Vol. 52 (6) pp. 987-997.
- [5] FEENSTRA P. H., De Borst R., (1995). *“Plasticity model and algorithm for mode-I cracking in concrete”*. International Journal for Numerical Methods in Engineering, Vol. 38 (15) pp. 2509-2529.
- [6] GERARD B., (1996). *“Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long-terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs”*. Thèse Doctorale de l'ENS de Cachan.
- [7] CARDE C., (1996). *“Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires”*. Thèse Doctorale de l'INSA de Toulouse.
- [8] BUIL M., Revertegat E., Olivier J., (1990). *“Modelling cement attack by pure water”*. Proceedings of the 2nd International symposium on stabilisation / solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, Williamsburg.
- [9] ADENOT F., (1992). *“Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradadion du ciment”*. Thèse Doctorale de l'Université d'Orléans.
- [10] ULM F.-J., Torrenti J.-M., Adenot F., (1999). *“Chemoporoplasticity of calcium leaching in concrete”*. Journal of engineering Mechanics, Vol. 125, No. 10, October, pp. 1200-1211.
- [11] LE BELLEGO C., Gérard B., Pijaudier-Cabot G., (2001). *“Mechanical analysis of concrete structures submitted to an aggressive water attack”*. International Conference of Fracture Mechanics of Concrete Structures, Vol. 1 pp. 239-246
- [12] SELLIER A., BARY B., CAPRA B., (2001). *“Rotating smeared crack and orthotropic damage for concrete ”*. International Conference of Fracture Mechanics of Concrete Structures, Vol. 1 pp. 629-636.

- [13] LEMAITRE J., Chaboche J.L., (1992). « *Mécanique des matériaux solides* ». Editons Dunod, ISBN Z 10 001397 1.
- [14] HILLERBORG A., Modeer M., Petersson P. E., (1976). “*Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fractures mechanics and finite element*”. Cement and Concrete Research, Vol. 6, pp. 773-782.
- [15] WEIBULL A., (1936). “*Statistical theory of the strenght of material*”. Proc. Royal Swedish Inst. for Engineering Research, pp. 139-151.
- [16] KENDALL J., Howard A. J., Birchall J. D., (1983). “*The relation between porosity, microstructure and strenght, and the approach to advanced cement-based materials*”. Philosophical Trans. Royal Society London, A 310, pp. 139-153.

VIII . LISTE DES ILLUSTRATIONS

1. Liste des Figures

<i>Figure V- 1 : Influence du paramètre P_j sur le caractère fragile de la loi de comportement.</i>	239
<i>Figure V- 2 : Schéma d'une autocontrainte induite par une compression au voisinage du granulats.</i>	241
<i>Figure V- 3 : Schéma des autocontraintes au voisinage du lieu de précipitation d'une phase secondaire.</i>	242
<i>Figure V- 4 : Définition des zones d'altération, simulation simplifiée de l'ASSO à l'échéance 5 semaines, profils issus de Figure IV- 22.</i>	245
<i>Figure V- 5 : Schéma des volumes primaire, secondaire, dissous et poreux.</i>	247
<i>Figure V- 6 : Schéma de la loi de comportement en traction directe.</i>	249
<i>Figure V- 7 : Evolution du module d'élasticité normé en fonction de la fraction de volume primaire.</i>	251
<i>Figure V- 8 : Evolution de la cohésion normée en fonction de la fraction de volume primaire.</i>	252
<i>Figure V- 9 : Schéma du maillage utilisé pour la modélisation mécanique.</i>	254
<i>Figure V- 10 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 91 jours.</i>	255
<i>Figure V- 11 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 92 jours.</i>	256
<i>Figure V- 12 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 94 jours.</i>	257
<i>Figure V- 13 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 95 jours.</i>	258
<i>Figure V- 14 : champs des contraintes, d'endommagement induit et chimique réactif, à l'échéance 96 jours.</i>	259
<i>Figure V- 15 : Déformation de l'échantillon calculée le long de l'axe d, comparaison avec l'allongement expérimental.</i>	260
<i>Figure V- 16 : Cartographie de la fissuration totale calculée (à l'échéance 95 jours) et comparaison avec le faciès de fissuration expérimental.</i>	261
<i>Figure V- 17 : Suivi de la fissuration totale calculée, aux échéances 91 (t_0), 92 (t_1), 94 (t_2) et 96 (t_3) jours (cartographie représentée sur la déformée).</i>	262
<i>Figure V- 18 : Suivi de la fissuration totale calculée, aux échéances 91 (t_0), 92 (t_1), 94 (t_2) et 96 (t_3) jours (cartographie représentée sur la géométrie non déformée).</i>	263

2. Liste des Tableaux

<i>Tableau V- 1 : Volumes des hydrates de la pâte de ciment saine ($e/c = 0,4$) et valeur de la porosité initiale.</i>	244
<i>Tableau V- 2 : Valeurs des constantes initiales pour la pâte de ciment de $e/c = 0,4$</i>	246
<i>Tableau V- 3 : Valeurs numériques utilisées dans la modélisation du comportement mécanique d'une pâte de ciment soumise à l'ASSO.</i>	253

CHAPITRE VI : CONCLUSION

CHAPITRE VI : CONCLUSION

SOMMAIRE

<i>I. Conclusion sur les objectifs de l'étude</i>	<u>273</u>
<i>II. Les perspectives</i>	<u>276</u>

CHAPITRE VI : CONCLUSION

Il s'agit dans ce chapitre de conclure quant aux objectifs attendus de cette étude et de définir des perspectives de recherche en matière de modélisation de la durabilité du béton en milieu saturé et soumis à des attaques sulfatiques.

I. CONCLUSION SUR LES OBJECTIFS DE L'ETUDE

Les objectifs fixés à l'origine de cette étude, à savoir une meilleure compréhension de la phénoménologie de l'attaque par un milieu sulfaté (solution de sulfate de sodium) d'un matériau cimentaire (riche en C_3A et en gypse), ainsi qu'une modélisation simplifiée des mécanismes mis en jeu et leur couplage, ont été atteints. Ce nouvel apport dans la connaissance de la dégradation chimique des bétons a pu se concrétiser grâce à l'utilisation de plusieurs outils complémentaires : expérimentaux, théoriques et de modélisation à la fois chimique et mécanique.

L'étude bibliographique réalisée sur l'expansion dans les bétons soumis à un milieu sulfaté nous a éclairés **sur les causes, les mécanismes et les conséquences des phénomènes** liés à la mise au contact d'un béton avec une solution chargée en sulfate. Elle a aussi permis de mettre en place plusieurs phases expérimentales adaptées aux besoins de notre étude (évaluation des paramètres spécifiques). Chacune d'elles s'intéresse à des points particuliers (chimie en solution, prospection du solide, mesure d'allongement, fissuration, pression de gonflement, diffusion, ...) et a été menée en comparant l'ASSO à la DEP.

Ainsi, la campagne expérimentale, menée sur des pâtes de ciment CPA-CEM-I (immergées en eau pure et en milieu sulfaté, Na_2SO_4 à 15 mmol/L), **a mis en évidence pour l'ASSO, un flux de calcium sortant plus faible** (par rapport à la DEP) **et une épaisseur dégradée qui évolue moins vite**. Toujours dans le cas de l'ASSO, le matériau exposé consomme une partie des sulfates de la solution externe : **un flux entrant et une diffusion de sulfates**, simultanée et de sens opposé à celle de calcium, ont été mesurés. **En diffusant vers l'intérieur de la matrice cimentaire, les sulfates du milieu extérieur entraînent des précipitations d'espèces secondaires.**

La détermination de la zonation minéralogique (DRX, MEB et EDS) du matériau dégradé chimiquement a été réalisée de manière précise. **Elle a montré** (dans le cas de l'ASSO) **la présence de deux phases sulfatées : gypse et ettringite ainsi qu'un front de dissolution de**

la portlandite relativement étendu. Il s'agit effectivement des deux principales phases (ettringite et gypse) qui sont rencontrées lors d'attaques externes d'un béton au contact d'un milieu sulfaté et qui peuvent induire des désordres macroscopiques (fissuration et déformation).

Une modélisation simplifiée (notamment sans la prise en compte des $C - S - H$) de l'ASSO (et de la DEP) a été proposée en utilisant le modèle de géochimie-transport HYTEC. **Les profils obtenus sont assez semblables à ceux déterminés expérimentalement** et reposent sur le choix des minéraux de la pâte saine et de leur quantité initiale. La cinétique de décalcification est bien rendue et réside essentiellement dans le bon calage de l'évolution $D_p(\phi)$. Cette loi permet également de mettre en évidence une cinétique de décalcification légèrement plus lente concernant l'ASSO par rapport à la DEP. **Cependant, quelques nuances importantes sont à signaler** concernant la phénoménologie intervenant lors de ce type d'attaque chimique qui n'est pas entièrement rendue. **La simulation prévoit des fronts de dissolution – précipitation nets et une dissolution partielle de la portlandite avant sa dissolution totale.** Ce dernier fait est à rapprocher du front de dissolution étendu de cette phase mesuré expérimentalement. **Il apparaît que la localisation du pic de gypse va dépendre énormément de la quantité initiale d' AFm mais aussi de la différence des propriétés de transport entre le cœur sain et le milieu décalcifié.**

D'ailleurs, des essais de diffusion effectués sur des échantillons ayant subi une DEP ou une ASSO, mais non encore fissurés, ont indiqué que **le coefficient de diffusion effectif global demeurait légèrement plus faible sur l'échantillon issu de l'ASSO par rapport à celui issu de la DEP.** Une épaisseur dégradée plus faible et une diminution des propriétés de transport due à la précipitation locale des phases secondaires peuvent expliquer cette différence.

D'autre part, le faciès de fissuration observé a été relié à la minéralogie. En effet, **l'attaque sulfatique est une agression chimique** (diffusion, réactivité, précipitation, fissuration, expansion) apportant une expansion qui induit une détérioration de la matrice et conduit à sa désagrégation.

Le diagnostic, même visuel, fait état **d'une dissolution des hydrates** de la matrice cimentaire (désordres d'ordre chimique) et **d'un réseau important de fissures** (désordres d'ordre mécanique) souvent traversantes, accompagnées **d'un faïençage de surface et d'un gonflement** conséquent du matériau. Au cours du suivi visuel de la dégradation du matériau aucune fissuration visible des échantillons mis en DEP n'est apparue. Par contre, une fissuration a été détectée puis suivie et l'expansion associée mesurée, concernant les échantillons mis en ASSO. Ce travail a **mis en évidence une fissuration du cœur sain** (non décalcifié) **avant la fissuration de la zone la plus dégradée chimiquement** et son décollement.

La simulation des effets mécaniques induits par la précipitation d'espèces secondaires, reposant sur une modélisation chimique simplifiée du processus de lixiviation en milieu sulfaté du matériau **est venue confirmer l'observation expérimentale de la fissuration.** **La zone de précipitation des phases secondaires, obtenue en modélisation chimique, suit le front de décalcification et s'épaissit avec son avancement.** **La localisation de cette zone a un impact direct sur le comportement mécanique de l'échantillon soumis à l'ASSO.**

La modélisation mécanique utilisée est basée sur la théorie de l'endommagement orthotrope où le champ des contraintes affecte les propriétés élastiques de manière orthotrope, la dégradation chimique affecte le module de Young et la cohésion de manière isotrope. **La simulation a montré que les premières fissures d'origine mécanique apparaissent toujours dans le cœur sain** de l'éprouvette et se localisent rapidement. Leur progression se fait depuis le cœur sain vers la surface d'attaque perpendiculairement à cette dernière. Dans un premier temps, la propagation des fissures semble néanmoins bloquée dans la zone d'expansion chimique en raison de l'état de compression qui y règne. **Une fissuration localisée se propage aussi parallèlement à la surface d'attaque, entre la zone chimiquement saine et la zone dégradée ce qui est également observé expérimentalement.** Enfin, les micro-fissures, diffuses, d'origine chimique apparaissent tout d'abord dans la zone la plus dégradée de l'éprouvette et se propagent ensuite vers le cœur sain.

De la confrontation des résultats de la modélisation et de l'expérience, de nombreuses remarques visent à confirmer très largement une bonne reproductibilité des phénomènes. Quelques observations suggèrent et apportent des éléments nouveaux pour l'interprétation des résultats expérimentaux, notamment en ce qui concerne la fissuration, sa localisation et la cinétique qui l'accompagne et permettent une meilleure compréhension de la phénoménologie de l'ASSO.

Selon la simulation mécanique, il s'avère que l'instant de fissuration est piloté par l'amplitude de la déformation chimique et par la position du pic de gypse. Si la déformation est trop faible, l'endommagement chimique n'induit pas de déformation suffisante pour amorcer une fissuration mécanique induite. Dans le cas contraire, la fissuration est très soudaine et le matériau s'endommage rapidement. L'apparition de la fissuration et sa vitesse de propagation est fonction du paramètre ε_{r0}^{pl} fixé au départ. Le choix de ce dernier paramètre est lié à la localisation du pic de gypse, obtenu à partir de la modélisation chimique. Cela a pour principale conséquence, une fois l'expansion commencée, de déstabiliser le calcul mécanique. En fait, le pic de gypse en ne se situant pas au pied du front de dissolution de la portlandite, contrairement à l'expérience, induit une accumulation d'énergie de fissuration qui en se libérant provoque rapidement l'endommagement total de l'éprouvette.

Expérimentalement, les instants de fissuration interviennent de surcroît pour des intervalles de temps constants, **proportionnels à l'épaisseur des échantillons.** **L'existence d'une cinétique de précipitation des phases secondaires sulfatées n'est donc pas à négliger.** Cette cinétique pourrait d'ailleurs être mise en évidence assez simplement au moyen de l'analyse de simulations mécaniques effectuées sur des échantillons d'épaisseurs différentes (comme cela fut le cas expérimentalement).

L'expérimentation menée pour cette étude et les simulations chimique et mécanique ont souligné l'existence des effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique dans les bétons soumis à une attaque sulfatique. La modélisation chimico-mécanique couplée mise en place a permis une meilleure approche phénoménologique, une bonne conception des mécanismes mis en jeu et leur couplage

II. LES PERSPECTIVES

Avant de modifier les conditions extérieures (concentration en sulfates du milieu agressif, débit, ...) quelques paramètres restent à prendre en compte et d'autres sont à déterminer. Tous doivent être mesurés.

- La détermination de la pression de gonflement induite par la précipitation des phases secondaires est un paramètre primordial pour le calage complet de la modélisation mécanique. Elle passe par l'établissement d'un protocole expérimental plus adéquat à la mesure souhaitée.
- Parallèlement, la mise en place d'une méthode expérimentale d'évaluation quantitative des différents minéraux précipités (minéraux présents dans le cœur sain, gypse et ettringite) adaptée à chaque phase peut se révéler particulièrement bénéfique notamment dans l'évaluation par zone, de la porosité disponible et du coefficient de diffusion.

Les données ainsi acquises permettront une meilleure compréhension de la phénoménologie de l'ASSO et la rétroaction des précipitations – dissolutions, sur les paramètres de transport, sera améliorée.

- Le travail de modélisation pourra être poursuivi notamment par la prise en compte des $C-S-H$ et de leur modélisation. En effet, il est connu que les $C-S-H$ sont capables d'adsorber de fortes teneurs en soufre sous la forme d'ions SO_4^{2-} . Leur prise en compte est un travail incontournable pour comprendre la phénoménologie de l'ASSO sur matériau cimentaire dans son intégralité. La modélisation des $C-S-H$ peut être une piste d'exploration dans le contexte général de la modélisation des attaques chimiques sur béton et la bonne compréhension de la phénoménologie.
- Il serait intéressant de valider ce travail de modélisation en modifiant les conditions expérimentales, notamment externes. Le but est de mesurer l'impact du milieu extérieur sur l'apparition ou la disparition des phénomènes physico-chimiques. La concentration en sulfate de la solution aggressive est le premier paramètre à étudier. En effet, il est moins probable que le gypse précipite pour une concentration en sulfate plus faible, mais que devient alors le comportement de la pâte dans ces conditions ? Une nouvelle phénoménologie se met-elle en place ? Que pourrions-nous dire de l'expansion, des instants et du faciès de fissuration ? La modification des conditions aux limites de la modélisation chimique et le re-calage du modèle mécanique à partir des profils de la simulation chimique permettraient de répondre à ces questions et de prévoir le comportement de la pâte dans ces conditions.
- La modification des conditions expérimentales passent aussi par l'utilisation d'un ciment moins réactif vis à vis des sulfates. Des désordres moins importants sont à prévoir accompagnés d'une expansion plus faible (voire inexistante). Typiquement, pour un ciment comportant moins d'aluminium, la pâte fabriquée contient moins de phases alumineuses (AFm et AFt) et les produits sulfatés formés au cours de l'ASSO devraient être en moins grande quantité. La phénoménologie, même si elle reste similaire conduit elle à la même zonation minéralogique ? La porosité suit-elle la même évolution ? Il est probable que la précipitation des phases secondaires endommage moins le matériau et que les premiers instants de fissuration du matériau soient alors retardés. Tout repose sur la

zonation minéralogique déterminée par la simulation chimique, qui dépend selon nos hypothèses des produits initiaux choisis (hydrates de la pâte de ciment durcie) et de leur quantité. Finalement, pour une porosité initiale inchangée, si les produits néoformés sont en moins grande quantité, l'expansion et l'endommagement total associé devraient être moindres.

- Il serait également pertinent de faire subir à la pâte de ciment des cycles d'humidité. Ainsi, lorsque le matériau est immergé, il subit une attaque externe par les sulfates de la solution, alors qu'il est le siège d'une attaque interne lorsque l'humidité relative est inférieure à 100%. Ce scénario peut être assez proche des conditions réelles et les résultats d'une telle expérimentation montreraient qu'il s'avère beaucoup plus pénalisant en terme de durabilité.
- Des études alliant l'ion sulfate avec d'autres ions, comme l'ion carbonate, sont également nécessaires, notamment pour comprendre la prédominance des phénomènes lorsqu'ils sont multiples et permettre éventuellement une classification des risques à l'aide d'une modélisation chimico-mécanique telle qu'elle a été menée pour cette étude.

L'intégration de l'ensemble de ces résultats profitera d'autant à la modélisation chimique (zonation, quantités de produits formés et leur localisation). Si l'on ajoute à ceci d'une part une meilleure estimation de la porosité, plus particulièrement de la fraction du volume poreux pour laquelle l'expansion débute à cause d'une mise en pression locale du matériau et d'autre part la détermination expérimentale de la valeur de la pression de gonflement associée à la précipitation des espèces secondaires, la modélisation mécanique progressera.

ANNEXES

ANNEXES

SOMMAIRE

I. La Technique de la Diffraction des Rayons X : DRX	285
1. Théorie	285
2. Protocole de mise en œuvre expérimentale	286
3. Description de la Technique adoptée pour les grattages	288
A. Préparation :	288
B. Mode Opérateur :	288
C. Exploitation :	290
4. Diagrammes obtenus pour les échantillons dégradés en ASSO	291
5. Diagrammes obtenus pour l' échantillon dégradé en DEP	295
II. Technique de la Porosimétrie au Mercure	296
1. Appareillage	296
2. Porosité et microstructure	296
III. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Spectrométrie.	298
3. Morphologie et microstructure	298
D. Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon	298
E. Equipement	300
F. Application de cette technique aux matériaux cimentaires	301
4. Imprégnation des échantillons observés dans la résine	302
A. Matériel	302
B. Protocole [Temps : 7 à 8 jours]	303
IV. La Technique de l'Essai de Diffusion	306
1. Introduction	306

2. Théorie de la diffusion dans un matériau poreux [5][6]	306
A. Généralités sur la diffusion : coefficient de diffusion dans un milieu infini d'eau	306
B. Diffusion d'une espèce à travers un matériau poreux : coefficient de diffusion effectif	308
C. Cas où l'espèce et le solide poreux interagissent : coefficient de diffusion apparent	309
3. Principe de la mesure expérimentale pour la diffusion de l'eau tritiée (HTO) et du césium (¹³⁷Cs)	311
A. Protocole expérimental [6][7][8]	311
B. Exploitation des résultats	313
4. Calcul d'optimisation	315
V. Technique du Banc Sonique	323
1. Appareillage	323
2. Propriétés mécaniques dynamiques	323
VI. Technique de l'Analyse Thermique Différentielle : ATD	325
VII. La Chromatographie Ionique	326
VIII. Le Régulateur de pH	327
IX. Le Visuel, Le Pied à Coulisse, La Balance	328
X. Caractéristiques des échantillons de la première campagne d'essais	329
1. Lixiviation simple : en eau pure (DEP)	329
A. Cuve 2 L : DEP	329
B. Cuve 35 L : DEP	329
2. Lixiviation simple couplée à une attaque au sulfate (ASSO)	331
A. Cuve 2 L : ASSO	331
B. Cuve 35 L : ASSO	332
XI. Caractéristiques des échantillons de la deuxième campagne d'essais	336
1. Lixiviation simple : en eau pure (DEP)	336
2. Lixiviation couplée à une attaque externe : ASSO	336
XII. La méthode de Newton-Raphson	338

XIII.	<i>Etude paramétrique à 5 semaines : simulation de l'ASSO pour une pâte de e/c 0,4</i>	340
1.	Impact du paramètre de transport : D	340
2.	Impact de la quantité d'AFt initiale	341
3.	Impact de la quantité d'AFm initiale	343
4.	Impact des C-S-H	344
5.	Impact des conditions externes	345
XIV.	<i>La Notation Des Cimentiers</i>	347
XV.	<i>Caractéristiques Physico-Chimiques de Composés</i>	348
XVI.	<i>La formule de Bogue</i>	349
XVII.	<i>Classification périodique des éléments</i>	350
XVIII.	<i>Abréviations</i>	351
XIX.	<i>Bibliographie (Annexes)</i>	352
XX.	<i>Listes des Illustrations</i>	354
1.	Liste des figures	354
2.	Listes des Tableaux	355

ANNEXES

L'objet de cette partie est de présenter les méthodes et techniques d'analyses et de quantification des matériaux cimentaires (matériau sain et matériau endommagé chimiquement) utilisées pour notre étude. Chaque mesure effectuée sur un échantillon de pâte de ciment respecte un protocole expérimental qui dépend de la technique utilisée. L'établissement et l'utilisation de ce protocole garantit ainsi la qualité et la reproductibilité des mesures.

I. LA TECHNIQUE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X : DRX

1. Théorie

Un diffractogramme des rayons X permet d'identifier les différentes phases solides contenues dans l'échantillon analysé.

Un faisceau de rayons X peut être représenté par une superposition d'ondes électromagnétiques planes monochromatiques. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un matériau, différents phénomènes se produisent [1] :

- **L'absorption** : une partie du faisceau incident est *absorbée* dans le matériau, l'énergie perdue est partiellement réémise sous une forme différente, une autre partie peut être *transmise* si l'absorption n'est pas trop importante.
- **La diffusion** : une partie de l'énergie qui n'est ni transmise, ni absorbée, est renvoyée dans toutes les directions de l'espace ou majoritairement dans certaines directions si le matériau est cristallin.
- **La réflexion** : lorsque certaines conditions sont remplies, le faisceau peut être totalement réfléchi sur la surface du matériau.

Lorsque la structure est ordonnée, on observe des pics de diffraction à des positions bien déterminées pour un faisceau incident donné. Lorsque le faisceau incident polychromatique fait un angle θ_j avec la famille de plans réticulaires $(h\ k\ l)_j$, le rayonnement de longueur d'onde λ_j (l'indice j fait référence à une longueur d'onde particulière) et ses harmoniques, prélevés dans le faisceau incident sont diffractés sous un angle $2\theta_j$ donné par la loi de Bragg :

$$n\lambda_j = 2 \cdot (d_{h,k,l})_j \cdot \sin\theta_j \quad (h, k, l) \in \mathbb{Z}^3 \quad n \in \mathbb{N} \quad (\text{VII- 1})$$

avec,

- (h, k, l) : les indices de Miller
- λ_j : la longueur d'onde du rayon diffracté (en m)

- $(d_{h,k,l})_j$: la distance entre plans réticulaires (en m)
 θ_j : angle de Bragg (en radian)

Pratiquement, on ne s'intéresse qu'au faisceau diffracté par les plans cristallins parallèles à la surface de la lame (échantillon analysé). Pour connaître la longueur d'onde du rayonnement diffracté, il suffit de connaître l'angle que fait la lame monocristalline avec le faisceau incident.

2. Protocole de mise en œuvre expérimentale

Il est important de prendre toutes les précautions nécessaires pour que les conditions de conservation et de préparation de l'échantillon soient rigoureusement contrôlées. Pour notre expérience, des précautions sont à prendre pour protéger les échantillons de la *carbonatation et du séchage*. Nous allons discuter ces deux points et proposer des solutions, puis un descriptif du protocole expérimental sera exposé.

Le matériau cimentaire, sain ou dégradé, à analyser par la méthode de la DRX, est issu d'une plaquette de pâte de ciment, de diamètre 70mm et d'épaisseur 4mm, prélevée d'un bac de lixiviation. La plaquette est pesée et mesurée puis rincée à l'eau distillée (eau Milli-Q de résistivité 18,2M Ω .cm) avant d'être scellée en sac plastique et déposée en boîte à gants.

En vue du passage en DRX, un échantillon est préparé à partir de cette plaquette. La plaquette est de nouveau mesurée au pied à coulisse de façon précise. Puis le grattage de la surface de la plaquette intervient. Il est réalisé à l'aide d'une grille circulaire diamantée alvéolée (cf. §-3). La poudre ainsi obtenue (environ 2g) est broyée puis passée au tamis 63 μ m. La poudre est ensuite versée dans un moule en PVC et tassée à l'aide d'une lame de verre, de façon à obtenir un matériau le plus compact et le plus homogène possible. On peut le cas échéant réaliser le compactage à l'aide de quelques gouttes d'éthanol afin d'optimiser la faisabilité. L'utilisation d'une lame de verre pour compacter la poudre permet de réaliser une surface rigoureusement plane et ainsi d'obtenir un diffractogramme convenable.

Le grattage peut s'effectuer selon deux principes. Le premier consiste à gratter par couche de dégradation. Cela requiert d'être capable de discerner visuellement et au grattage (estimation de la dureté) les différentes couches. La couleur, l'aspect et la dureté des couches sont les seules indications. Cette méthode est très intéressante mais assez difficile à mettre en œuvre surtout sur matériau très dégradé et friable. Elle permet de mettre en évidence les phases majoritaires par couche (première indication de la nature de la zonation), ce qui peut donner un aperçu de la taille des différentes couches par mesure de la hauteur de la plaquette entre chaque grattage.

Le deuxième principe consiste à gratter selon un pas fixe, par exemple tous les 200 μ m. Cela nécessite un dispositif adéquat et un protocole bien défini afin d'assurer une bonne régularité dans les grattages.

La première précaution à prendre lors d'un grattage est de *travailler à l'abri de la carbonatation*. La carbonatation intervient en milieu humide et en présence de CO₂. Pour cela, nous disposons d'une boîte à gants permettant une conservation des échantillons sous azote. L'atmosphère créée par ce gaz est très sèche : humidité relative de l'ordre de 20 % (température interne 25°C). Toute carbonatation est donc impossible.

Par contre, le faible taux d'humidité peut avoir des effets non négligeables sur l'échantillon en préparation. En effet, la poudre possède une surface spécifique élevée ce qui accélère le processus de séchage.

La deuxième précaution à prendre est donc de *protéger* les poudres *du séchage* violent, (engendré par une humidité relative faible) qui peut provoquer, pour certaines phases, des problèmes de détection par la méthode de la DRX. Ordinairement, la présence de l'ettringite est mise en évidence par des pics très intenses correspondant à des distances de 0,973 nm ($2\theta=9^\circ$, plan 10 $\bar{1}$ 0) et 0,561 nm ($2\theta=16^\circ$, plan 11 $\bar{2}$ 0). Or, ce doublet vient à disparaître lors d'un chauffage ou même d'un fort séchage du matériau à température ambiante [2].

L'utilisation des sacs à gants hermétiques a été envisagée. Ils sont gonflés à l'azote et maintenus à une humidité constante à l'aide d'une solution saline saturée. La solution saline a la propriété de maintenir une pression de vapeur constante dans un volume restreint ce qui permet de conserver le matériau dans des conditions hydriques bien maîtrisées. L'équilibre hydrique est atteint lorsque la masse de l'échantillon se stabilise au cours du temps. Le grattage peut alors commencer. Les propriétés des solutions salines sont tabulées suivant le degré d'humidité relative souhaité.

Ainsi, nous nous mettons à l'abri de la carbonatation par l'utilisation de l'azote et sous atmosphère à humidité relative contrôlée par la solution saline. Deux solutions salines différentes ont été utilisées pour mener les essais préliminaires : une solution de $MgCl_2$ et une solution de $CaBr_2$. Ces sels permettent d'obtenir respectivement des humidités relatives de 30,3% et 17,4%. Ces taux d'humidités relatives se rencontrent fréquemment dans la littérature [3][4]. Les résultats montrent, qu'après un mois de mise en dessiccateur, l'équilibre hydrique ne semble pas atteint ce qui n'est pas satisfaisant pour notre expérience (Figure VII- 1). De plus lors de l'analyse en DRX, le contrôle de l'humidité relative n'est pas réalisable.

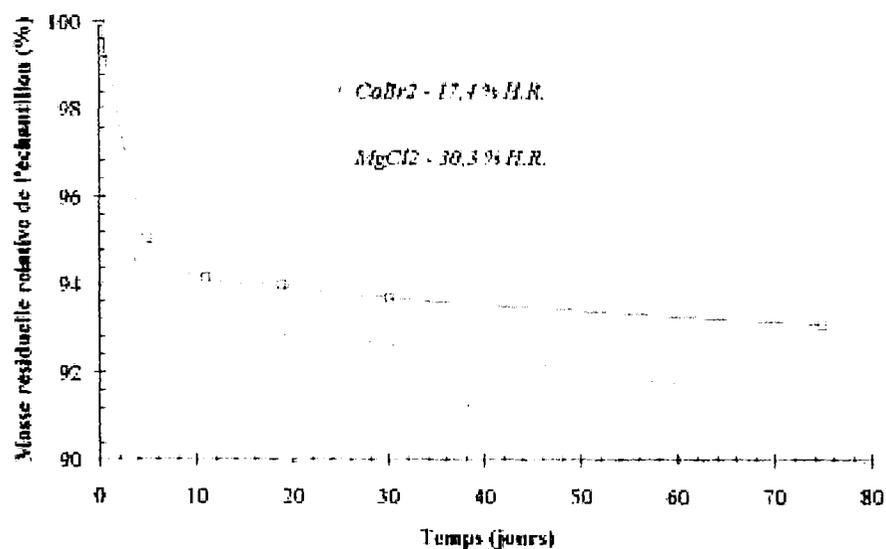


Figure VII- 1 : Evolution de la masse des échantillons en contact avec des solutions salines de $MgCl_2$ et de $CaBr_2$.

Conclusion : Le grattage est fait le plus tôt possible après la sortie des plaquettes (dans la journée), sous atmosphère ambiante.

En fait, la carbonatation a été constatée uniquement sur la couche de surface (sorte de boue), la plus humide. L'obtention de la poudre pour analyse en DRX nécessite un séchage à l'air pendant lequel se produit vraisemblablement la carbonatation. Les analyses en DRX des poudres compactées correspondant aux différentes zones dégradées sont effectuées en série.

L'analyse d'un échantillon demande 2 à 3 heures. Les échantillons qui ne sont pas en cours d'analyses sont stockés en boîte à gants (atmosphère sous azote).

3. Description de la Technique adoptée pour les grattages

A. Préparation :

- Plateau aimanté de la surfaceuse et grille métallique diamantée (grille circulaire comportant des trous)
- Filtre (millipore) lisse à placer entre la grille et le plateau pour récupérer les poudres du grattage
- Support cylindrique h 4 cm x diamètre 70 mm
- Capteur de déplacement pour mesure de l'épaisseur au cours du grattage
- Balance 1200 pour un suivi de la masse au cours du grattage
- Colle ou scotch double face
- Appareil photo numérique
- Pinceau à poils durs
- Piluliers numérotés ($G_1 \dots G_i$)
- Nacelles de pesée ($G_1 \dots G_i$)
- Pied à coulisse

B. Mode Opérateur :

- Décoller l'Araldite à l'aide d'un cutter
- Pesée du cylindre (support)
- Pesée de la plaquette
- Mesure du diamètre au pied à coulisse en deux points D_1 et D_2 : $D = (D_1 + D_2) / 2$
- Photo éventuelle de la plaquette avant grattage : **référence 0 soit pG_0**
- Pesée de la plaquette collée au cylindre : **référence 0 soit mG_0**
- Repérage au marqueur sur la circonférence pour la mesure de la hauteur au cours du grattage

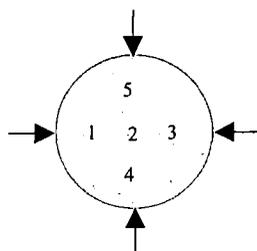


Figure VII- 2 : Schéma du repérage des points de mesure pour l'évaluation des épaisseurs des zones grattées.

- Calibrage épaisseur (support + échantillon) : **référence 0 soit epG_0**
- Grattage gel de surface des deux côtés sur le disque métallique diamanté : on privilégiera un enchaînement d'allers-retours de haut en bas, suivi de rotation de $\pi/2$ pour l'obtention d'un grattage en plans parallèles à la surface d'attaque (Figure VII- 3), à un grattage circulaire ayant pour conséquence d'enlever moins de matière au centre de la lamelle (soit au point 2, Figure VII- 2)
- Pesée avec la balance 1200
- Photo avec appareil numérique, noter le numéro de la photo
- Mesure épaisseur (on en déduit l'épaisseur grattée) à l'aide du capteur de déplacement
- Repositionner l'échantillon sur le support
- Récupération de la poudre (gel) à l'aide du pinceau, et la mettre dans le pilulier G_1

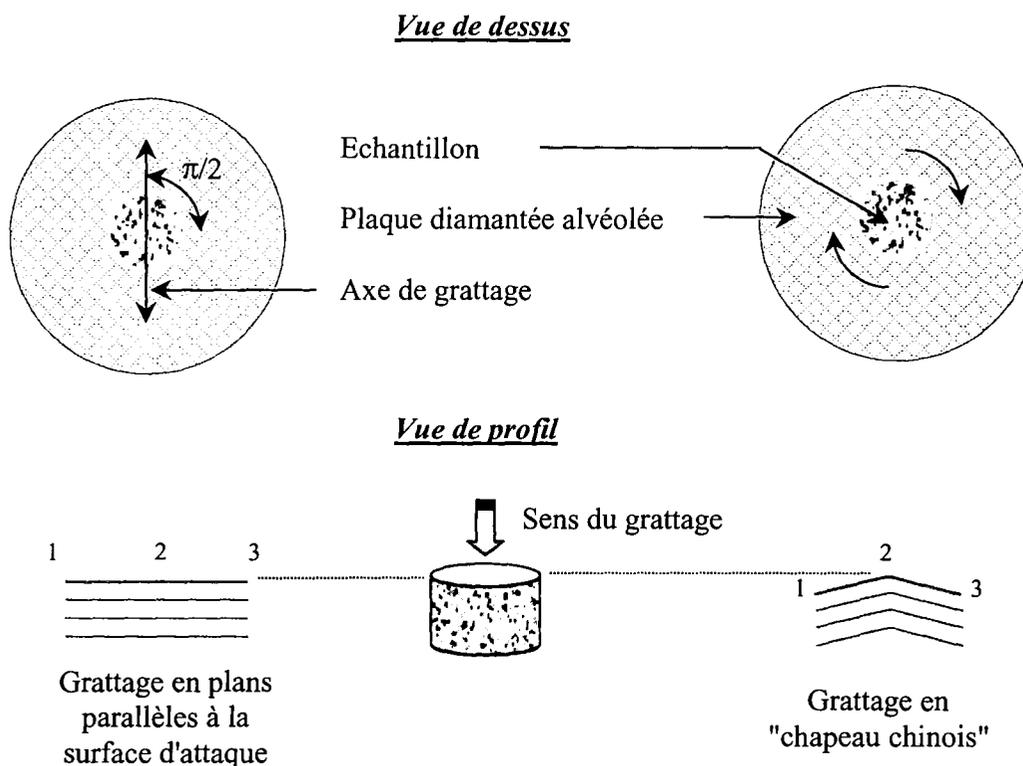


Figure VII- 3 : Représentation de la technique de grattage.

Répéter les actions 1 à 5 pour chaque zone grattée jusqu'à parvenir au cœur sain :

- 1. Grattage G_i
- 2. Pesée mG_i
- 3. Photo pG_i
- 4. Mesure épaisseur epG_i
- 5. Récupération de la poudre de la zone grattée, pour analyse, à l'aide de la nacelle de pesée G_i et la verser dans le pilulier G_i

Le bon respect de ce protocole garantie un grattage précis et rigoureusement parallèle à la surface d'attaque.

C. Exploitation :

- Épaisseur grattée ou zone : Z_i

Si $i=1$

$$Z_1(\text{gel}) = \text{abs}(epG_0 - epG_1/2)$$

Si $i>1$

$$Z_i = \text{abs}(epG_i - epG_{i-1})$$

➤ Masse de poudre grattée de la zone Z_i : mZ_i

Si $i=1$

$$mZ_1(\text{gel}) = mG_0 - mG_1/2$$

Si $i>1$

$$mZ_i = mG_i - mG_{i-1}$$

➤ Photos numériques : pG_i photo de la surface de la zone Z_{i+1}

➤ Volume de la zone grattée : V_i

$$V_i = P_i * (D/2)^2 * Z_i$$

➤ Masse volumique de la poudre issue de la zone grattée : μ_i

$$\mu_i = mZ_i / V_i$$

4. Diagrammes obtenus pour les échantillons dégradés en ASSO

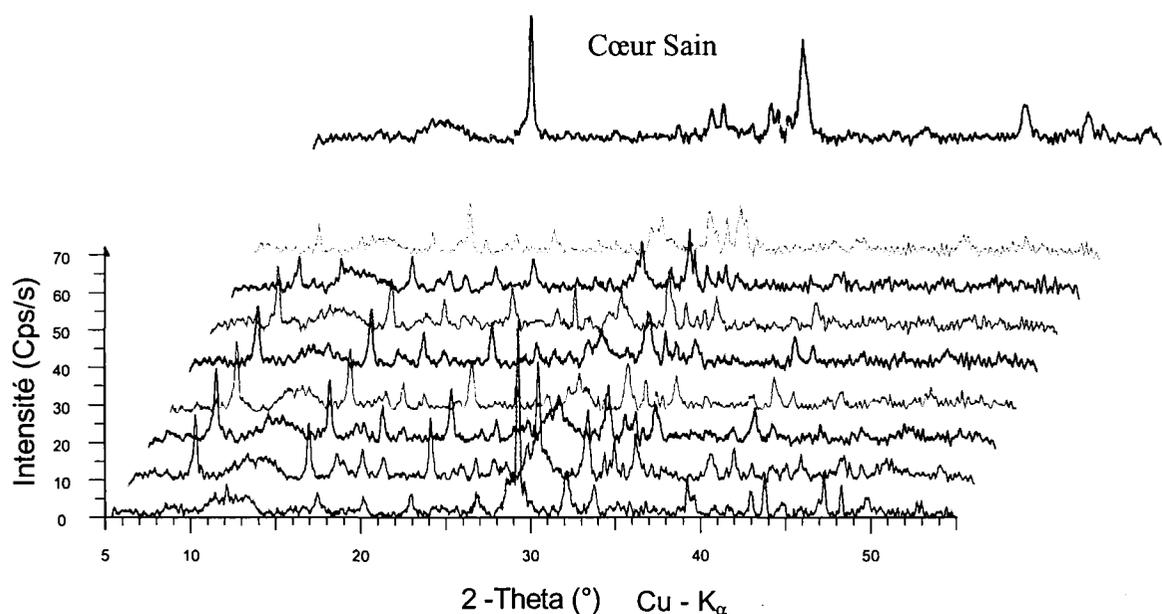


Figure VII- 4 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 5 semaines en ASSO (G1 à G11).

G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
0,115	0,268	0,333	0,368	0,448	0,549	0,619	0,681	0,746	0,799	0,866

Tableau VII- 1 : Profondeur (mm) des grattages à 5 semaines en ASSO (G1 à G11).

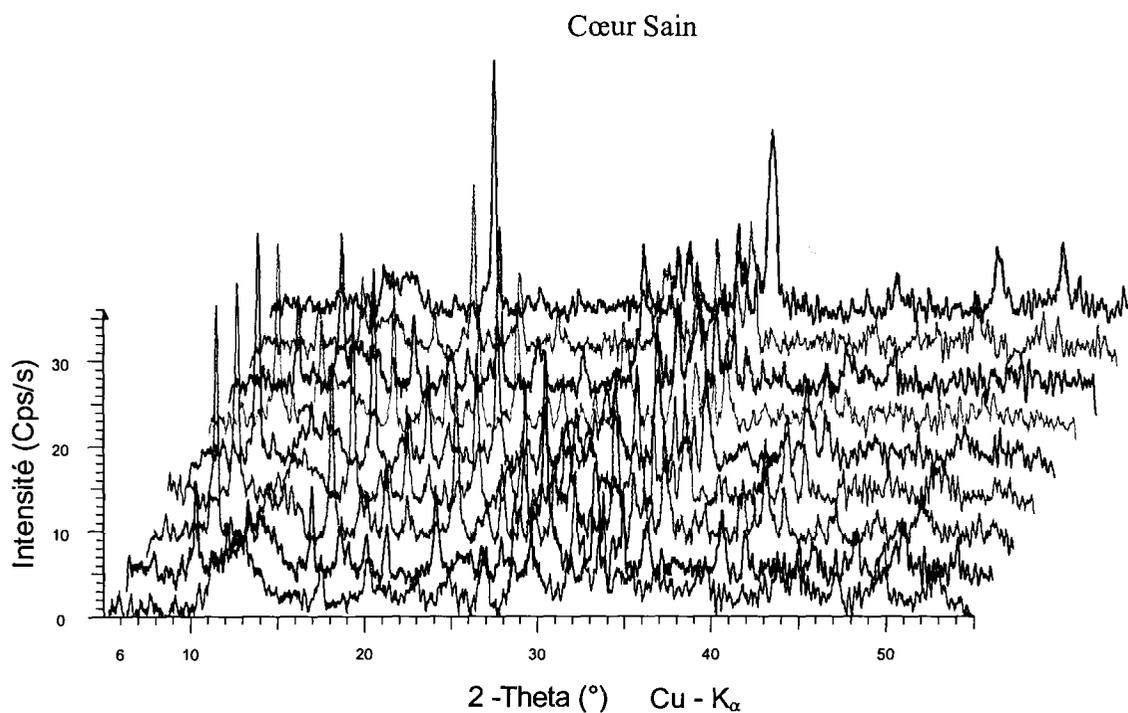


Figure VII- 5 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 10 semaines en ASSO (G1 à G10).

G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10
0,155	0,358	0,511	0,636	0,770	0,878	0,979	1,070	1,150	1,180

Tableau VII- 2 : Profondeur (mm) des grattages à 10 semaines en ASSO (G1 à G10).

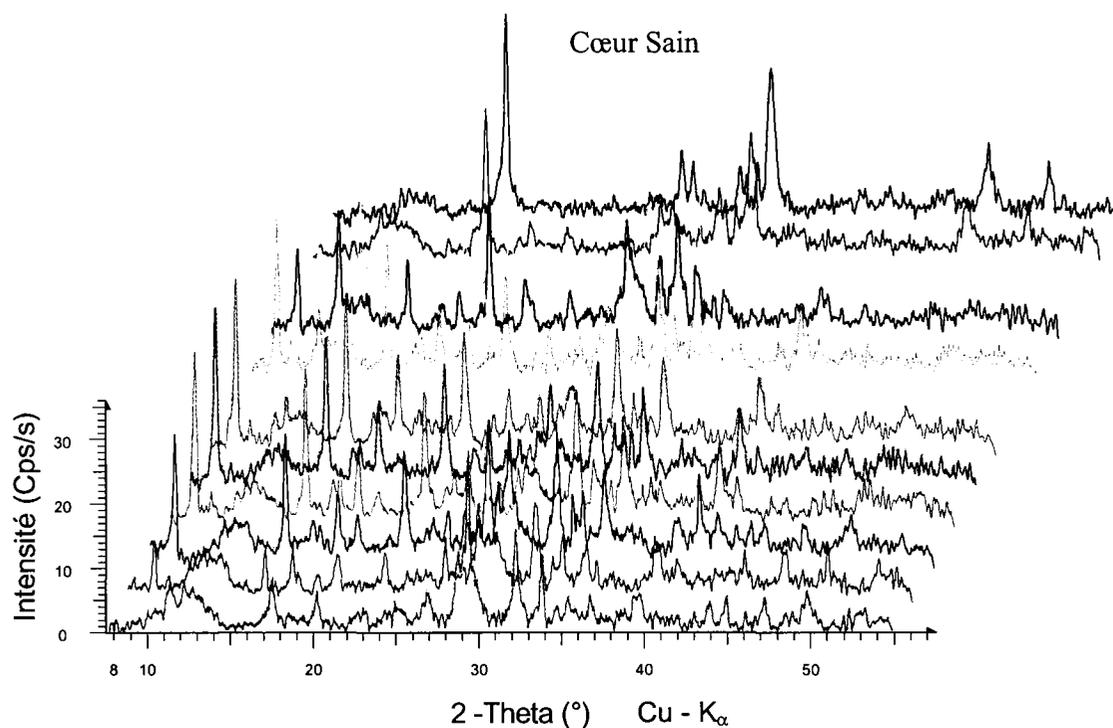


Figure VII- 6 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 12 semaines en ASSO (G1 à G12).

G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12
0,215	0,362	0,473	0,555	0,669	0,788	0,889	0,995	1,106	1,207	1,304	1,356

Tableau VII- 3 : Profondeur (mm) des grattages à 12 semaines en ASSO (G1 à G12).

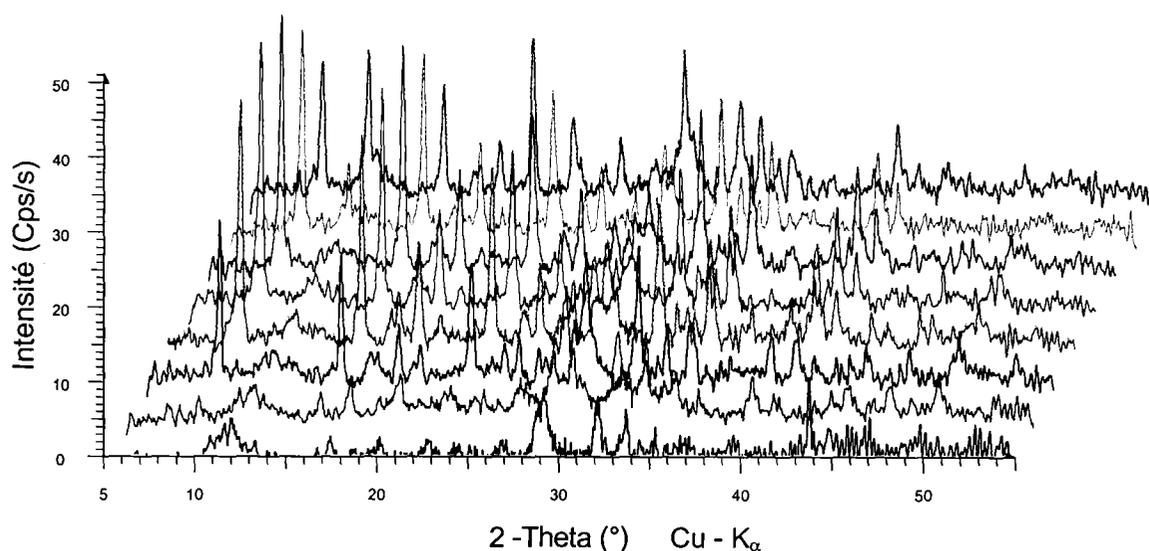


Figure VII- 7 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 20 semaines en ASSO (G1 à G8).

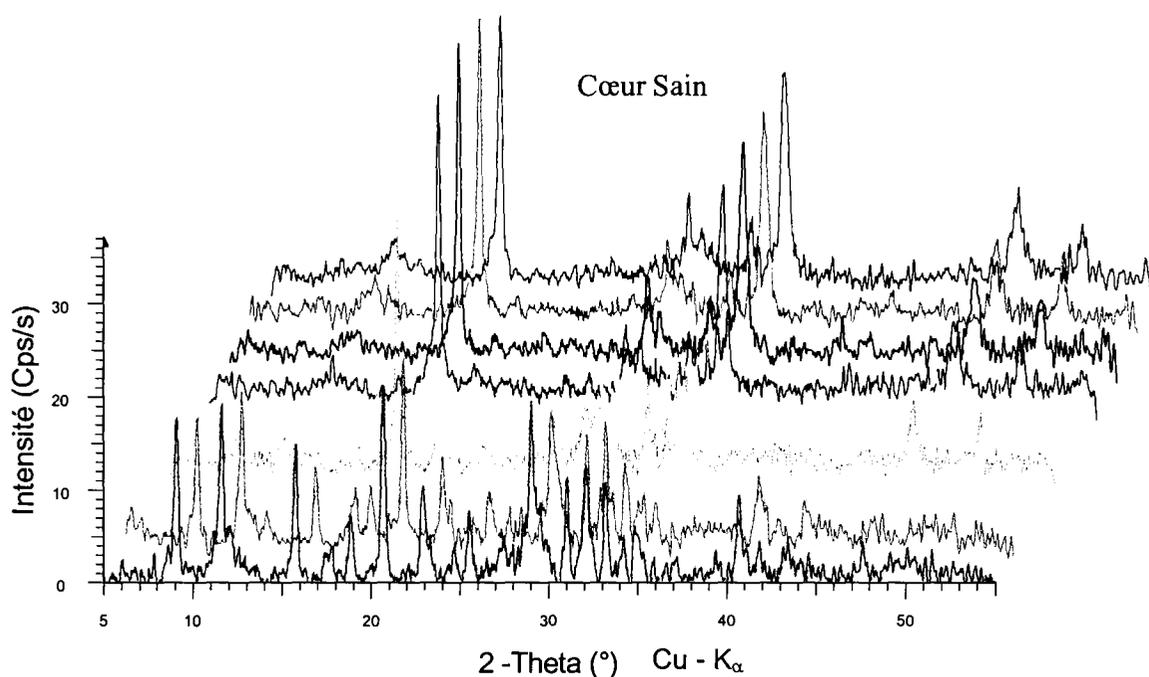


Figure VII- 8 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 20 semaines en ASSO (G8 à G16).

G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16
0,155	0,358	0,511	0,636	0,770	0,878	0,979	1,070	1,150	1,261	1,357	1,456	1,540	1,625	1,729	1,816

Tableau VII- 4 : Profondeur (mm) des grattages à 20 semaines en ASSO (G1 à G16).

5. Diagrammes obtenus pour l' échantillon dégradé en DEP

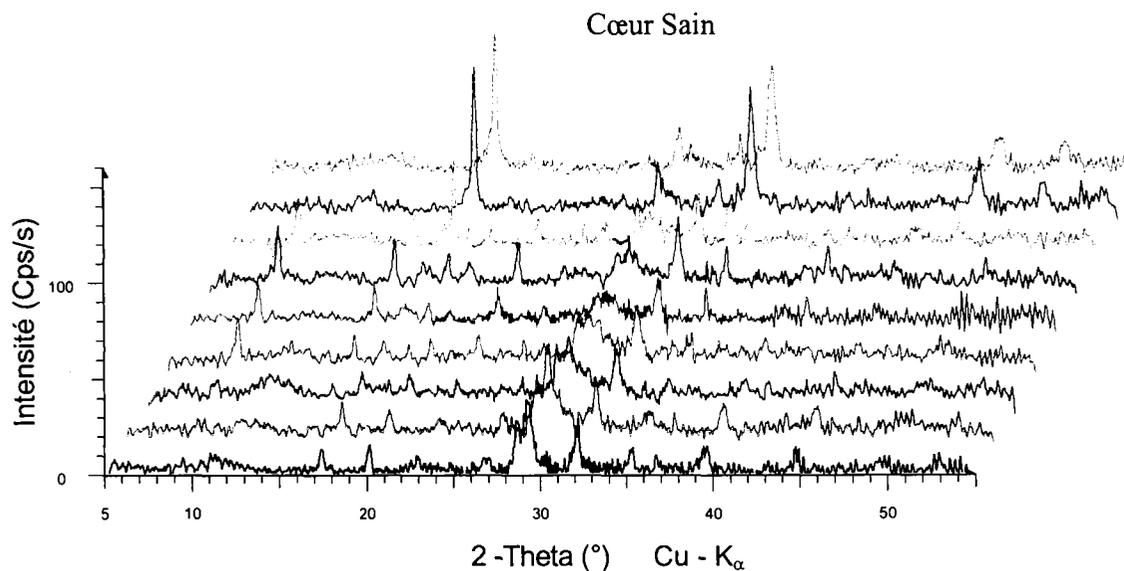


Figure VII- 9 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 12 semaines en DEP (G1 à G10).

G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10
0,321	0,474	0,673	0,859	1,037	1,251	1,464	1,592	1,698	1,796

Tableau VII- 5 : Profondeur (mm) des grattages à 12 semaines en DEP (G1 à G10).

II. TECHNIQUE DE LA POROSIMETRIE AU MERCURE

1. Appareillage

Les matériaux seront caractérisés du point de vue de leur porosité totale et de leur microstructure.

Les essais de porosimétrie au mercure sont effectués à l'aide d'un porosimètre MICROMERITICS AUTOPORE III 9420 (pression maximum d'injection 420 MPa, diamètre de pore de 200 μm à 0,003 μm). Ces mesures permettent de caractériser l'espace poreux du matériau sain et du matériau endommagé chimiquement (ASSO) et de tenter de les relier aux paramètres de transport mesurés par des essais de diffusion.

2. Porosité et microstructure

La porosimétrie mercure permet de mettre en évidence des familles de pores par les mesures de la dimension, le volume et la distribution de la taille des pores et ainsi d'atteindre la micro texture de la pâte de ciment. La porosité du matériau (diamètre de pores, distribution des pores) est déduite du volume de mercure injecté sous pression. Le volume cumulé de mercure entrant dans le pores (de plus en plus fins au fur et à mesure que l'on augmente la pression d'injection) à chaque incrément de pression est mesuré et on en tire une relation : $V_p = V_p(P_{Hg})$. La taille du pore pénétré est inversement proportionnelle à la pression. Le diamètre des pores est calculé en utilisant l'équation de Washburn, qui fait l'hypothèse de pores cylindriques interconnectés :

$$d = \frac{-4\gamma \cdot \cos\theta}{p} \quad (\text{VII- 2})$$

Avec

d : diamètre du pore (m)

γ : tension superficielle du mercure 0,485 N/m

θ : angle de contact entre la surface solide et le mercure 130°

p : pression appliquée

En fin d'essai, on obtient la courbe du volume cumulé de mercure pénétré en fonction de la dimension des pores accessibles. Par différenciation, la distribution des volumes poreux en fonction du diamètre des pores peut être calculée.

Dans ces conditions, à la pression maximale de 420 Mpa, on peut théoriquement atteindre les pores de diamètre 0,002 μm . Pour les pores de taille inférieure, cette technique ne permet pas de les évaluer.

Pour obtenir un diagramme reflétant la porosité réelle du matériau, il est nécessaire que tous les vides soient accessibles. Pour cette raison, le matériau subit une lyophilisation avant l'analyse ce qui permet de libérer l'espace poral. Une fois le matériau découpé en morceaux de quelques centimètres cubes, nous le plongeons dans un bain d'azote liquide, pendant 20 mn environ, de façon à abaisser brutalement sa température. Ensuite, l'échantillon est mis 3 jours dans le lyophilisateur, dont la température est de -20°C. Pendant cette période, un vide partiel (entre 10 et 100 mTorr) est fait dans le compartiment contenant l'échantillon et l'eau

extraite de l'échantillon est évacuée via un condenseur. Au bout des 3 jours de conservation à faible température, l'échantillon est maintenu 2 jours à +20°C sous un vide partiel. L'échantillon est remis à pression atmosphérique : l'essai proprement dit peut commencer.

La porosimétrie se déroule en deux temps : à basse pression pour l'évaluation des pores les plus grands, puis une montée en pression pour atteindre les pores les plus fins. L'échantillon est pesé en début d'expérience, puis avant la montée en haute pression. De cette double pesée, nous déduisons la porosité du matériau, le volume de mercure injecté étant directement associé au volume des pores.

Les essais sont généralement doublés pour plus de fiabilité et la bonne reproductibilité des résultats confirme que cette technique permet d'accéder à la porosité des pâtes de ciment étudiées (pâte de ciment saine et pâte de ciment dégradée).

III. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET LA SPECTROMETRIE.

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à $0,2 \mu\text{m}$ ne peut être observé. Aussi l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement.

La technique de la microscopie électronique utilise un faisceau d'électrons (au lieu d'un faisceau de photons constituant la lumière) pour l'étude de la matière. On distingue les **microscopes à transmission** et les **microscopes à balayage** (inventeur Ruska), fonctions souvent réunies de fait sur les microscopes. Les microscopes électroniques permettent d'obtenir des grossissements de l'ordre d'un million. Ils mettent en jeu une interaction entre les faisceaux d'électrons et la matière. Les électrons sont émis par une cathode froide et focalisés par des dispositifs comme des lentilles magnétiques (ou électrostatiques).

La spectrométrie est un ensemble de méthodes d'analyse spectrale permettant d'accéder à la composition et à la structure de la matière. Ce terme décrit l'évolution de la spectroscopie, dans laquelle étymologiquement un récepteur quelconque remplace l'œil et permet d'effectuer une mesure. La spectrométrie est fondée sur l'étude qualitative et quantitative des spectres d'émission et/ou d'absorption mettant en jeu des rayonnements comme la lumière (spectroscopie), les rayons X (cristallographie) ou les électrons (états de surface des matériaux), ainsi que l'étude de la distribution de la masse ou de l'énergie (grâce au spectrographe de masse devenu **spectromètre de masse**).

3. Morphologie et microstructure

Le microscope électronique à balayage donne des images d'échantillons massifs soumis à un faisceau d'électrons, avec une résolution élevée et une faible profondeur de champ. Ce dispositif, complété par différents appareils de spectrométrie est utilisé pour l'étude de la surface de matériaux. Les signaux correspondant à la détection des rayonnements émis par le matériau (notamment les électrons secondaires) sont synchronisés avec le balayage faisant décrire la surface au faisceau d'électrons. La reconstitution de l'image s'effectue ainsi grâce à un tube cathodique et à un écran analogue à un écran de télévision. Enfin, le balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

D. Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [14].

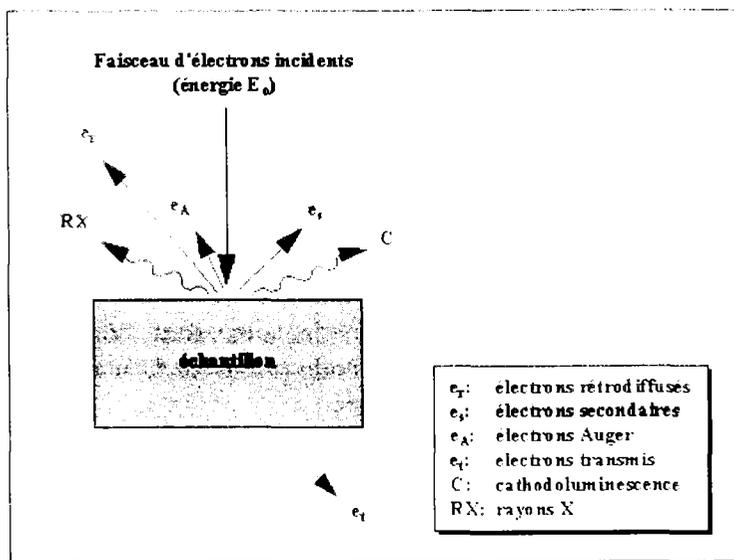


Figure VII- 10 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

a Emission d'électrons secondaires :

Il s'agit de l'arrachement d'électrons par ionisation des électrons de valence. Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

b Emission d'électrons rétrodiffusés :

Elle résulte de l'ionisation des électrons de cœur. Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. L'énergie la plus probable de l'électron et la profondeur de pénétration varient avec le numéro atomique. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie (200eV à 100keV), les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).

c Emission de rayons X :

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre. Selon la raie X détectée, on pourra obtenir les cartographies des éléments qui nous intéressent dans l'échantillon.

d Emission d'électrons Auger :

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

e Cathodoluminescence :

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

E. Equipement

Le microscope électronique à balayage comporte [15] :

a Une colonne optique comprenant

- une source de rayonnement : canon à filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6); ce filament, parcouru par un courant électrique, émet spontanément des électrons qui sont accélérés par un champ électrique leur conférant une certaine énergie.
- une « optique » : diaphragme et lentilles électrostatiques ou magnétiques corrigées des aberrations d'ouverture et chromatiques (réduction du diamètre du faisceau et focalisation sur l'objet).
- un système de balayage : bobines défectrices qui commandent le point d'impact des électrons sur l'échantillon.
- une platine porte-objet : permet le déplacement selon trois directions, la rotation dans son plan et l'inclinaison (variation de l'angle d'incidence).
- des détecteurs d'électrons : reliés à un écran de visualisation et un système de prise de vues photographiques.

b Un ensemble électronique comprenant

- des dispositifs d'observation et d'enregistrement : tubes cathodiques à écran rémanent ou non.
- des sources de tensions continues ou variables
- des dispositifs de commande : grandissement, contraste, focalisation, correction d'astigmatisme, vitesse et type de balayage...

c Un circuit de vide

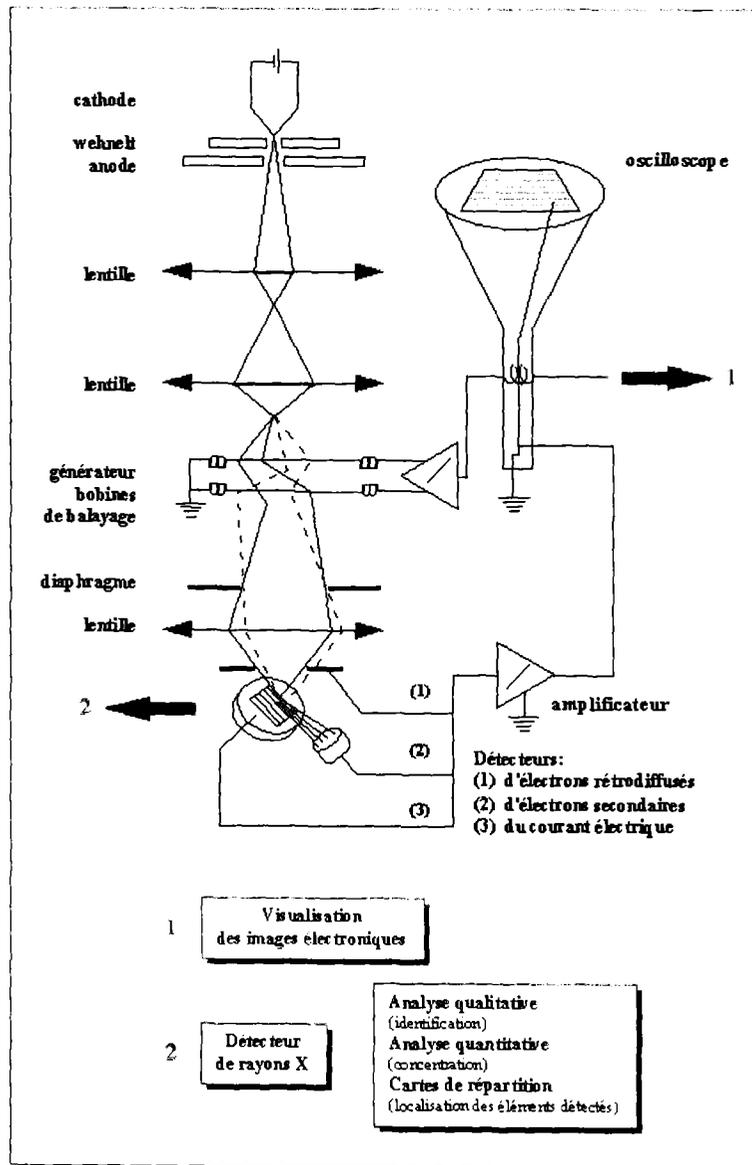


Figure VII- 11 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

F. Application de cette technique aux matériaux cimentaires

L'analyse au MEB de la matrice de ciment nécessite une préparation particulière. Deux échantillons d'environ 1 cm^3 chacun de la plaquette à observer, sont découpés. Les deux échantillons sont lyophilisés, le premier est laissé tel quel (réservé pour une observation sur fracture). Le deuxième est coulé dans une résine. Une fois celle-ci durcie (2 jours) le polissage de la face à observer peut être effectué.

L'observation comporte une étude quantitative, réalisée à la microsonde (spectrométrie à dispersion d'énergie) sur la surface polie, simultanément et selon notre choix en électrons secondaires et/ou en électrons rétro diffusés et une étude morphologique réalisée sur l'échantillon brut, lyophilisé.

L'étude quantitative permet de mesurer l'épaisseur dégradée par une série de prises de vue, par exemple tous les 20 μm , depuis l'extérieur vers le cœur sain et de mettre en évidence la zonation. Pour ce faire, on sélectionne une zone pour réaliser une cartographie des éléments de la pâte de ciment. On obtient typiquement des profils pour les éléments S, Ca..., soit une répartition des éléments les uns par rapport aux autres selon leur position.

Cette technique est basée sur le principe suivant : un échantillon soumis à une excitation (faisceau incident très fin, zone prospectée étroite) émet un rayonnement lumineux caractéristique de sa composition. Une analyse spectrale du faisceau émis permet de connaître la répartition en composés élémentaires de l'échantillon puis de remonter à la composition en minéraux.

L'étude morphologique permet d'avoir une représentation en trois dimensions des constituants de la pâte de ciment dégradée (les C-S-H, l'ettringite, la portlandite...) dans les différentes zones de dégradation. Elle permet d'observer la forme, la taille et la répartition des différents cristaux et d'obtenir une information sur la porosité du matériau observé.

4. Imprégnation des échantillons observés dans la résine

A. Matériel

- Lyophilisateur du bât. 158 : Genesis, azote liquide à commander le jeudi pour l'avoir vendredi, échantillon lyophilisé le mercredi (à J+5jours), récipient en aluminium,
- Scie à disque diamanté du bât. 450 à l'atelier : « Struers Accutom-50 », disque fin diamanté : Struers 330 CA,
- Cloche à vide du bât. 450, P° 62A : Balzers Union,
- Azote réseau,
- Résine Taab : TAAB Chemicals & Equipment for microscopy, TAAB' Laboratories Equipment TLTD, 3Minerva House Calleva Industrial Park, Addermaston Berkshire, England RG7 40W. Tél. : (07356) 77775. Fax : (07356) 77881. Telex : 847838 TABLAB.
- Résine 3 composants + durcisseur : Taab Embedding Resin, DDSA, MNA, Durcisseur DMP-30,
- Un gobelet cartonné, gants latex jetables, 4 seringues de 10 ou 25 mL selon la préparation, 4 béciers de contenances identiques,
- Moules en plastique dur à fond plat ($\varnothing = 40 \text{ mm}$; $h = 30 \text{ mm}$),
- Une bassine et du détergent
- Une étuve du bât. 450,
- Polisseuse « Geopol » du bât 450,
- Disques abrasifs en SiC de granulométries suivantes : P 180, P 300 ou P320,
- Plateaux recouverts de draps « Presi », ref RA-M (couleur bleue), et les pâtes diamantées de granulométrie 9 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm .
- Appareil métallisant « Baltec » du bât. 450 labo RdC,
- Laque d'argent.

B. Protocole [Temps : 7 à 8 jours]

- Lyophilisation des échantillons [Temps : 3 jours à -20°C puis 2 jours à $+20^{\circ}\text{C}$] au bât. 158.
- Stockage en boîte à gants [atmosphère sous azote].
- Découpage avec la scie à disque diamanté « Struers Accutom-50 » de l'atelier au bât. 450 [Temps : ~ 30 min pour un échantillon de 4 mm d'épaisseur].
 - Typiquement : $H = 1\text{ cm}$, $L = 2\text{ cm}$, épaisseur variable (face d'observation),
 - Disque fin diamanté : n° 330CA,
 - Rotation : 10° en mode oscillant,
 - Vitesse d'avance : $0.005 < V_a \text{ (mm/s)} < 0.05$ selon la dureté du matériau, le disque ne doit pas se tordre ni se casser,
 - Pas de refroidissement : coupe à sec, le mode oscillant est celui pour lequel le matériau s'échauffe le moins.
- Mettre sous cloche [3 à 4 H] au bât. 450 P^e 62A.
 - On fait le vide (à $P < 10$ mbar) pour retirer tout le gaz dans les pores de l'échantillon.
- Inclusion de la résine [Temps : 1 H] au bât. 450 labo RdC sous azote.
 - On travaille sous hotte aspirante et avec des gants en latex jetables,
 - On place l'échantillon dans un moule, face à observer au MEB sur le fond du moule,
 - *Remarque* : on peut positionner plusieurs échantillons dans un même moule à condition de bien les identifier,
 - Le moule est mis sous cloche sous une pression de 600 mbar,
 - Préparation de la résine : Verser les différents constituants (au nombre de 4) dans 4 béchers,
 - ✓ Taab Embedding Resin : 50 mL
 - ✓ DDSA : 25 mL
 - ✓ MNA : 25 mL
 - ✓ Durcisseur DMP-30 : 2 mL
 - Prélever les quantités correspondantes au volume de résine souhaité avec 4 seringues différentes (le durcisseur peut être prélevé avec une pipette selon la quantité) et les verser dans le gobelet cartonné,
 - Rq : les béchers doivent être lavés immédiatement après utilisation dans une bassine d'eau chaude contenant du détergent,
 - Mélanger délicatement (sans créer de bulles) les trois premiers produits avec un bâtonnet en bois,
 - Ajouter le durcisseur et mélanger délicatement pour obtenir une substance homogène de couleur jaune foncé,
 - Faire monter la préparation dans le tube plastique depuis le gobelet cartonné jusque dans le moule contenant l'échantillon,
 - La préparation doit couler goutte à goutte sur le rebord ou sur le fond du moule lentement de manière à ce que toutes les bulles d'air puissent s'échapper de l'échantillon au fur et à mesure que l'imprégnation se produit
 - Rq : faire en sorte que la hauteur finale de l'échantillon ne dépasse pas 15 mm,
 - Si l'on fait plusieurs inclusions, il est conseillé de réaliser des échantillons de résine de même hauteur.

- Polymérisation dans une étuve à 60°C [Temps : 24 à 48 H] au bât. 450, labo RdC.
- Polissage [Temps : 1 H] au bât. 450, atelier RdC.
 - Une fois l'échantillon démoulé, on procède à l'opération de « rodage », c'est-à-dire qu'on va rendre la surface à observer parfaitement plane. Pour cela, on va abraser l'échantillon au moyen d'un disque en SiC de granulométrie P180. Le polissage s'effectue à sec pour éviter l'hydratation de l'échantillon.
 - Dans un deuxième temps, on utilise un disque en SiC de granulométrie P300 ou P320 pour un polissage plus fin de la surface,
 - Remarque : l'échantillon doit être nettoyé à l'air comprimé ou à l'azote entre chaque changement de disque,
 - Ensuite, on procède au polissage « fin » en utilisant des plateaux recouverts de draps (bleus) sur lesquels sont appliquées successivement les pâtes diamantées de granulométrie 9 µm, 6 µm, 3 µm, 1 µm.
- Métallisation [Temps : 3 à 4 H] au bât. 450 labo RdC.
 - On positionne le ou les échantillon(s) poli(s) dans l'appareil,
 - On atteint un vide secondaire afin d'éliminer tout gaz présent dans l'échantillon,
 - On métallise au carbone (si on n'envisage pas de doser les carbonates par EDS au MEB).
- Avant de positionner l'échantillon sur le porte échantillon du MEB, mettre un conducteur argenté (laque d'argent) (bât. 450 au MEB) [Temps : 2 min],
 - Quand plusieurs échantillons sont disposés sur la platine, il faut s'assurer que leurs faces à observer soient toutes situées dans un même plan. Les hauteurs des échantillons peuvent être rectifiées au moyen de la scie à disque,
 - Il est important de bien repérer l'emplacement des échantillons sur la platine avant son introduction dans le MEB (faire un plan du porte-échantillon).

Voir schéma des positions des échantillons sur la platine (Figure VII- 12).

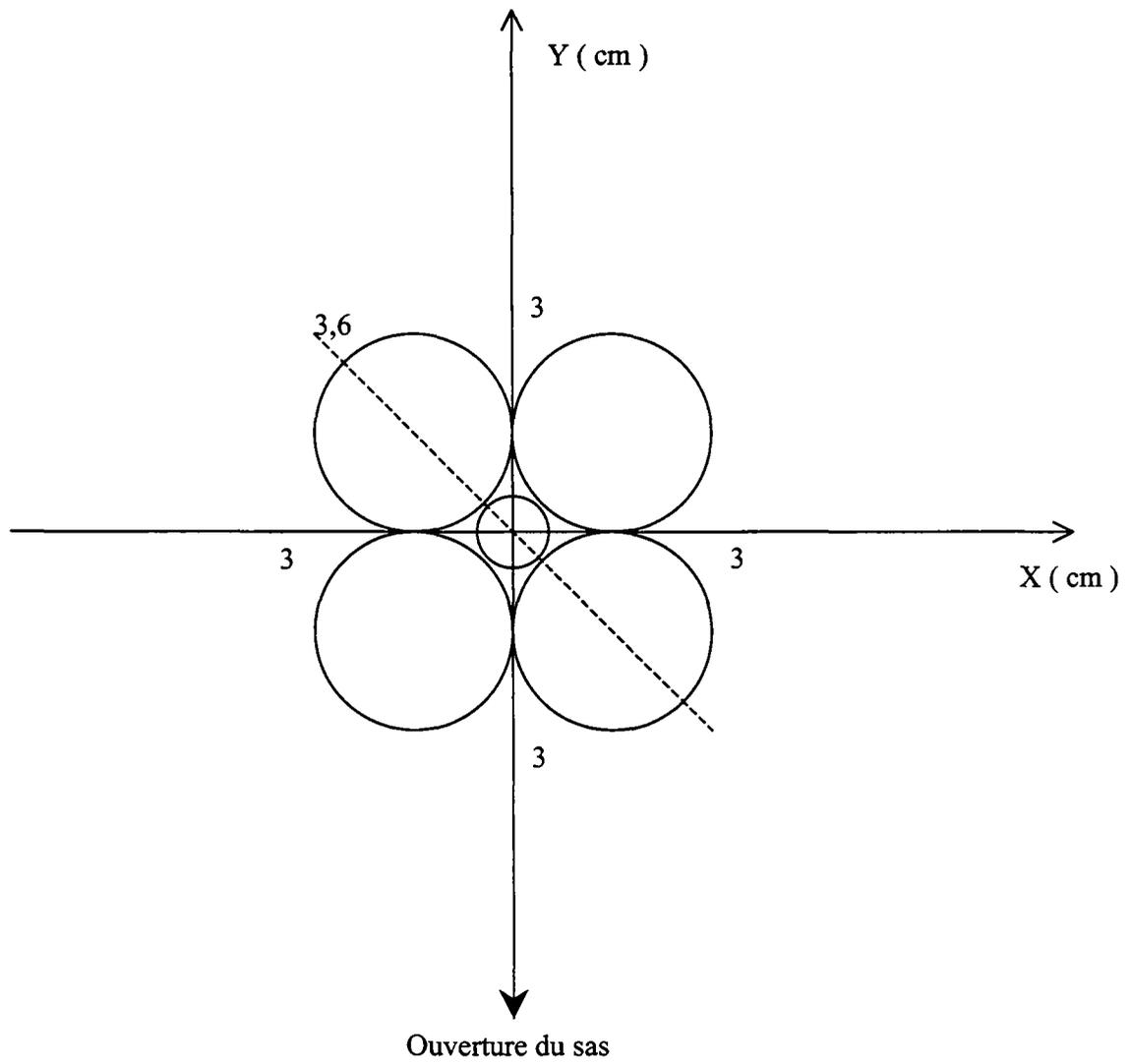


Figure VII- 12 : Schéma du positionnement optimal des échantillons et de la grille en titane sur la platine

IV. LA TECHNIQUE DE L'ESSAI DE DIFFUSION

1. Introduction

Afin de caractériser le matériau sain et les conséquences physiques de la dégradation par les sulfates au travers des propriétés de transfert, des essais de diffusion ont été réalisés. L'essai de diffusion consiste à placer un échantillon entre deux compartiments (Figure VII- 13). Dans le compartiment amont, sont introduites les espèces étudiées (mélange d'eau tritiée HTO et césium) à une concentration C_0 en début d'expérience. Sous l'effet du gradient de concentration régnant entre les deux compartiments, l'espèce migre à travers la pâte de ciment vers le compartiment aval.

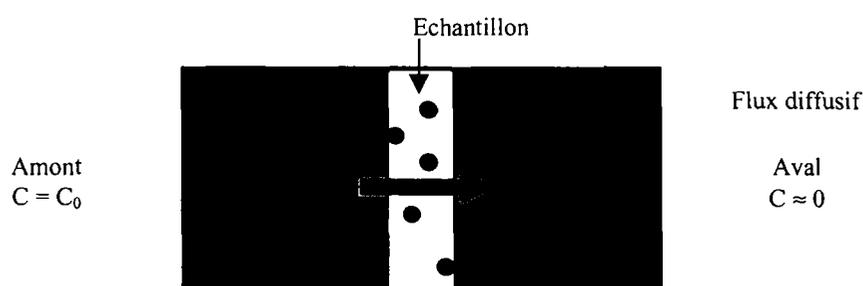


Figure VII- 13 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de diffusion.

Le compartiment aval est régulièrement vidangé afin de mesurer la quantité de soluté ayant diffusé à travers l'échantillon. Cette opération permet de plus de maintenir une concentration pouvant être considérée comme négligeable ($C \approx 0$). La quantité de matière diffusée en aval est portée en fonction du temps. La résolution de la seconde loi de Fick avec les conditions aux limites précisées sur la figure précédente (Figure VII- 13) permet d'obtenir l'expression analytique de la quantité diffusée dans le compartiment aval. L'ajustement de cette expression sur les points expérimentaux permet de déterminer les paramètres du transport diffusif à travers l'échantillon, c'est-à-dire le coefficient de diffusion effectif et le coefficient α (porosité apparente).

2. Théorie de la diffusion dans un matériau poreux [5][6]

A. Généralités sur la diffusion : coefficient de diffusion dans un milieu infini d'eau

La diffusion désigne le processus de transport d'un constituant i dispersé ou en solution dans un milieu donné sous l'effet de son agitation moléculaire aléatoire. Ce mouvement brownien, qui envoie des particules dans toutes les directions de l'espace, engendre un mouvement

global, macroscopique des particules considérées s'il existe des différences locales de concentration.

La théorie de Fick a été développée pour des mélanges de gaz parfaits ou isotopiques. Dans la pratique, elle permet aussi de décrire, la diffusion d'espèces ioniques en solution.

Dans le cas du transport unidirectionnel, on écrit la **première loi de Fick (VII- 3)**:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{VII- 3})$$

avec :

J_i : flux de l'espèce i dans la direction x (en mol.m⁻².s⁻¹),

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i (en m².s⁻¹),

C_i : concentration de l'espèce i (en mol.m⁻³),

x : longueur (en m).

L'**équation de conservation de la masse, ou deuxième loi de Fick (VII- 5)**, permet de calculer la concentration C_i en tout point x, à chaque instant t(x, t) : $C_i(x, t)$.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (\text{VII- 4})$$

Dans le cas où le coefficient de diffusion D_i est indépendant de x, donc de C_i , l'équation devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{VII- 5})$$

et dans le cadre des conditions aux limites de l'étude présentée ici, des solutions analytiques existent.

Dans le cas où l'élément diffusant évolue sans aucune contrainte, le coefficient de diffusion dans un milieu infini d'eau peut être calculé à partir de la loi de Stokes-Einstein :

$$D_i = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a \cdot N} \quad (\text{VII- 6})$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits (R = 8,314 S.I.)

T : température absolue du milieu diffusant (°K)

η : viscosité de l'eau (~ 10⁻³ Pa.s ou Poiseuille, à 20 °C)

a : rayon de l'espèce diffusante (~ 10⁻¹⁰ m)

N : nombre d'Avogadro (N = 6,023.10²³ molécules.mol⁻¹)

Cette formule fournit un ordre de grandeur correct du coefficient de diffusion dans un milieu infini ($D_i \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Elle montre que le coefficient de diffusion varie peu avec la nature de la particule, qui intervient par son rayon : $0,5 \cdot 10^{-9} < D_i (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) < 2,0 \cdot 10^{-9}$. Par contre, la variation est forte avec la température, principalement par le facteur η (variation de type exponentiel). Typiquement, D_i augmente de 2 à 3 % par degré au-delà de 25 °C.

B. Diffusion d'une espèce à travers un matériau poreux : coefficient de diffusion effectif

Dans ce cas, les particules peuvent diffuser dans la solution interstitielle si celle-ci constitue un milieu continu. Le coefficient de diffusion dans un milieu poreux est plus faible que dans un milieu infini. La porosité doit être ouverte, interconnectée et suffisamment saturée. Le déplacement des particules s'effectue avec des restrictions :

- Seule la fraction liquide permet une migration : porosité,
- Les pores ne sont pas rectilignes : tortuosité (chemin réel / ligne droite),
- Ils ne sont pas cylindriques, mais irréguliers et branchés : constrictivité,

Dans certains cas simples d'arrangements (billes monodispersées, configuration géométriques simples), on peut estimer le coefficient de diffusion réel dans la porosité du matériau, mais de manière générale, il s'agit d'un paramètre acquis expérimentalement.

Sa mesure est toutefois assez difficile, puisqu'elle suppose qu'il n'y a aucune interaction entre la particule migrante et le matériau solide. On l'estime de façon assez satisfaisante avec de l'eau tritiée, car l'échange isotopique hydrogène - tritium se modélise correctement à l'aide d'un K_d (coefficient de rétention : facteur de proportionnalité entre la concentration en espèce dissoute et la concentration en espèce adsorbée, exprimée en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Il est en général noté D_p ou D_x . Les deux lois de Fick ont la même expression que précédemment (en remplaçant D_i par D_p ou D_x dans les équations (VII- 3) et (VII- 5)).

Considérons un pore cylindrique de section droite s et de longueur L . Si de part et d'autre de l'échantillon poreux, on a les conditions aux limites suivantes : la concentration amont constante et égale à C_0 , la concentration aval constante et nulle; si on a atteint un régime permanent, il est alors facile de montrer que la variation de la concentration $C(x)$ est linéaire avec la profondeur en x (VII- 7), que le flux entrant dans les pores se calcule (VII- 8) ainsi que la quantité de matière entrant dans les pores (VII- 9)

$$C(x) = C_0 \cdot \frac{L-x}{L} \quad (\text{VII- 7})$$

$$J = -D_x \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = D_x \cdot \frac{C_0}{L} \quad (\text{VII- 8})$$

$$Q(t) = J \cdot s = s \cdot D_x \cdot \frac{C_0}{L} \quad (\text{VII- 9})$$

Or, la section s des pores n'est pas mesurable facilement. On connaît par contre la surface macroscopique S de l'échantillon. Si l'on appelle θ_s la porosité surfacique (rapport de la surface poreuse à la surface macroscopique, avec $s = S \cdot \theta_s$), on obtient la formule :

$$Q(t) = J \cdot s = S \cdot \theta_s \cdot D_x \cdot \frac{C_0}{L} \quad (\text{VII- 10})$$

Tout se passe comme si l'on avait diffusion à travers la surface macroscopique S (et non microscopique s) avec un coefficient de diffusion $D_e = \theta_s D_x$, appelé coefficient de diffusion effectif.

Si la porosité surfacique du matériau est égale à sa porosité volumique (valeur usuelle de "porosité" du matériau), on a la relation : $D_e = \theta \cdot D_x$. Cela revient à négliger l'existence des pores bouchés, ne permettant plus la diffusion vers l'aval.

La diffusion dans un matériau poreux peut être décrite par une équation analogue à la première loi de Fick. Mais on parle alors de **coefficient de diffusion effectif D_e** .

$$J = -D_e \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{avec} \quad D_e = \theta_s D_x \sim \theta D_x \quad (\text{VII- 11})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{VII- 12})$$

Ces équations restent valables s'il n'y a pas de sorption sur les parois des pores.

Le coefficient de diffusion effectif D_e est celui obtenu directement par les essais en cellule de diffusion.

C. Cas où l'espèce et le solide poreux interagissent : coefficient de diffusion apparent

La migration est en générale retardée par des phénomènes de sorption des particules sur les parois des pores. Le formalisme du K_d est souvent utilisé, car il est simple, et permet de s'affranchir de la description exacte du phénomène réel (échange d'ions, sorption de surface), mais les hypothèses sont rarement validées dans la pratique (en particulier, réversibilité de la sorption et indépendance vis à vis de la concentration). L'équation de conservation de la masse devient alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho \cdot \frac{1-\theta}{\theta} \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \quad (\text{VII- 13})$$

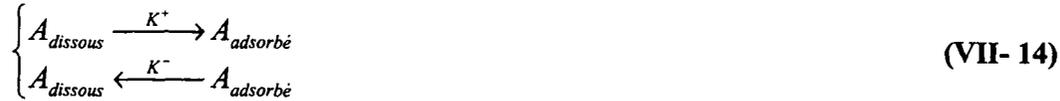
Où

$C = C(x, t)$: concentration en espèces libres rapportée au volume de matériau (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),

$\bar{C} = \bar{C}(x, t)$: concentration en espèces (adsorbées) fixées sur le solide rapportée au

ρ : volume de matériau (en mol.m⁻³),
 : masse volumique sèche du solide (en kg.m⁻³),
 θ : porosité ouverte.

Si l'on considère l'équilibre simplifié suivant où l'espèce migrante existe sous deux formes : une forme adsorbée sur les surfaces des pores (immobile) et une dissoute (soumise à la diffusion).



Si $\bar{C} = \bar{C}(x, t)$ est la concentration de la première, l'écriture de la cinétique de la réaction s'écrit selon (VII- 15) que l'on peut supposer nulle dans le cas où l'équilibre (VII- 16) est atteint rapidement devant la diffusion.

$$m \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = K^+ \cdot v \cdot C - K^- \cdot m \cdot \bar{C} \approx 0 \quad (\text{VII- 15})$$

Où $m = \rho \cdot V$ $v = \theta \cdot V$ V étant le volume macroscopique de l'éprouvette.

On obtient un facteur de proportionnalité entre la concentration de l'espèce dissoute et la concentration de l'espèce adsorbée.

$$K_d = \frac{\overline{C(x, t)}}{C(x, t)} = \text{constante} \quad (\text{VII- 16})$$

En reportant cette expression dans l'équation (VII- 13), on se ramène à l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_x}{1 + \rho \cdot \frac{(1-\theta)}{\theta} \cdot K_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_x}{\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{VII- 17})$$

avec :

$$\tau = 1 + \rho \cdot \frac{(1-\theta)}{\theta} \cdot K_d \quad \text{avec } \theta \text{ la porosité ouverte} \quad (\text{VII- 18})$$

On obtient donc une équation analogue à la deuxième loi de Fick, mais où le coefficient de diffusion est appelé **coefficient de diffusion apparent** D_a . Il dépend du coefficient de diffusion effectif, de la porosité et de la masse volumique sèche du matériau, ainsi que de la capacité de fixation, appelé K_d .

Dans le cas où le coefficient de diffusion apparent D_a est constant, et où les interactions sont linéaires :

$$\frac{\overline{C(x, t)}}{C(x, t)} = K_d = \frac{(\tau - 1)}{\rho} \cdot \frac{\theta}{(1 - \theta)} \quad (\text{VII- 19})$$

Il est possible d'intégrer analytiquement l'équation différentielle pour obtenir $C(x, t)$. Pour les conditions aux limites correspondant à notre expérience (concentration fixée de part et d'autre de la lame d'épaisseur finie L exprimée en m), il vient :

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \quad (\text{VII- 20})$$

Le flux sortant, pour $x=L$, peut être alors calculé par la première loi de Fick selon (VII- 11) :

$$J(t) = \frac{D_e C_0}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \right) \quad (\text{VII- 21})$$

Or la quantité cumulée $Q(t)$ d'ions diffusés dans le compartiment aval par unité de section s'exprime :

$$Q(t) = \int_0^L J(u) du \quad (\text{VII- 22})$$

On en déduit la quantité suivante :

$$\frac{Q(t)L}{C_0} = D_e t - \frac{\alpha L^2}{6} - 2 \frac{\alpha L^2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \quad (\text{VII- 23})$$

En connaissant D_e , α et L , il est possible de calculer numériquement les expressions (VII- 20) (VII- 21) et (VII- 23) pour chaque instant t .

3. Principe de la mesure expérimentale pour la diffusion de l'eau tritiée (HTO) et du césium (^{137}Cs)

A. Protocole expérimental [6][7][8]

L'étude porte sur la diffusion de l'eau tritiée, élément qui n'interagit pratiquement pas avec la matrice cimentaire (échange isotopique $K_d \sim 1.10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$) et du césium (K_d de $2.10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ dans le béton à $3.10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}$ dans l'argile.), introduit en amont (Figure VII- 14) de l'échantillon dans une solution interstitielle de ciment reconstituée (solution sodi-potassique de $\text{NaOH} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{KOH} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) pour des pâtes de ciment saines et dégradées chimiquement.

Classiquement, nous prenons environ comme concentration amont en eau tritiée et césium égales à $0,5 \text{ Ci.m}^{-3}$ (soit environ $18,5.10^9 \text{ Bq.m}^{-3}$).

Les concentrations en tritium et césium sont obtenues à partir d'ampoules :

- Pour le tritium : ampoule de type H3-ELSB50 ($6,94 \text{ MBq.g}^{-1}$)
- Pour le césium : ampoule de type CD 52 (348 MBq.mL^{-1} CsCl dans HCl 1M , entraîneur $0,36 \text{ mg.mL}^{-1}$ de Cs)

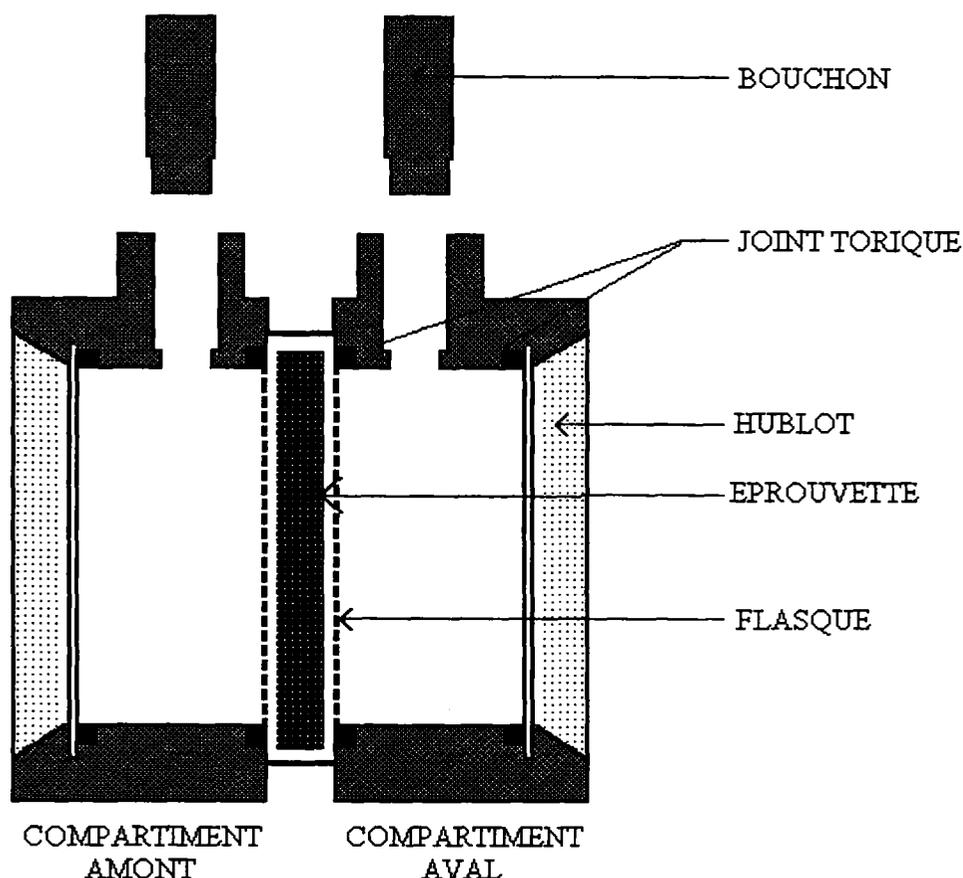


Figure VII- 14 : Schéma d'une cellule de diffusion

L'échantillon est positionné entre deux flasques en PVC (anneau comportant un gorge pour la colle) enduite de colle epoxi (Araldite) faisant office d'étanchéité (Figure VII- 15). L'ensemble (échantillon + colle + paire de flasques) est positionné dans la cellule (compartiment amont et compartiment aval) et serré avant la prise de la colle. Les compartiments sont maintenus fermés pendant toute la durée de la prise de la colle (entre 4 h et 7 h), cette dernière devenant translucide une fois durcie. Les compartiments peuvent être remplis par la solution sodi-potassique.

La totalité de la solution aval est prélevée et renouvelée périodiquement. Son dosage en radioéléments (tritium et césium) par scintillation liquide (spectrométrie β) permet de déterminer les quantités de tritium et césium qui ont diffusé à travers la lame mince entre deux prélèvements successifs.

L'intervalle de temps entre deux prélèvements doit être suffisamment court pour que l'on puisse faire l'approximation suivante : la concentration en radioéléments dans le compartiment aval ne varie pas et reste nulle pendant toute la durée de l'expérimentation. Il doit être également suffisamment long pour que la quantité de radioéléments ayant diffusé dans le compartiment aval puisse être détectée avec les techniques de détection disponibles en laboratoire (il faut se placer au dessus des limites inférieures de détection de l'appareillage).

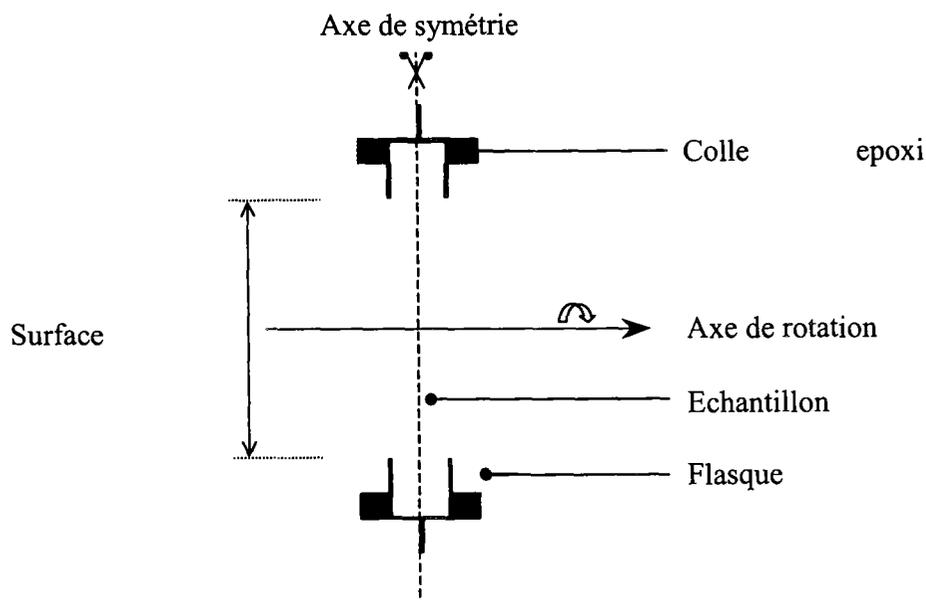


Figure VII- 15 : Schéma de l'échantillon et des flasques de diffusion

En théorie, la concentration de la solution amont doit pouvoir être considérée comme constante. En pratique ce n'est pas le cas, le compartiment amont s'appauvrit au cours du temps. Afin de se ramener au cas d'une concentration constante, on corrige les valeurs expérimentales en radioéléments dans la solution du compartiment aval par le terme multiplicatif suivant :

$$Q(t+1) = \frac{Q_0}{Q_0 - Q(t)}$$

avec Q_0 (en Ci) la quantité initiale de radioéléments dans le compartiment amont et $Q(t)$ (en Ci/m²) la quantité cumulée qui a déjà diffusé au temps t dans le compartiment aval.

B. Exploitation des résultats

On peut mesurer au cours du temps le flux surfacique d'eau tritiée et de césium sortant ($J(t)$). Lorsque $J(t)$ ne varie plus au cours du temps, soit $J(t) = J$, on a atteint le régime dit permanent. On peut estimer de l'asymptote horizontale la valeur du coefficient de diffusion effectif (ordonnée à l'origine). L'équation (VII- 21) donne la relation suivante pour des temps infinis :

$$D_e = \frac{JL}{C_0}$$

Les résultats sont représentés en quantités cumulées plutôt qu'en débit soit :

$$\frac{QL}{C_0} \text{ (en m}^2\text{) en fonction du temps (s)}$$

Le traitement des mesures se fait de la façon suivante (Tableau VII- 6) :

Données nécessaires pour le traitement de la mesure	
Volume du compartiment aval	V (m ³)
Epaisseur de la lamelle	h (m)
Surface de diffusion	S (m ²)
Intervalle de temps entre deux mesures	Δt (s)
Prise d'essai	p ⁽¹⁾
Mesure	a _i (Cps/min)
Activité	A _i (μCi) = a _i *V/p/60/3,7 10 ⁺⁰⁴
Activité initiale du compartiment amont	C ₀ (Ci/m ³)
Activité corrigée	A _i ' (μCi) = A ₀ *A _i /(A ₀ -ΣA _(i-1))

⁽¹⁾ en général 1mL sauf pour le compartiment amont où elle est de 0,1mL

Tableau VII- 6 : Traitement des mesures pour l'essai de diffusion

D'où les équations suivantes :

$$\frac{JL}{C_0} = \frac{A_i' \cdot h}{S \cdot \Delta t \cdot C_0} \quad (\text{VII- 24})$$

$$\frac{QL}{C_0} = \frac{\sum A_i' \cdot h \cdot \Delta t}{S \cdot \Delta t \cdot C_0} \quad (\text{VII- 25})$$

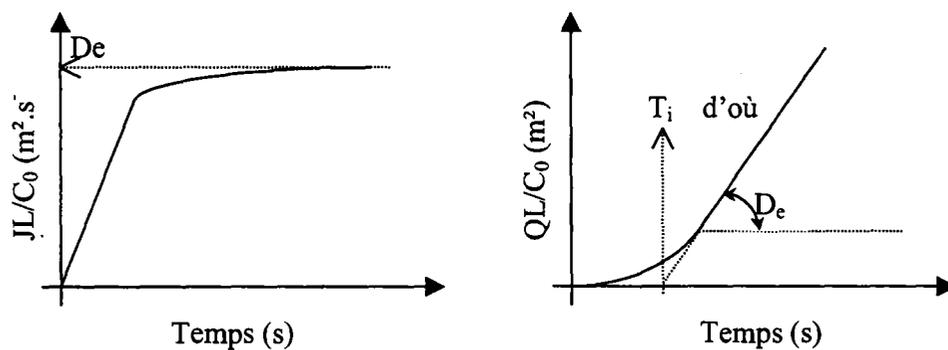


Figure VII- 16 : Schémas des profils des flux et quantités cumulées relâchées en fonction du temps, exploitation typique réalisée pour un essai de diffusion

Le temps de retard T_i (Figure VII- 16) est défini à partir de l'expression (VII- 23) quand le système a atteint son régime permanent :

$$\text{Pour } t = T_i \quad \left. \frac{Q(t)L}{C_0} \right|_{(t=T_i)} = D_e T_i - \frac{\alpha h^2}{6} = 0 \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{6 * D_e \cdot T_i}{h^2} \quad (\text{VII- 26})$$

4. Calcul d'optimisation

Une étude générale a été réalisée sur la détermination d'une relation entre le coefficient de diffusion et la porosité [9]. Pour cela une large campagne d'essais de diffusion sur des pâtes CPA et CLC, pour différents rapports e/c a été menée. Plusieurs faiblesses ont été mises en évidence au cours de ces essais et de leur exploitation à savoir [10] [11] :

- D'une part l'activité piégée dans la lamelle n'est pas prise en compte, cette erreur peut devenir non négligeable, elle a été évaluée entre 8 % et 30 % de l'activité initiale (essais avec du tritium et césium, sur pâte de ciment CPA de divers e/c),
- D'autre part, la décroissance radioactive n'est pas non plus prise en compte, erreur qui peut devenir importante pour de longs essais réalisés avec du tritium (la demi-vie du tritium est de 12,4 ans et 30,2 ans pour le césium).

L'appauvrissement du compartiment amont est pris en compte de la manière suivante, l'activité relâchée est rapportée à l'activité initiale diminuée de la somme des activités relâchées en aval jusqu'au prélèvement précédent. Ce type d'exploitation des résultats expérimentaux a été fait pour les essais en DEP et ASSO. Un programme en langage C [11] a été écrit. Il prend en compte les corrections dues à l'appauvrissement du compartiment amont. Il résout l'équation de Fick avec une absorption modélisée par un Kd (coefficient α constant), prend en compte la décroissance radioactive et effectue à chaque pas de temps un bilan d'activité permettant de calculer directement l'appauvrissement du compartiment amont, ainsi que l'enrichissement du compartiment aval. Aux temps courts, on remarque de manière générale que le modèle « démarre » plus lentement que l'expérimentation. L'évolution du flux en fonction du temps présente un point d'inflexion pour les temps courts (début d'expérience).

Le modèle prend en compte un seul type de pore ce qui permet de calculer le coefficient de diffusion D_e du matériau et d'estimer sa « porosité apparente » à travers le coefficient α (diffusion au travers d'un type de pore). Le calcul consiste en la résolution numérique des équations suivantes. Il est optimisé sur tous les points expérimentaux, en prenant en compte la décroissance radioactive du tritium et du césium sur la totalité de l'essai.

$$J(t) = \frac{D_e C_0}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \right) \quad (\text{VII- 27})$$

$$\frac{Q(t)L}{C_0} = D_e t - \frac{\alpha L^2}{6} - 2 \frac{\alpha L^2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \quad (\text{VII- 28})$$

La modélisation peut être améliorée en prenant en compte deux types de pores en parallèle (diffusion simultanée en parallèle au travers deux famille de pores) ce qui donne alors deux valeurs de coefficients de diffusion (D_{e1} et D_{e2}) et les deux « porosités apparentes » correspondantes (α_1 et α_2).

Concernant nos essais, la modélisation s'est arrêtée à la prise en compte d'un seul type de pore. En général les essais de diffusion en HTO sont rapides. La mise en évidence d'un deuxième régime pouvant correspondre à une deuxième famille de pores demande un nombre plus important de points expérimentaux pendant le régime transitoire. La prise en compte des deux types de pores améliore la modélisation pour les essais de diffusion au Cs, ils sont en

général suffisamment lents pour que l'on puisse mettre en évidence les deux régimes correspondants aux deux types de porosités auxquelles on associe deux coefficients de diffusion.

Les valeurs des coefficients de diffusion et α issues de la modélisation et de l'expérience sont reportées dans les tableaux ci-dessous, pour HTO (Tableau VII- 7) et Cs (Tableau VII- 8).

La modélisation n'a pu permettre d'accéder aux valeurs des coefficients de diffusion (HTO et Cs) pour l'échéance 5 semaines pour les lamelles issues de la DEP, le calcul n'ayant pas convergé.

	Échéance (en semaines)	Épaisseur (en mm)	D_{HTO} (m^2/s) expérimental	D_{HTO} (m^2/s) modélisation	α_{HTO} expérimental	α_{HTO} modélisation
Sain	initial	4	$2,3E-12$	$2,2E-12$	0,6	0,5
	initial	4	$1,9E-12$	$2,0E-12$	0,4	0,3
	initial	4	$2,1E-12$	$2,2E-12$	0,4	0,4
Dégradée en milieu sulfate (ASSO)	3	4	$3,4E-12$		0,3	
	3	4	$3,6E-12$		0,2	
	5	4	$5,2E-12$		0,7	
	5	4	$3,9E-12$		0,5	
	6	4	$1,6E-12$		0,2	
	6	4	$1,9E-12$		0,3	
	10	8	$4,0E-12$		0,4	
	10	8	$5,2E-12$		0,5	
Dégradée en eau pure (DEP)	3	4	$5,3E-12$	$5,8E-12$	0,3	0,4
	3	4	$5,3E-12$	$5,8E-12$	0,2	0,3
	5	4	$5,4E-12$	XXX	0,1	XXX
	5	4	$2,9E-12$	XXX	0,0	XXX
	14	4	$5,4E-12$	$5,4E-12$	0,2	0,5
	14	4	$5,3E-12$	$5,9E-12$	0,3	0,4

XXX : La modélisation n'a pas donné de résultat, le calcul n'a pas convergé vers une valeur physiquement acceptable.

Tableau VII- 7 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion (HTO) et du coefficient α (HTO) du matériau sain et à différentes échéances de dégradation pour la DEP et l'ASSO : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues de la modélisation.

	Échéance (en semaines)	Épaisseur (en mm)	D_{137C_s} (m^2/s) expérimental	D_{137C_s} (m^2/s) modélisation	α_{137C_s} expérimental	α_{137C_s} modélisation
Sain	initial	4	4,3E-13	4,7E-13	0,3	0,3
	initial	4	4,4E-13	4,6E-13	0,2	0,2
	initial	4	4,4E-13	4,7E-13	0,2	0,2
Dégradée en milieu sulfaté (ASSO)	3	4	1,0E-12	1,1E-12	0,3	0,3
	3	4	1,0E-12	1,1E-12	0,2	0,2
	5	4	2,4E-12	2,4E-12	0,3	0,3
	5	4	1,4E-12	1,4E-12	0,3	0,2
	6	4	4,7E-13	4,6E-13	0,2	0,2
	6	4	4,7E-13	4,6E-13	0,2	0,2
	10	8	1,3E-12	1,1E-12	0,3	0,2
	10	8	1,3E-12	1,2E-12	0,1	0,2
Dégradée en eau pure (DEP)	3	4	1,8E-12	1,9E-12	0,2	0,3
	3	4	2,4E-12	2,5E-12	0,2	0,2
	5	4	2,2E-12	XXX	0,0	XXX
	5	4	1,2E-12	XXX	0,1	XXX
	14	4	1,3E-12	1,2E-12	0,5	0,3
	14	4	1,2E-12	1,1E-12	0,3	0,3

XXX : La modélisation n'a pas donné de résultat, le calcul n'a pas convergé vers une valeur physiquement acceptable.

Tableau VII- 8 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion ($137C_s$) et du coefficient α ($137C_s$) du matériau sain à différentes échéances de dégradation pour la DEP et l'ASSO : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues de la modélisation

D'une manière générale, les valeurs des coefficients de diffusion calculées sont plus fortes que celles mesurées (Tableau VII- 9). Le fait de prendre en compte l'appauvrissement du compartiment amont et la décroissance radioactive est à l'origine de cette tendance. L'exploitation brute des résultats expérimentaux sous-estime le flux traversant la lamelle, ce qui a pour conséquence l'estimation trop faible du coefficient de diffusion par rapport à la réalité.

	Échéance (en semaines)	Épaisseur (en mm)	D_{HTO} (m^2/s) expérimental	D_{137Cs} (m^2/s) expérimental	D_{HTO} (m^2/s) modélisation	D_{137Cs} (m^2/s) modélisation	D_{HTO} / D_{137Cs} Exp. - Mod.	
Sain	initial	4	2,3E-12	4,3E-13	2,2E-12	4,7E-13	5,4	4,7
	initial	4	1,9E-12	4,4E-13	2,0E-12	4,6E-13	4,4	4,3
	initial	4	2,1E-12	4,4E-13	2,2E-12	4,7E-13	4,7	4,6
Dégradée en milieu sulfaté (ASSO)	3	4	3,4E-12	1,0E-12	3,6E-12	1,1E-12	3,2	3,4
	3	4	3,6E-12	1,0E-12	3,9E-12	1,1E-12	3,6	3,7
	5	4	5,2E-12	2,4E-12	5,5E-12	2,4E-12	2,2	2,3
	5	4	3,9E-12	1,4E-12	3,9E-12	1,4E-12	2,8	2,8
	6	4	1,6E-12	4,7E-13	1,7E-12	4,1E-12	3,4	0,4
	6	4	1,9E-12	4,7E-13	1,8E-12	4,4E-13	4,0	4,1
	10	8	4,0E-12	1,3E-12	4,1E-12	1,1E-12	3,1	3,8
	10	8	5,2E-12	1,3E-12	4,8E-12	1,2E-12	4,2	4,2
Dégradée en eau pure (DEP)	3	4	5,3E-12	1,8E-12	5,8E-12	1,9E-12	2,9	3,1
	3	4	5,3E-12	2,4E-12	5,8E-12	2,5E-12	2,2	2,4
	5	4	5,4E-12	2,2E-12	XXX	XXX	2,5	XXX
	5	4	2,9E-12	1,2E-12	XXX	XXX	2,4	XXX
	14	4	5,4E-12	1,3E-12	5,4E-12	1,2E-12	4,2	4,5
	14	4	5,3E-12	1,2E-12	5,3E-12	1,1E-12	4,5	4,7

XXX : La modélisation n'a pas donné de résultat, le calcul n'a pas convergé vers une valeur physiquement acceptable.

Tableau VII- 9 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion (HTO et Cs) du matériau sain et à différentes échéances de dégradation pour la DEP et l'ASSO : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues de la modélisation.

Sur la série de graphiques qui suivent, sont représentés les flux calculés et mesurés expérimentalement pour les différentes lamelles, en fonction du temps (Figure VII- 17 à Figure VII- 24).

On peut noter que :

- Le calcul tel qu'il a été effectué, prise en compte de l'appauvrissement amont et de la décroissance radioactive, permet de mieux traduire les résultats expérimentaux.
- Les flux calculés aux courts instants sont en général plus faibles que ceux mesurés,
- Le calcul a tendance à lisser les irrégularités de la mesure, même si lors de cette étude les résultats expérimentaux restent homogènes.

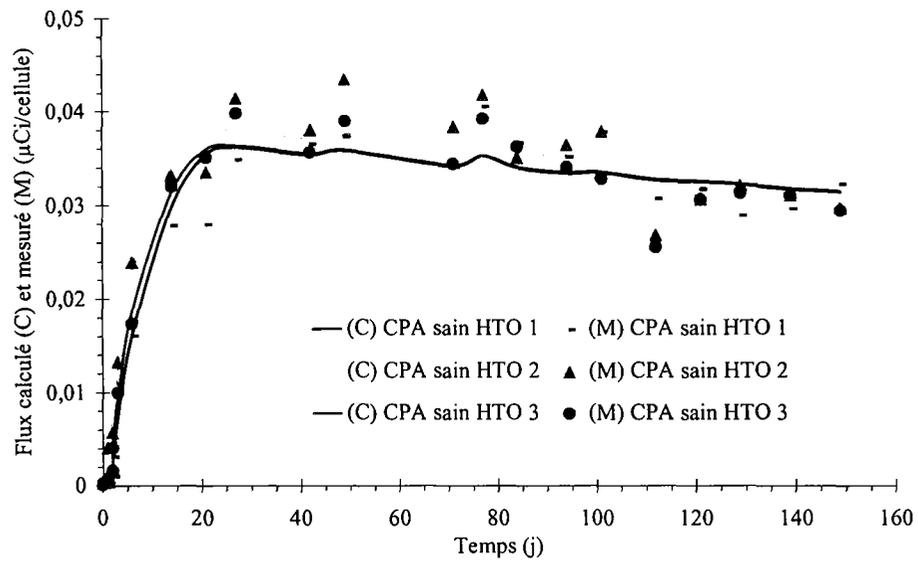


Figure VII- 17 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c = 0 4 saine,pour le tritium (HTO).

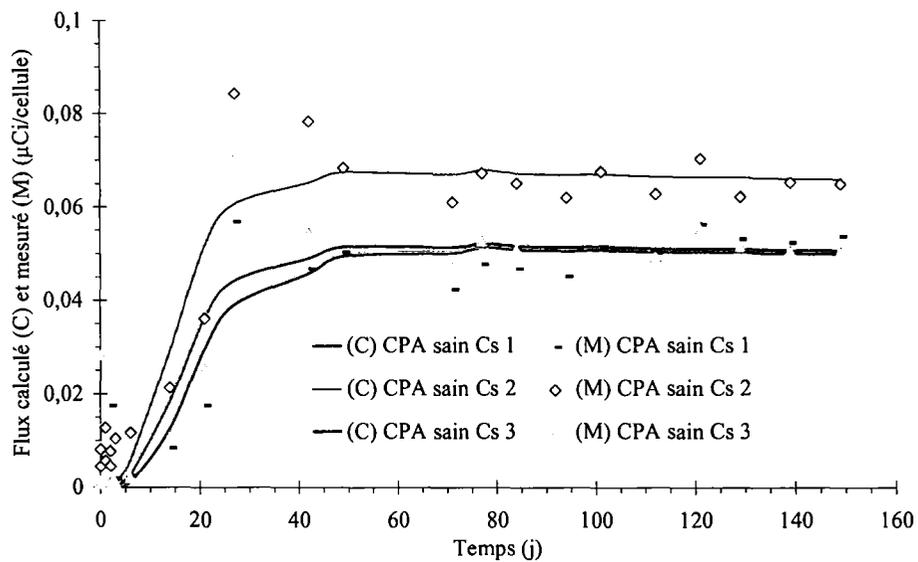


Figure VII- 18 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c = 0,4 saine,pour le césium 137 (Cs).

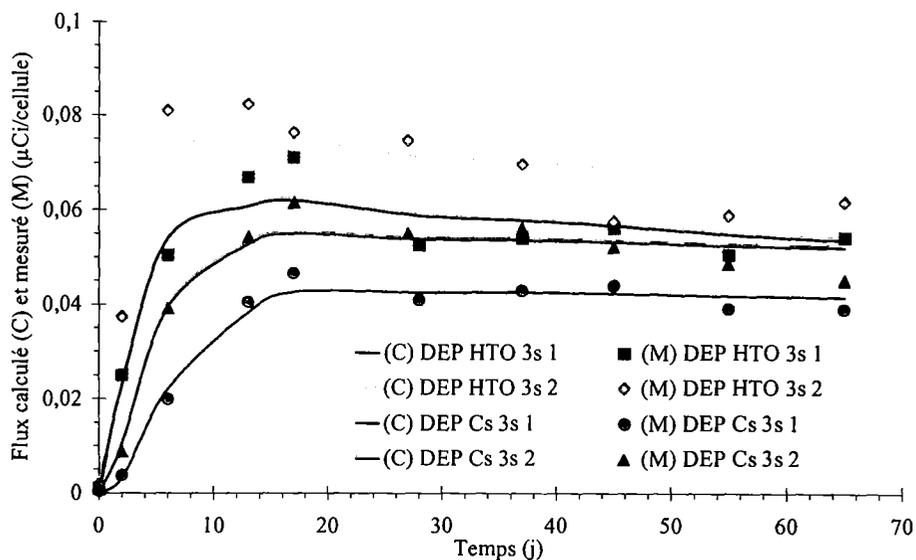


Figure VII- 19 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c = 0,4 après 3 semaines de DEP, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).

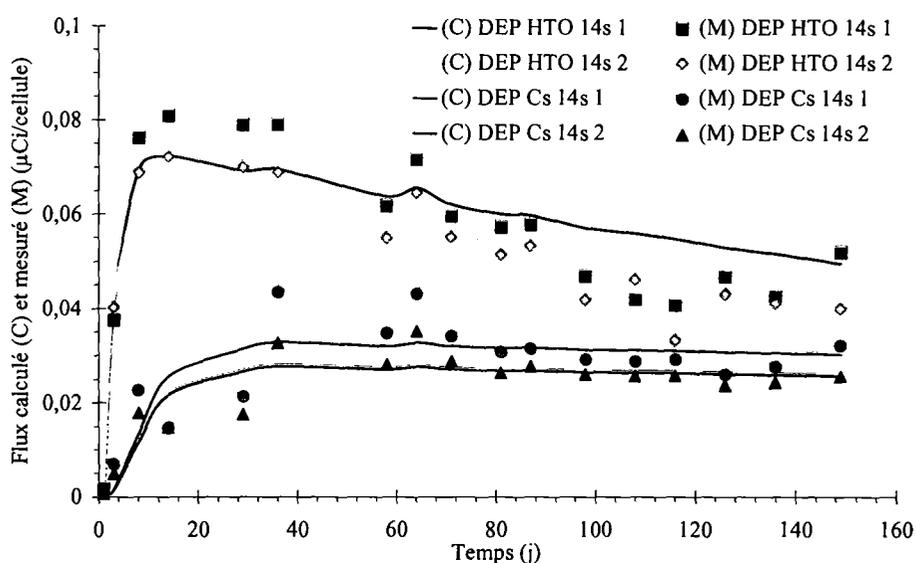


Figure VII- 20 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c=0,4 après 14 semaines de DEP, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).

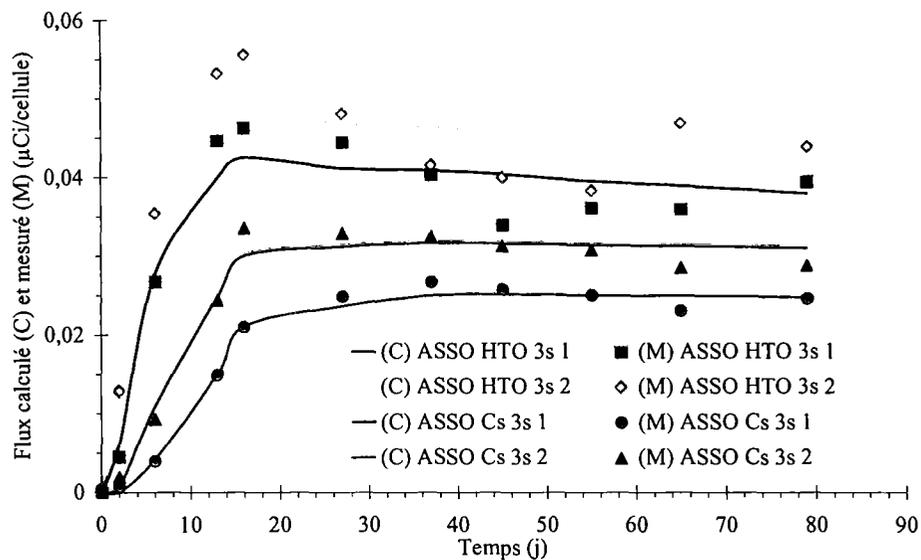


Figure VII- 21 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia $e/c=0,4$ après 3 semaines d'ASSO, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).

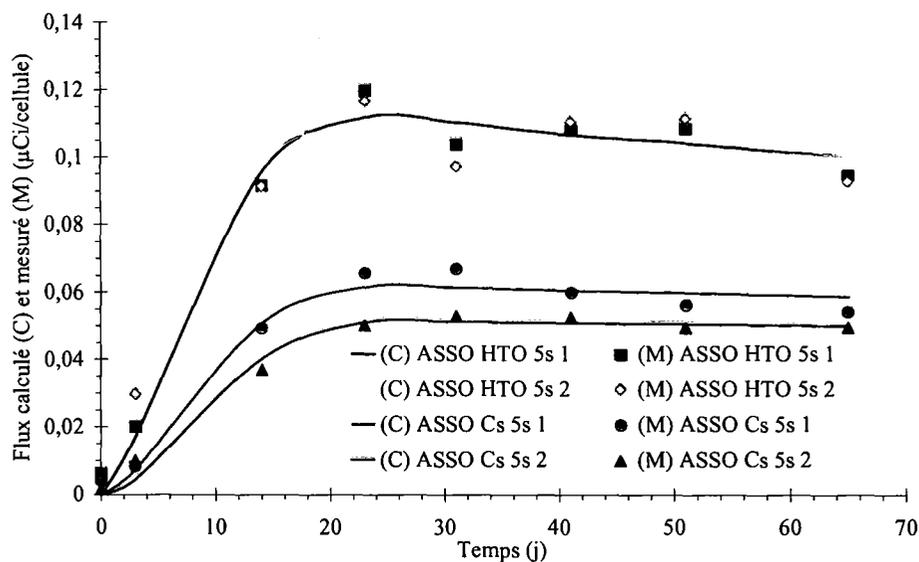


Figure VII- 22 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia $e/c=0,4$ après 5 semaines d'ASSO, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).

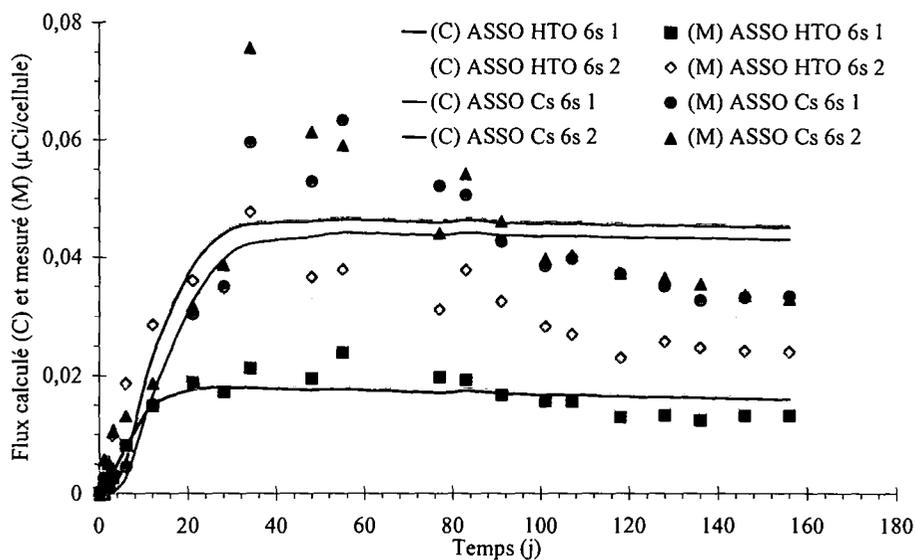


Figure VII- 23 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c=0,4 après 6 semaines d'ASSO, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).

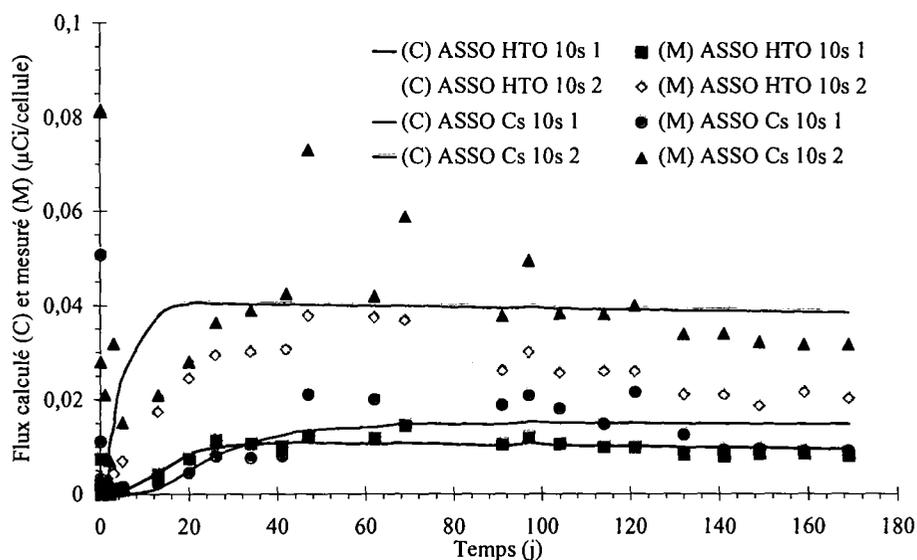


Figure VII- 24 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c=0,4 après 10 semaines d'ASSO, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).

V. TECHNIQUE DU BANC SONIQUE

1. Appareillage

Les essais sont réalisés à partir d'un banc ultrasonique MATEC INSTRUMENTS constitué d'un système d'émission et de réception de pulses, dont les fréquences varient de 50 kHz à 20 MHz (Toneburst modèle TB1000), auquel sont associés des capteurs, de type contact de 500kHz (modèle CSO), d'un système d'acquisition de données SR9010 (100 MHz en temps réel sur 2 voies) et d'un logiciel de traitement MUIS-32 (temps de propagation, FFT, statistiques, atténuation, ...) exploitable sous Windows 95 et 98.

2. Propriétés mécaniques dynamiques

L'étude de la propagation des ondes ultrasonores dans les milieux poreux permet une caractérisation mécanique dynamique de ces derniers.

Cette approche, non destructive, permet par ailleurs de suivre dans le temps (essais de très longue durée) l'évolution du matériau. Deux types d'ondes peuvent être enregistrés : des ondes longitudinales (ondes de type P compressionnelles) et transversales (ondes de type S de cisaillement).

Ces ondes, compte tenu de l'état de saturation et de fissuration, ne vont pas se propager à la même vitesse selon les milieux traversés. Une information indirecte sur l'endommagement (fissuration) et la porosité (volume poreux occupé par l'eau) peut également être obtenue.

Par ailleurs, une relation simple entre les vitesses des ondes P, V_p et celles des ondes S, V_s , permet d'accéder à un module de Young dynamique que l'on peut corrélérer au module statique.

Les études liées à l'acoustique des milieux poreux ont permis d'identifier des relations entre les constantes élastiques d'un corps considéré comme isotrope. En particulier, il est possible d'établir une relation mathématique simple entre le module de Young dynamique (E_{dyn}) et les vitesses de propagation des ondes longitudinales (V_p) et transversales (V_s) [12] :

$$E_{dyn} = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad \text{(VII- 29)}$$

E_{dyn} : le module d'Young dynamique (Pa),
 μ : le module de cisaillement,
 λ : la constante de Lamé.

A partir du système d'équations (VII- 28) suivant,

$$\begin{cases} \lambda = \rho(V_p^2 - 2V_s^2) \\ \mu = \rho V_s^2 \end{cases} \quad \text{(VII- 30)}$$

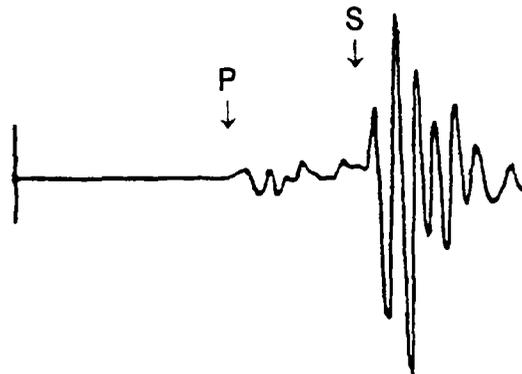
l'équation (VII- 27) peut s'exprimer de façon unique (VII- 29) à partir des seules vitesses (V_p) et (V_s) :

$$E_{dyn} = \rho \frac{V_S^2 (3V_P^2 - 4V_S^2)}{V_P^2 - V_S^2} \quad (\text{VII- 31})$$

Le coefficient de Poisson (ν) a l'expression suivante :

$$\nu = \frac{\frac{1}{2} \times \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^2 - 1}{\left(\frac{V_P}{V_S} \right)^2 - 1} \quad (\text{VII- 32})$$

La localisation des ondes P et S sur un signal acoustique se propageant dans un matériau poreux [13], est précisée sur la figure ci-dessous.



P : arrivée des ondes longitudinales
S : arrivée des ondes transversales

Figure VII- 25 : Localisation des ondes longitudinales (P) et transversales (S) par la technique du banc sonore.

VI. TECHNIQUE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE : ATD

La préparation des échantillons demande les mêmes précautions que pour la DRX. Cette technique permet d'obtenir une mesure quantitative des constituants de l'échantillon étudié par un essai destructif. Les poudres préparées sont chauffées jusqu'à évaporation de l'eau liée des divers constituants de la poudre. A partir de la quantité d'eau évaporée (quantité mesurée), il nous est possible de remonter à la quantité de produit initialement présent. La température à laquelle se produit cette évaporation est connue pour les divers constituants de la poudre. Ainsi l'ettringite est détecté pour une température avoisinant les 120°C (Figure VII- 26).

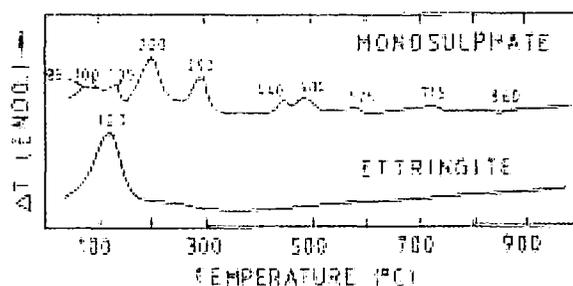


Figure VII- 26 : Pic endogène observé en ATD pour l'ettringite et le monosulfoaluminate [2].

VII. LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La chromatographie est un procédé de séparation des constituants d'un mélange en utilisant la distribution sélective de ces constituants entre les différentes phases en présence (liquide, gaz, solide). Les coefficients de partage distincts, qui traduisent les affinités des constituants pour les différentes phases, permettent de les séparer. Des vecteurs d'entraînement sont classiquement utilisés comme le gaz en chromatographie en phase gazeuse (cas de l'électrophorèse capillaire), ou comme l'éluant en chromatographie liquide (cas de la chromatographie ionique). La chromatographie est notamment utilisée en analyse physico-chimique, ou pour purifier ou caractériser un corps. Elle met en œuvre différents phénomènes comme l'adsorption (**chromatographie d'adsorption**), la solubilité différentielle (**chromatographie de partage**), des interactions dipôle - dipôle ou des réactions en équilibre (échangeurs d'ions).

La séparation s'opère à la surface de matériaux en **chromatographie d'adsorption** ou à l'intérieur de colonnes en **chromatographie d'adsorption**. Les autres types de chromatographie s'effectuent en phase liquide, gazeuse ou supercritique (technique employée pour la solubilisation - extraction de molécules par simple variation de la température et la pression du fluide au contact).

La chromatographie ionique permet ainsi de doser, après dilution, la teneur des différents ions (anions et cations séparés) des solutions obtenues et prélevées à chaque renouvellement au cours de la lixiviation.

La technique de couplage des séparations (différentiation en aval de la colonne) est réalisée sur des colonnes de type échangeuses d'ions constituées de matériaux synthétiques. On utilise pour l'analyse un éluant (un éluant pour les cations et un autre pour les anions) qui pour les anions, fournit des OH^- en bas de colonne. Il y a ensuite compétition entre ces ions OH^- et les anions de l'échantillon analysé (Cl^- et SO_4^{2-} par exemple) qui diversement retenus, vont se séparer et, poussés par le flux d'éluant, vont être déplacés vers l'extrémité de la colonne.

- Pour le dosage des cations, une solution de MSA à 0,02 mol/L est utilisée,
- Pour le dosage des anions la solution suivante est préparée :
 - $NaHCO_3$ à 1mmol/L
 - Na_2CO_3 à 3,5 mmol/L
- L'appareil utilisé est un Dionex.

VIII. LE REGULATEUR DE PH

Les systèmes Titralab 90 de Radiometer et Titroline alpha de Schott Geräte ont été utilisés.

- Le Titralab 90 se compose d'un titrateur, le Tim 900, d'une burette, l'ABU 900 et un stand de mesure, le SAM 7.
- Le Titroline se compose d'un titrateur Tiroline alpha intégrant la burette et d'un clavier.

Le régulateur de pH est l'appareil qui permet de mesurer le pH d'une solution (le lixiviat) à l'aide d'une électrode et de le maintenir constant au cours du temps grâce à l'ajout d'acide par sa pointe d'addition reliée à une burette. La burette est remplie d'acide nitrique de concentration 1N (soit 1mol/L). Un affichage double, du pH et du volume d'acide ajouté permet de contrôler le bon déroulement de la titration et de réaliser des renouvellements des solutions pour un volume d'acide ajouté fixé à l'avance : 10mL d'acide nitrique 0,5N (HNO_3 à 0,5mol/L) ajouté dans un réacteur d'un litre dans le cas d'expérience de lixiviation en eau déionisée (même référence choisie par Adenot pour son travail de thèse). Cette fréquence de renouvellement a été établie de façon à conserver un milieu extérieur de composition constante dans le temps ($[Ca^{2+}]_{\text{extérieur}} \cong 0$). Dans la pratique le milieu extérieur s'enrichit en ions. Au cours d'une lixiviation en eau déionisée, à pH 7 constant, le matériau cimentaire libère du calcium et des ions OH^- : dissolution de la portlandite $Ca(OH)_2$ qui contribue à la libération du calcium. La quantité d'acide ajouté qui fixe le renouvellement de la solution correspond en fait à une concentration en calcium dans le réacteur de $Ca^{2+} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Enfin, une sortie des données est possible en continu via un ordinateur ou une imprimante.

En ce qui concerne notre expérience, nous avons travaillé sur deux types de réacteur, les 2 litres et les 30 litres. Nous avons donc fixé nos renouvellements de la façon suivante :

Cuve 2 L : Renouvellement pour 7,5mL de HNO_3 1N ajouté dans 1,5L d'eau déionisée ou dans 1,5L de solution de Na_2SO_4 de concentration en sulfate de 15mmol/L.

Cuve 30 L : Renouvellement pour 150mL de HNO_3 1N dans 30 L d'eau déionisée ou dans 30 L de solution de Na_2SO_4 de concentration en sulfate de 15mmol/L.

Nous avons supposé lors du dimensionnement que le relâchement de calcium était le même pour les solutions avec et sans sulfate.

IX. LE VISUEL, LE PIED A COULISSE, LA BALANCE

Le suivi de la fissuration et de son évolution est réalisé visuellement et à l'aide de photographies ponctuelles.

Pour mesurer les dimensions des plaquettes, nous utilisons un pied à coulisse électronique (type Codiam Scientific) qui donne une valeur au centième de millimètre.

Pour la pesée des plaquettes, la balance utilisée permet une mesure de la masse au centième de gramme.

X. CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE LA PREMIERE CAMPAGNE D'ESSAIS

1. Lixiviation simple : en eau pure (DEP)

Les échantillons sont plongés dans une eau pure.

A. Cuve 2 L : DEP

Dans la cuve de 2 L, une plaquette de pâte de ciment est plongée dans une solution d'eau pure, en début d'expérience. Le pH de la solution agressive (eau pure) est maintenue à la valeur 7 pendant toute la durée de l'expérience.

La plaquette utilisée pour cette expérience a les caractéristiques suivantes :

- Epaisseur : $h = 4,26\text{mm}$
- Diamètre : $d = 70\text{ mm}$
- Masse : $m = 32,48\text{g}$
- Surface exposée : $S_1 = 7,697.10^{-3}\text{ m}^2$
- Rapport de surface exposée sur volume de la solution agressive : $(S/V) = 5,13$. Au plus le volume de la solution est important (rapport S/V faible) au plus les renouvellements du lixiviat seront espacés dans le temps.
- Les bords extérieurs de la plaquette (suivant l'épaisseur) sont protégés contre toute lixiviation par une colle à base de résine époxy (Araldite). Ainsi la dégradation de l'échantillon est unidirectionnelle suivant l'épaisseur (l'attaque de la solution agressive se fait par les deux faces de diamètre d).

Le dimensionnement de l'expérience est le suivant :

- Le volume de solution agressive est de 1,5L environ (volume mesuré à chaque renouvellement) maintenue à la température de 20°C grâce à un bain thermostaté.
- Renouvellement de la solution agressive (eau déionisée) tous les 7,5 mL d'acide HNO_3 1M ajouté par la micro burette automatique.

B. Cuve 35 L : DEP

Le principe de l'expérience est le même que pour la cuve de 2 L. En début d'expérience 24 plaquettes de ciment sont immergées. Tous les bords extérieurs des plaquettes, suivant leur épaisseur, sont protégés contre la lixiviation. La température de la solution agressive est maintenue à 20°C par l'intermédiaire d'un climatiseur.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Surface exposée : $S_{24} = 0,185 \text{ m}^2$.
- Nombre de plaquettes de 4 mm d'épaisseur : 12
- Nombre de plaquettes de 8 mm d'épaisseur : 12
- Rapport surface exposée volume de la solution agressive : $(S/V)_{24} = 5,96$

Identification	hauteur (mm)	masse (g)
H 4mm N1	4,180	32,16
H 4mm N2	4,145	31,74
H 4mm N3	4,155	31,71
H 4mm N4	4,085	31,23
H 4mm N5	4,130	31,30
H 4mm N6	4,155	32,00
H 4mm N7	4,045	31,02
H 4mm N8	4,220	32,50
H 4mm N9	4,180	30,61
H 4mm N10	4,120	30,71
H 4mm N11	4,150	31,31
H 4mm N12	4,080	29,87

Tableau VII- 10 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 4 mm (DEP).

Les caractéristiques des plaquettes, de 4 et 8 mm d'épaisseur, de la cuve de 35 L sont respectivement répertoriées dans le Tableau VII- 10 et dans le Tableau VII- 11.

Identification	hauteur (mm)	masse (g)
H 8mm N1	8,010	62,27
H 8mm N2	8,080	63,14
H 8mm N3	8,000	62,16
H 8mm N4	8,320	64,18
H 8mm N5	8,240	62,32
H 8mm N6	8,265	62,73
H 8mm N7	8,205	62,09
H 8mm N8	8,170	62,50
H 8mm N9	8,085	60,86
H 8mm N10	8,020	60,82
H 8mm N11	8,010	60,66
H 8mm N12	8,070	60,99

Tableau VII- 11 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 8 mm (DEP).

Les épaisseurs sont déterminées en faisant la moyenne de quatre mesures deux à deux diamétralement opposées.

- Le volume de solution agressive est de 31 L, maintenue à la température de 20°C grâce à un climatiseur.
- Renouvellement de la solution agressive (eau déionisée) tous les 150 mL d'acide HNO_3 1M ajouté par la micro burette automatique (cf. protocole expérimental expliqué précédemment).

2. Lixiviation simple couplée à une attaque au sulfate (ASSO)

Les échantillons sont plongés dans une solution de sulfate de sodium de concentration connue. La solution est préparée à partir du sulfate de sodium déca-hydrate $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ et de l'eau déionisée.

A. Cuve 2 L : ASSO

Dans la cuve de 2 L, une plaquette de pâte de ciment est plongée dans une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) de 15 mmol/L. Le pH de la solution agressive est maintenue à la valeur 7 grâce à la micro burette automatique qui ajoute de l'acide nitrique au fur et à mesure que la matrice se décalcifie en apportant des ions Ca^{2+} et OH^- (élevant le pH).

La plaquette utilisée pour cette expérience a les caractéristiques suivantes :

- Epaisseur : $h = 4,21\text{mm}$
- Diamètre : $d = 70\text{ mm}$
- Masse : $m = 31,57\text{g}$
- Surface exposée : $S_1 = 7,697 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2$
- Rapport surface exposée volume de la solution agressive : $(S/V) = 5,13$
- Les bords extérieurs de la plaquette (suivant l'épaisseur) sont protégés contre toute lixiviation par une colle à base de résine époxy (Araldite). Ainsi l'échantillon est dégradé de façon unidirectionnelle suivant l'épaisseur (l'attaque de la solution agressive se fait par les deux disques de diamètre d).

Le dimensionnement de l'expérience est le suivant :

- Le volume de solution agressive est de 1,5 L environ (volume mesuré à chaque renouvellement) maintenue à la température de 20°C grâce à un bain thermostaté.
- Renouvellement de la solution agressive (solution de sulfate de sodium) tous les 7,5 mL d'acide HNO_3 1M ajouté par la micro burette automatique (cf. protocole expérimental décrit précédemment).

B. Cuve 35 L : ASSO

a Matériau sain

Le principe de l'expérience est le même que pour la cuve de 2 L. En début d'expérience, 24 plaquettes de ciment sont immergées. La dégradation chimique se fait de manière unidirectionnelle, à 20 °C.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Surface exposée : $S_{24} = 0,185 \text{ m}^2$.
- Rapport surface exposée volume de la solution agressive : $(S/V)_{24} = 5,96$
- Nombre de plaquettes de 4 mm d'épaisseur : 12
- Nombre de plaquettes de 8 mm d'épaisseur : 12

Identification	hauteur (mm)	masse (g)
H4 mm N1	4,035	30,06
H4 mm N2	4,040	30,61
H4 mm N3	4,070	30,78
H4 mm N4	4,055	30,57
H4 mm N5	4,050	30,90
H4 mm N6	4,005	30,35
H4 mm N7	3,990	30,30
H4 mm N8	4,085	30,04
H4 mm N9	4,080	31,00
H4 mm N10	4,375	32,32
H4 mm N11	4,300	32,80
H4 mm N12	4,285	32,99

Tableau VII- 12 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 4 mm (ASSO).

Les caractéristiques des plaquettes, de 4 et 8 mm d'épaisseur, de la cuve de 35 L sont respectivement répertoriées dans le Tableau VII- 12 et dans le Tableau VII- 13.

Identification	hauteur (mm)	masse (g)
H8 mm N1	8,175	61,62
H8 mm N2	8,175	61,59
H8 mm N3	8,085	61,13
H8 mm N4	8,111	61,10
H8 mm N5	7,770	57,06
H8 mm N6	7,840	58,96
H8 mm N7	8,545	57,69
H8 mm N8	8,520	59,43
H8 mm N9	8,390	62,86
H8 mm N10	8,500	62,97
H8 mm N11	8,280	62,11
H8 mm N12	8,350	63,13

Tableau VII- 13 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 8 mm (ASSO).

Le dimensionnement :

- Le volume de solution agressive est de 31 L, maintenue à la température de 20°C.
- Renouvellement de la solution agressive (solution de sulfate de sodium) tous les 150 mL d'acide HNO₃ 1M ajouté par la micro burette automatique (cf. protocole expérimental).

b Matériau dégradé

Dans le tableau ci dessous (Tableau VII- 14), sont notées les variations de l'épaisseur et de la masse des plaquettes de 4 mm entre le début de l'expérience (à T₀), 43 jours après (6 semaines), échéance correspondant à l'apparition des premières fissures et à 53 jours (1,6 mois), date à laquelle la majeure partie des plaquettes sont détruites.

Identification	à T ₀		à T=43 jours				contrôle visuel*	à T=53 jours				contrôle visuel*
	hauteur (mm)	masse (g)	hauteur (mm)	masse (g)	Δh (mm)	Δm (g)		hauteur (mm)	masse (g)	Δh (mm)	Δm (g)	
H 4mm N1	4,035	30,06	4,075	29,29	0,040	-0,77	0	4,365	29,91	0,330	-0,15	1
H 4mm N2	4,040	30,61	4,115	29,51	0,075	-1,10	1	X	X	X	X	X
H 4mm N3	4,070	30,78	4,113	29,70	0,043	-1,08	1	X	X	X	X	X
H 4mm N4	4,055	30,57	4,117	29,44	0,062	-1,13	0	4,215	29,8	0,160	-0,77	1
H 4mm N5	4,050	30,90	4,160	29,89	0,110	-1,01	1	X	X	X	X	X
H 4mm N6	4,005	30,35	4,052	29,32	0,047	-1,03	0	X	X	X	X	2
H 4mm N7	3,990	30,30	4,027	29,31	0,037	-0,99	0	X	X	X	X	2
H 4mm N8	4,085	30,04	4,099	29,43	0,014	-0,61	0	4,943	29,36	0,858	-0,68	1
H 4mm N9	4,080	31,00	4,085	29,82	0,005	-1,18	0	4,223	30,22	0,143	-0,78	1
H 4mm N10	4,375	32,32	4,315	31,01	-0,060	-1,31	0	X	X	X	X	X
H 4mm N11	4,300	32,80	4,358	31,53	0,058	-1,27	0	X	X	X	X	X
H 4mm N12	4,285	32,99	4,338	31,73	0,053	-1,26	0	X	X	X	X	X
<i>Moyennes</i>	<i>4,114</i>	<i>31,06</i>	<i>4,155</i>	<i>30,00</i>	<i>0,040</i>	<i>-1,06</i>		<i>4,437</i>	<i>29,82</i>	<i>0,373</i>	<i>-0,60</i>	

*contrôle visuel : 0->non fissuré 1->fissuré 2->détruite X->mesure non réalisée

Tableau VII- 14 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 4 mm à la première échéance (~1,6 mois).

Dans le tableau ci-dessous (Tableau VII- 15), sont notées les variations de l'épaisseur et de la masse des plaquettes de 8 mm entre le début de l'expérience (à T₀), 43 jours (6 semaines) après, échéance correspondant à l'apparition des premières fissures pour les plaquettes de 4 mm et à 73 jours (10 semaines), date à laquelle la majeure partie des plaquettes de 8 mm se sont fissurées.

Identification	à T ₀		à T=43 jours				contrôle visuel*	à T=73 jours				contrôle visuel*
	hauteur (mm)	masse (g)	hauteur (mm)	masse (g)	Δh (mm)	Δm (g)		hauteur (mm)	masse (g)	Δh (mm)	Δm (g)	
H 8mm N1	8,175	61,62	8,238	61,04	0,063	-0,58	0	8,262	60,8	0,087	-0,82	1
H 8mm N2	8,175	61,59	8,240	61,13	0,065	-0,46	0	8,257	60,88	0,082	-0,71	1
H 8mm N3	8,085	61,13	8,193	60,65	0,108	-0,48	0	8,185	60,37	0,1	-0,76	1
H 8mm N4	8,111	61,10	8,210	60,60	0,099	-0,50	0	8,227	60,43	0,116	-0,67	1
H 8mm N5	7,770	57,06	7,740	56,28	-0,030	-0,78	0	X	X	X	X	2
H 8mm N6	7,840	58,96	7,948	58,44	0,108	-0,52	0	7,951	58,17	0,111	-0,79	1
H 8mm N7	7,945	57,69	7,925	57,25	-0,020	-0,44	0	7,965	57,09	0,02	-0,6	0
H 8mm N8	8,320	59,43	8,323	58,97	0,002	-0,46	0	8,421	58,86	0,101	-0,57	0
H 8mm N9	8,390	62,86	8,448	62,60	0,058	-0,26	0	8,5	62,52	0,110	-0,34	1
H 8mm N10	8,500	62,97	8,345	62,51	-0,155	-0,46	0	X	X	X	X	X
H 8mm N11	8,280	62,11	8,423	61,58	0,143	-0,53	0	8,358	61,51	0,078	-0,6	0
H 8mm N12	8,350	63,13	8,345	62,49	-0,005	-0,64	0	8,468	62,24	0,118	-0,89	1
<i>Moyennes</i>	<i>8,162</i>	<i>60,80</i>	<i>8,198</i>	<i>60,30</i>	<i>0,036</i>	<i>-0,51</i>		<i>8,259</i>	<i>60,29</i>	<i>0,092</i>	<i>-0,68</i>	

*contrôle visuel : 0-->non fissuré 1-->fissuré 2-->détruite X-->mesure non réalisée

Tableau VII- 15 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 8mm aux échéances 43 jours (~ 1,6 mois) et 73 jours (~ 2,4 mois).

XI. CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE LA DEUXIEME CAMPAGNE D'ESSAIS

1. Lixiviation simple : en eau pure (DEP)

Onze échantillons sont plongés dans une cuve de 35 L. Leurs dimension et masse sont reportées dans le tableau ci-dessous (Tableau VII- 16).

Identification	hauteur (mm)	masse (g)
H 4mm N1	4,37	33,54
H 4mm N2	4,63	34,51
H 4mm N3	4,56	34,20
H 4mm N4	4,60	33,82
H 8mm N5	8,39	63,59
H 8mm N6	8,61	64,41
H 8mm N7	8,39	63,30
H 8mm N8	8,44	63,43
H 16mm N9	16,27	122,64
H 16mm N10	16,02	120,47
H 16mm N11	16,67	125,85

Tableau VII- 16 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment de e/c = 0,4 utilisées pour la DEP.

2. Lixiviation couplée à une attaque externe : ASSO

Quinze échantillons sont plongés dans une cuve de 35 L. Leurs dimension et masse sont reportées dans le tableau ci-dessous (Tableau VII- 17).

Identification	hauteur (mm)	masse (g)
H4 mm N1	4,41	33,32
H4 mm N2	4,39	32,20
H4 mm N3	4,16	31,48
H4 mm N4	4,47	33,87
H4 mm N5	4,68	34,64
H8 mm N6	8,53	63,70
H8 mm N7	8,29	62,00
H8 mm N8	8,42	63,37
H8 mm N9	8,29	61,91
H8 mm N10	8,60	63,53
H8 mm N11	8,60	64,13
H16 mm N12	16,61	123,41
H16 mm N13	16,32	121,38
H16 mm N14	16,49	124,29
H16 mm N15	16,41	124,23
H16 mm N16	16,72	126,00

Tableau VII- 17 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment de e/c = 0,4 utilisées pour l'ASSO.

XII. LA METHODE DE NEWTON-RAPHSON

La méthode de Newton-Raphson est une méthode de résolution utilisée par HYTEC. Les lois d'action de masse permettent de calculer l'activité d'une espèce dérivée à partir des activités de la base et d'une constante thermodynamique. Une concentration totale est associée avec chaque espèce dérivée de la base, qui contient l'espèce de base concernée en tant qu'élément de construction.

Soit C_{i_TOT} la concentration totale de l'espèce de base i :

$$C_{i_TOT} = \sum_{j=1}^{N_s} \alpha_{ji} S_j \quad (\text{VII- 33})$$

$$= \sum_j \alpha_{ji} K_j \prod_k [C_k]^{\alpha_{ki}} \quad (\text{VII- 34})$$

En considérant le système chimique (N_s, N_p, N_b) ci-dessous et les notations suivantes :

- N_s : le nombre d'espèces (espèces aqueuses, ou gazeuses, sites de surface),
- N_p : le nombre d'espèces principales,
- N_b : le nombre d'espèces de base,
- $[S_j]$: activité de l'espèce dérivée,
- K_j : constante de formation de l'espèce j ,
- $[C_i]$: activité de la composante de base i ,
- α_{ji} : coefficient stœchiométrique i de l'espèce j .

La méthode de résolution repose sur la méthodologie suivante. C_{i_TOT} est généralement connue mais pas le vecteur $[S]$. La solution au problème est dans la minimisation de l'erreur E_i (VII- 35) commise par la différence entre les deux termes de l'équation (VII- 34).

$$C_{i_TOT} - \sum_j \alpha_{ji} K_j \prod_k [C_k]^{\alpha_{ki}} = E_i \quad (\text{VII- 35})$$

Toutefois, la minimisation de l'erreur doit intervenir sur toutes les composantes, soit sur le vecteur $[E]$ que l'on doit rendre inférieur à une certaine valeur.

Soit $[P]$, un vecteur à fonctions polynomiales non linéaires, composées de fonctions telles que :

$$P_i(C) = \sum_j \alpha_{ji} K_j \prod_i [C_i]^{\alpha_{ji}} \quad (\text{VII- 36})$$

$[P/C]$ admet une solution de la forme :

$$[C_{TOT}] - [P/C] = [0] \quad (\text{VII- 37})$$

La méthode qui s'avère la mieux adaptée aux systèmes engendrés par la géochimie est la méthode itérative de Newton-Raphson. Soit $[C^m]$ le vecteur composé de concentrations de la base au niveau d'itération m, soit :

$$[E/C^m] = [C_{TOT}] - [P/C^m] \quad (\text{VII- 38})$$

Le but est de trouver un vecteur $[C^{m+1}]$ tel que $[E/C^{m+1}] = [0]$ ou suffisamment près du vecteur nul. Sachant que

$$[P/C^{m+1}] = [P/C^m + dC] \quad (\text{VII- 39})$$

on peut dériver l'équation clé de la méthode de Newton-Raphson :

$$[E/C^m] + [P/C^m] - [P/C^m + dC] = [0] \quad (\text{VII- 40})$$

Les deux derniers termes de l'équation précédente ressemblent à l'expansion en série de Taylor d'une fonction dérivée. Pour des petites valeurs de $[dC]$, soit :

$$[E/C^m] - [dC] \cdot [P'/C^m] = [0] \quad (\text{VII- 41})$$

La dérivée d'un vecteur de fonction est une matrice Jacobienne, calculable analytiquement pour le système. Dans CHESSE, et donc dans HYTEC, la solution du vecteur $[dC]$ est déterminée à l'aide de manipulations de matrice et de calculs issus de l'algèbre linéaire.

XIII. ETUDE PARAMETRIQUE A 5 SEMAINES : SIMULATION DE L'ASSO POUR UNE PATE DE E/C 0,4

1. Impact du paramètre de transport : D

L'impact de la valeur du coefficient de diffusion sur la modélisation a été mesuré à l'aide de deux simulations, l'une en prenant un coefficient de diffusion d'un ordre de grandeur plus faible ($D \rightarrow D/10$ Figure VII- 27) et l'autre pour un ordre de grandeur plus fort ($D \rightarrow D*10$ Figure VII- 28).

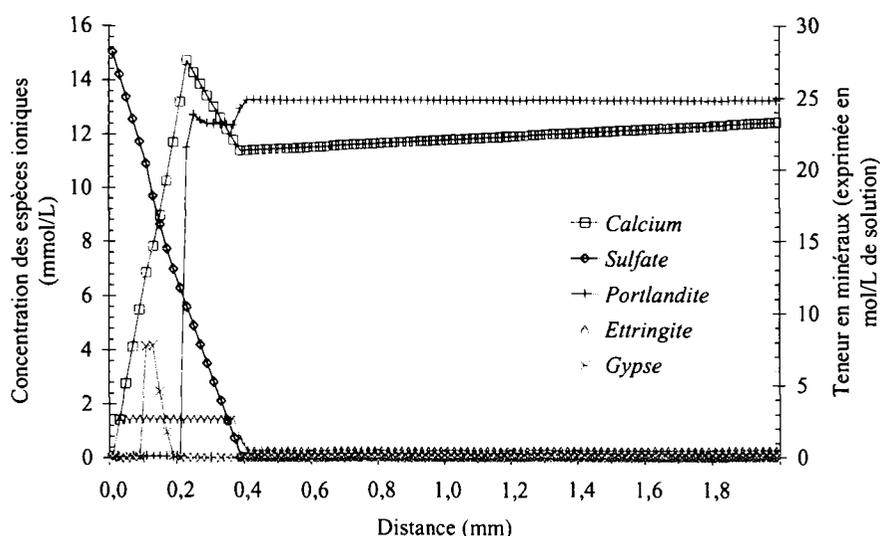


Figure VII- 27 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'un coefficient de diffusion plus faible.

Le choix de la valeur du coefficient de diffusion plus ou moins faible a plusieurs conséquences :

- La vitesse d'avancée du front de dissolution de la portlandite augmente avec le coefficient de diffusion et inversement,
- Au plus le coefficient de diffusion est faible, au plus pour un temps donné, les pentes des profils en solution des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont raides. D'une part le sodium diffuse moins vite dans le cœur sain, la concentration en calcium reste alors plus élevée et d'autre part la diffusion globale étant plus faible, la zone dégradée est plus étroite. Cela sous-entend des gradients de concentration plus forts. La conséquence principale est bien évidemment la position du pic de gypse, plus fin (moins large) et moins haut (quantité moindre) mais plus proche du front de dissolution de la portlandite. Le positionnement du pied externe (Figure IV- 8) de la précipitation du gypse (partie montante en partant de l'extérieur, à $x = 0$) est piloté par la concentration en phase liquide des ions Ca^{2+} de la zone saine,

- La position du pied interne du pic de gypse semble plus influencé par la pente du profil en solution des ions SO_4^{2-} ,
- Le résultat de ces deux calculs laisse penser que la valeur du coefficient de diffusion ne fixe pas seulement les cinétiques de dissolution – précipitation. Or, il ne peut pas en être a priori autrement. Or, les propriétés de transfert choisis pour la simulation s'appliquent sur la totalité du matériau, sain et décalcifié (sans portlandite) et ne varient pas. Ceci conforte l'idée suivante : l'impact des modifications des propriétés de transfert et notamment du coefficient de diffusion n'est pas à négliger dans la compréhension des phénomènes physico-chimiques et de leur modélisation. La variation du coefficient de diffusion (d'un ordre de grandeur comme il est fréquent de trouver dans la littérature concernant la lixiviation en eau pure et en modélisation avec DIFFU-CA par exemple) entre la zone saine (coefficient de diffusion $D \rightarrow D/10$) et la zone décalcifiée (D) a un impact important sur l'obtention de la bonne zonation minéralogique (en accord avec l'expérience) et notamment sur le positionnement du pic de gypse et par suite sur la quantité associée.
- Ce phénomène peut être encore plus marqué, si le gypse et l'ettringite en précipitant conduisent dans un premier temps (avant la fissuration du matériau) à un bouchage même partiel de la porosité et par suite d'une légère diminution de la diffusion au niveau local (cf. *Chapitre III § IV-4*)

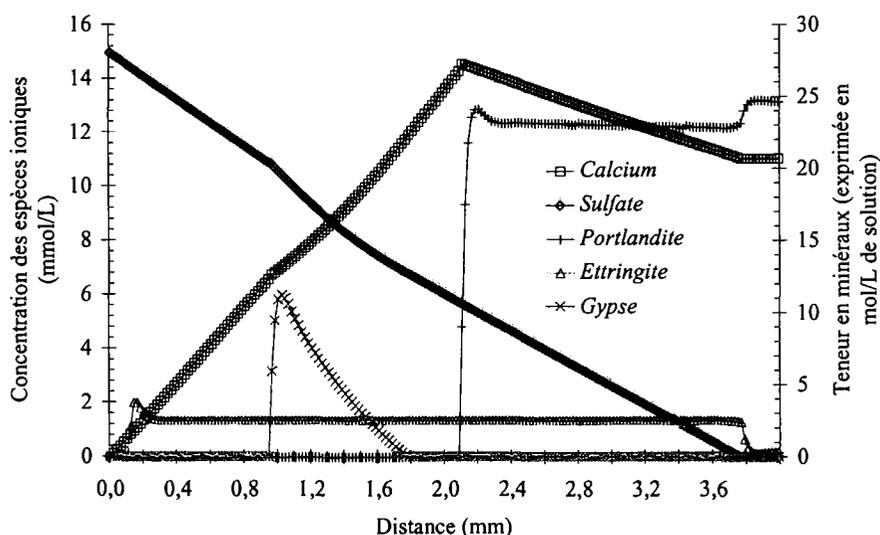


Figure VII- 28 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'un coefficient de diffusion plus fort.

2. Impact de la quantité d'AFt initiale

La quantité d' *AFt* initiale prise pour la simulation ne semble pas affecter les profils minéraux et en solution obtenus. Que cela soit pour une quantité d' *AFt* diminuée ($AFt \rightarrow AFt - 50\%$ Figure VII- 29) ou augmentée ($AFt \rightarrow AFt + 50\%$ Figure VII- 30) de moitié, les vitesses d'avancée des fronts de dissolution de la portlandite et de l' *AFm* et de précipitation de l' *AFt*

et du gypse sont identiques à celles déterminées lors de la simulation présentée au paragraphe VII-1-A.

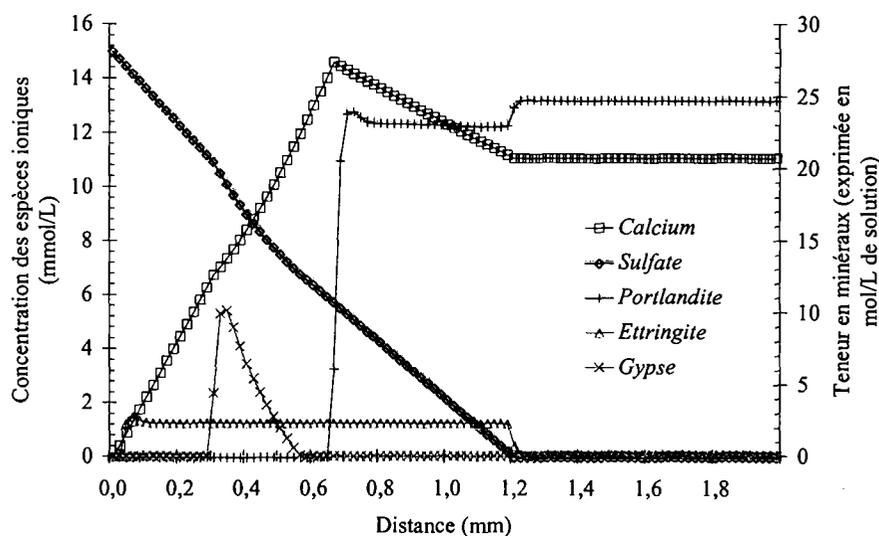


Figure VII- 29 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une quantité AFt initiale plus faible.

La quantité d' *AFt* finale dans la zone dégradée ne dépend pas de sa quantité initiale, mais plutôt de la quantité d' *AFm* initiale. Ceci se comprend dans notre modélisation (ce qui est sûrement faux expérimentalement) puisque le seul apport d'aluminium possible contribuant à la formation d'ettringite provient de la dissolution du monosulfoaluminat et lui seul.

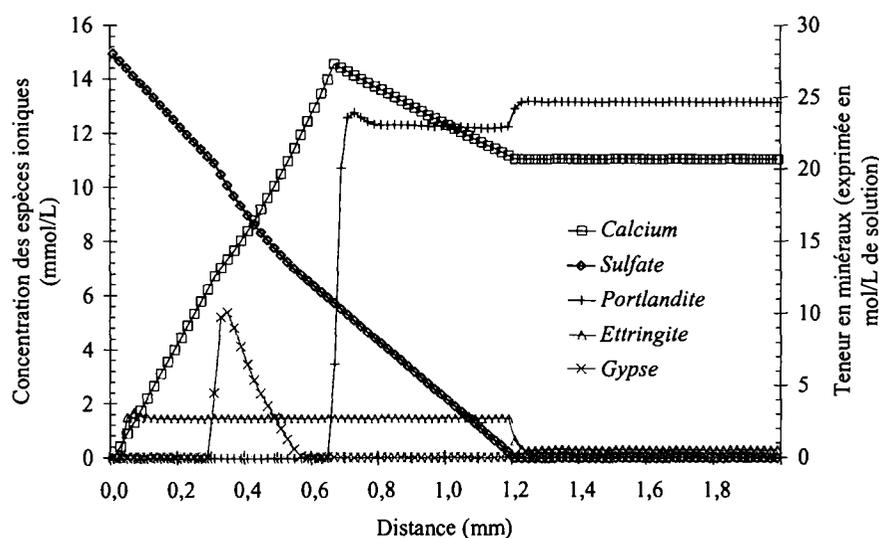


Figure VII- 30 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une quantité AFt initiale plus forte.

3. Impact de la quantité d'AFm initiale

L'impact de la quantité d'AFm initiale sur la modélisation a été mesuré à l'aide de deux simulations, l'une en prenant une quantité d'AFm diminuée de moitié ($AFm \rightarrow AFm - 50\%$ Figure VII- 31) et l'autre d'un ordre de grandeur plus faible ($AFm \rightarrow AFm/10$ Figure VII-32).

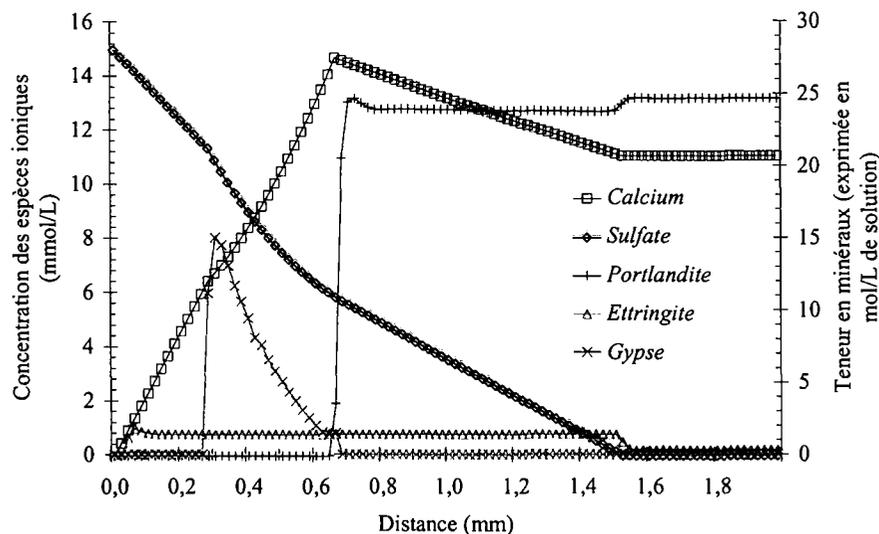


Figure VII- 31 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une quantité AFm initiale plus faible de moitié.

Plusieurs remarques ressortent de ces simulations et de l'impact de la quantité d'AFm initiale sur les résultats :

- La transformation $AFm \rightarrow AFt$ a lieu plus profondément (vers le cœur sain) lorsque l'AFm est en plus faible teneur. L'aluminium est disponible uniquement dans l'AFm. En moins grande quantité, sa dissolution est alors accélérée.
- La pente du profil de sulfate en solution est diminuée (en valeur absolue) ce qui déplace le positionnement du pied interne du pic de gypse venant se positionner à cheval sur le pied de dissolution de la portlandite,
- Le pied externe du pic de gypse (Figure IV- 8) ne varie pas selon la profondeur,
- Moins grande est la quantité d'AFm disponible dans le cœur sain plus grande est la quantité de gypse précipité (pic plus haut de 15 à 20 mol/L au lieu de 10 mol/L et plus large 0,45 mm au lieu de 0,3 mm).
- S'il y a moins d'AFm dans le cœur sain, cela signifie qu'il y a potentiellement moins d'aluminium disponible pour la formation d'AFt secondaire et donc plus de sulfate pour la précipitation de gypse.

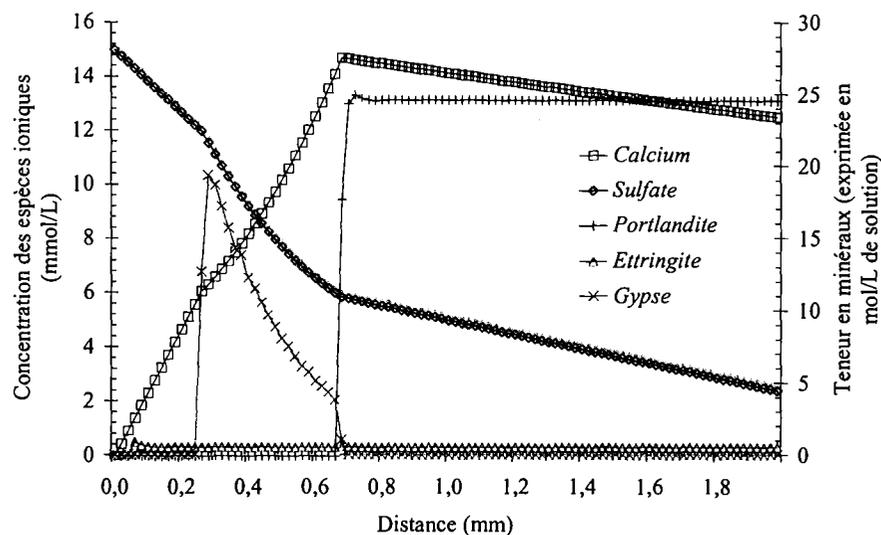


Figure VII- 32 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une quantité AFm initiale beaucoup plus faible d'un ordre de grandeur.

4. Impact des C-S-H

La prise en compte des $C-S-H$ dans la modélisation (Figure VII- 33) est discutable dans la mesure où la simple écriture des équations d'équilibre relatives à trois $C-S-H$ particuliers ne permet pas de décrire de manière correcte la décalcification de ces minéraux. Le calcul est effectué à partir des données du Tableau IV- 2 ($\text{Log}K$ des trois $C-S-H$ considérés) et du Tableau IV- 5 (la teneur du $C-S-H$ initial est 0,396 L/Lpâte et son rapport Ca/Si vaut 1,8).

Les $C-S-H$ de rapport Ca/Si de 1,1 utilisés pour cette modélisation correspondent à des $C-S-H$ décalcifiés.

Ceci étant, avec les hypothèses faites, il apparaît que la prise en compte des $C-S-H$ diminue la cinétique de dégradation : le front de dissolution de la portlandite avance moins vite. De plus le gypse est en quantité plus importante (à cause des gradients de calcium et sulfates en solution plus forts).

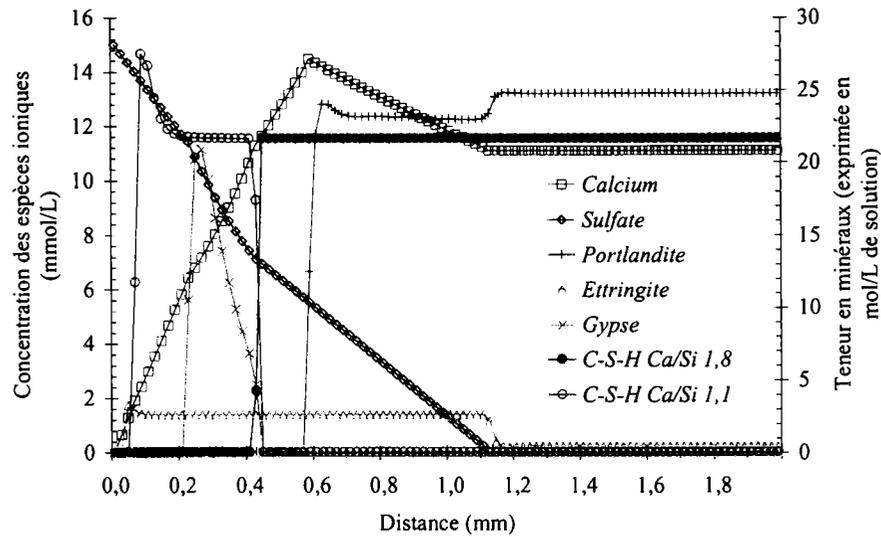


Figure VII- 33 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases minérales hors AFm, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact de la prise en compte des C-S-H.

5. Impact des conditions externes

L'étude de l'impact des conditions externes sur les résultats de la modélisation a consisté à modifier la concentration de la concentration en sulfate de la solution externe. L'augmentation d'environ de 30 % de la concentration en Na_2SO_4 (soit $[Na_2SO_4] = 19,343$ mmol/L) donne les profils de la figure ci-dessous (Figure VII- 34).

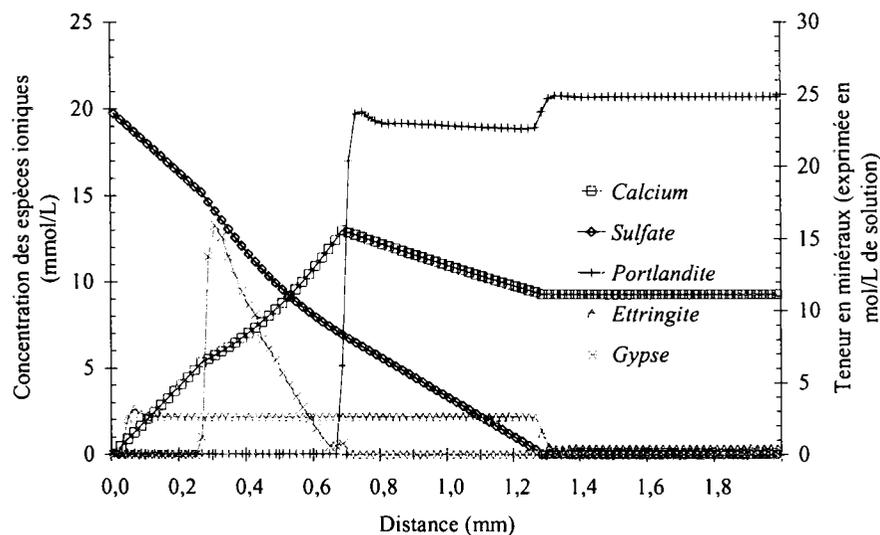


Figure VII- 34 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une concentration externe en sulfate plus forte.

Il semble que l'augmentation de la concentration de la solution d'attaque profite à la précipitation du gypse et uniquement. La quantité de gypse précipité est plus importante (pic plus large et plus haut) et celui ci se positionne au même endroit à gauche mais s'étale plus vers le pied de dissolution de la portlandite en raison d'une teneur en sulfate en solution plus élevée (soit ici un gradient plus fort).

Il n'y a pas de modification des avancées des fronts de précipitation de l'*AFt* et de dissolution de la portlandite et de l'*AFm*.

XIV. LA NOTATION DES CIMENTIERIS

La chimie des cimentiers fait intervenir des oxydes. Il est courant d'utiliser les abréviations suivantes :

<i>C</i>	pour CaO,
<i>A</i>	pour Al ₂ O ₃ ,
<i>S</i>	pour SiO ₂ ,
<i>F</i>	pour Fe ₂ O ₃ ,
<i>M</i>	pour MgO,
<i>H</i>	pour H ₂ O,
\bar{S}	pour SO ₃ ,
<i>N</i>	pour Na ₂ O.

Nous donnons les formules chimiques abrégées et les dénomination de divers constituants anhydres et hydratés :

CA	: $CaO.Al_2O_3$	Aluminate monocalcique,
C₃A	: $3CaO.Al_2O_3$	Aluminate tricalcique,
CAH₁₀	: $CaO.Al_2O_3.10H_2O$	Aluminate monocalcique hydraté,
C₂AH₈	: $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$	Aluminate dicalcique hydraté,
C₃AH₆	: $3CaO.Al_2O_3.10H_2O$	Aluminate tricalcique hydraté,
C₄AH₁₃	: $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$	Aluminate tétracalcique hydraté,
C₄AF	: $CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	Aluminoferrite tétracalcique,
C₂S	: $2CaO.SiO_2$	Silicate bicalcique (bélite),
C₃S	: $3CaO.SiO_2$	Silicate tricalcique (alite),
C-S-H	: $xCaO.SiO_2.yH_2O$	Silicates de calcium hydratés
AH₃	: $2Al(OH)_3$	Gibbsite.

Les formules chimiques sont aussi utilisées pour les constituants suivants :

C₄A₃\bar{S}	: $4CaO.3Al_2O_3.SO_3$	Sulfoaluminate de calcium,
C₆A\bar{S}₃H₃₂	: $6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$	Trisulfoaluminate de calcium hydraté (Ettringite ou AFt),
C₄A\bar{S}H₁₂	: $4CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O$	Monosulfoaluminate de calcium hydraté, (AFm),
C\bar{S}H₂	: $CaSO_4.2H_2O$	Gypse,
CH	: $Ca(OH)_2$	Hydroxyde de calcium.

XV. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE COMPOSES

COMPOSES	MASSES MOLAIRES (g/mol)	DENSITE ¹ (g/cm ³)	VOLUME MOLAIRE (cm ³ /mol)
C_2S	172,25	3,28	52,52
C_3S	228,33	3,13	72,95
C_3A	270,20	3,00	90,07
C_4AF	485,98	3,77	128,91
$C\bar{S}H_2$	172,17	2,32	74,21
CH	74,09	2,23	33,22
C_3AH_6	378,00	2,52	150,00
C_3AH_{13}	560,48	2,02	277,47
C_3AH_{19}	668,00	1,81	369,06
C_2AH_8	358,24	1,95	183,71
CAH_{10}	338,00	1,72	196,51
$Al(OH)_3$	156,00	2,40	65,00
$C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ (<i>AFt</i>)	1255,14	1,73	725,51
$C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$ (<i>AFm</i>)	622,52	1,99	312,82
$C - S - H$			84,00
$C_4A_{0,9}\bar{S}_{1,1}N_{0,5}H_{16}$ (<i>U</i>)	723,38	1,95 ²	370,96
Na_2SO_4	142,04	2,68	53,00
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	322,19	1,46	220,68
$NaOH$	40,00	2,13	18,78

¹ LEA F. M., (1970) "The chemistry of cement and concrete". Third edition.

² LI G., (1994). "Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans les bétons : comportement des enrobés de déchets radioactifs sulfatés". Thèse doctorale de l'ENPC de Paris.

Tableau VII- 18 : Tableau des caractéristiques physico-chimiques de composés rencontrés dans les ciments et pâtes de ciment.

XVI. LA FORMULE DE BOGUE

A l'aide de la formule de Bogue, il est possible de déterminer la minéralogie du clinker (ciment anhydre) préparé à partir de la composition chimique de la matière première.

Soit la notation ci-dessous pour les pourcentages massique de chacun des constituants élémentaires :

$$\left\{ \begin{array}{l} c = \% .CaO \text{ totale} \\ c_1 = \% .CaO \text{ libre} \\ c_2 = \% CO_2 \\ s = \% .SiO_2 \\ s_1 = \% SO_3 \\ a = \% .Al_2O_3 \\ f = \% .Fe_2O_3 \end{array} \right.$$

La formule de Bogue nous donne pour les différents constituants du clinker les pourcentages massiques suivants, pour les principaux constituants du clinker (formule issue de Baroghel-Bouny [16]) :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_4AF = 3,04 \times f \\ C_3A = 2,65 \times a - 1,65 \times f \\ C_3S = 4,07 \times (c - c_1) - 7,6 \times s - 1,43 \times f - 6,72 \times a \\ C_2S = 2,87 \times s - 0,75 \times C_3S \end{array} \right. \quad \text{(VII- 42)}$$

XVIII. ABREVIATIONS

ASSO	:	Attaque au Sulfate de Sodium (Na_2SO_4)
ANDRA	:	Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs
ATD	:	Analyse Thermique Différentielle
CASTEM	:	Code de calcul aux éléments finis du CEA
CEA	:	Commissariat à l'Energie Atomique
CHESS	:	CHemical Equilibrium with Species and Surface
CIG	:	Centre d'Informatique Géologique
CPA	:	Ciment Portland Artificiel
DANA	:	Dégradation Accélérée au Nitrate d'Ammonium
DEP	:	Dégradation en Eau Pure (eau déionisée)
DRX	:	Diffraction des Rayons X
EDS	:	Spectromètre X à Dispersion d'Energie
ENSMP	:	Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
LLNL	:	Lawrence Livermore National Laboratory
MEB	:	Microscopie Electronique à Balayage
HYTEC	:	Code de Géochimie transport de l'ENSMP

XIX. BIBLIOGRAPHIE (ANNEXES)

- [1] LAURIAT J.P. (1990). « *Enseignement expérimental de physique des rayons X* ». Orsay Publications Universitaires Scientifiques (Paris XI).
- [2] TAYLOR H.F.W. (1997). « *Cement Chemistry* ». Academic Press, London, 2^{ème} édition, 1997.
- [3] PÖLLMANN H. (1984). « *Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel* ». Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität-Nürnberg zur Erlangung des Doktorgrades.
- [4] WENDA R. (1984). « *Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydratationsprodukte borathaltiger Zemente* ». Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität-Nürnberg zur Erlangung des Doktorgrades.
- [5] OLLIVIER J. P. (2000). « *Diffusion des ions en milieu poreux saturé. Application à la diffusion des chlorures dans le béton* ». 1^{er} Rencontre des Doctorales de Génie Civil, Aussois.
- [6] RICHEL C. (1992). « *Etude de la migration des radioéléments dans les bétons hydrauliques. Influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts* ». Thèse de l'Université de Paris XI Orsay.
- [7] TOGNAZZI C. (1998). « *Couplage fissuration – dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation* ». Thèse de l'INSA de Toulouse
- [8] DUHART A. (1999). « *Détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée dans un matériau de confinement Déchets de faible et de moyenne activité* ». Fiche Technique DESD/SCCD/BECC N° 04.021, CEA.
- [9] LOVERA P., (1998) « *Coefficients de partage sur matrice monolithique* », Note Technique DESD/SESD/LBSE N° 98.09, CEA.
- [10] LOVERA P., Le Bescop P., (1998) « *Modélisation du comportement à long terme des liants hydrauliques en milieu saturé : Relation entre coefficient de diffusion, porosité et dégradation* », Note Technique DESD/SESD/LBSE N° 98.41, CEA.
- [11] LOVERA P., (1998) « *Relation entre coefficient de diffusion et porosité : Application à l'estimation des coefficients de diffusion de l'eau tritiée dans les matériaux dégradés* », Note Technique DESD/SESD/LBSE N° 98.42, CEA.

- [12] **BOURBIER T., COUSSY O., ZINSZNER B., (1986).** « *Acoustique des milieux poreux* ». Publications de l'IFP, Coll. Science et Technique du pétrole, N°27, Editions TECHNIP, 340 p.
- [13] **HAMON P., MORLIER P., (1969).** « *Quelques propriétés relatives aux célérités des ondes élastiques dans les solides poreux saturés* ». Revue de l'Institut Français du pétrole, Vol. XXIV, n°7-8, pp. 879-892.
- [14] **RUSTE J., (1998)** « *Introduction à la Microscopie à balayage et à la microanalyse X élémentaire : les interactions rayonnement matière* ». CACEMI.
- [15] **BETBEDER M., (1998).** « *Introduction à la Microscopie à balayage et à la microanalyse X élémentaire : les détecteurs d'électrons en microscopie électronique à balayage* ». CACEMI.
- [16] **BAROGHEL-BOUNY V., (1994).** « *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, Analyses Interprétations* ». LCPC, 468 pages.

XX. LISTES DES ILLUSTRATIONS

1. Liste des figures

Figure VII- 1 : Evolution de la masse des échantillons en contact avec des solutions salines de $MgCl_2$ et de $CaBr_2$.	287
Figure VII- 2 : Schéma du repérage des points de mesure pour l'évaluation des épaisseurs des zones grattées.	289
Figure VII- 3 : Représentation de la technique de grattage.	290
Figure VII- 4 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 5 semaines en ASSO (G1 à G11).	291
Figure VII- 5 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 10 semaines en ASSO (G1 à G10).	292
Figure VII- 6 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 12 semaines en ASSO (G1 à G12).	293
Figure VII- 7 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 20 semaines en ASSO (G1 à G8).	294
Figure VII- 8 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 20 semaines en ASSO (G8 à G16).	294
Figure VII- 9 : Diagrammes DRX réalisés sur les poudres issues du grattage de l'échantillon mis 12 semaines en DEP (G1 à G10).	295
Figure VII- 10 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	299
Figure VII- 11 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.	301
Figure VII- 12 : Schéma du positionnement optimal des échantillons et de la grille en titane sur la platine.	305
Figure VII- 13 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de diffusion.	306
Figure VII- 14 : Schéma d'une cellule de diffusion.	312
Figure VII- 15 : Schéma de l'échantillon et des flasques de diffusion.	313
Figure VII- 16 : Schémas des profils des flux et quantités cumulées relâchées en fonction du temps, exploitation typique réalisée pour un essai de diffusion.	314
Figure VII- 17 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c = 0,4 saine, pour le tritium (HTO).	319
Figure VII- 18 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c = 0,4 saine, pour le césium 137 (Cs).	319
Figure VII- 19 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c = 0,4 après 3 semaines de DEP, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).	320
Figure VII- 20 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c=0,4 après 14 semaines de DEP, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).	320
Figure VII- 21 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c=0,4 après 3 semaines d'ASSO, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).	321
Figure VII- 22 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c=0,4 après 5 semaines d'ASSO, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).	321
Figure VII- 23 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c=0,4 après 6 semaines d'ASSO, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).	322
Figure VII- 24 : Flux mesurés (M) et calculés (C) : pâte de ciment CPA-CEM I, Calcia e/c=0,4 après 10 semaines d'ASSO, pour le tritium (HTO) et pour le césium 137 (Cs).	322
Figure VII- 25 : Localisation des ondes longitudinales (P) et transversales (S) par la technique du banc sonique.	324
Figure VII- 26 : Pic endogène observé en ATD pour l'étringite et le monosulfoaluminate [2].	325
Figure VII- 27 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'un coefficient de diffusion plus faible.	340
Figure VII- 28 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'un coefficient de diffusion plus fort.	341

Figure VII- 29 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une quantité AFt initiale plus faible.	342
Figure VII- 30 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une quantité AFt initiale plus forte.	342
Figure VII- 31 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une quantité AFm initiale plus faible de moitié.	343
Figure VII- 32 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une quantité AFm initiale beaucoup plus faible d'un ordre de grandeur.	344
Figure VII- 33 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases minérales hors AFm, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact de la prise en compte des C-S-H.	345
Figure VII- 34 : Modélisation de la dégradation chimique à l'échéance 5 semaines, profils des phases secondaires, de la portlandite, du calcium et du sulfate en fonction de la profondeur, impact d'une concentration externe en sulfate plus forte.	345

2. Listes des Tableaux

Tableau VII- 1 : Profondeur (mm) des grattages à 5 semaines en ASSO (G1 à G11).	291
Tableau VII- 2 : Profondeur (mm) des grattages à 10 semaines en ASSO (G1 à G10).	292
Tableau VII- 3 : Profondeur (mm) des grattages à 12 semaines en ASSO (G1 à G12).	293
Tableau VII- 4 : Profondeur (mm) des grattages à 20 semaines en ASSO (G1 à G16).	294
Tableau VII- 5 : Profondeur (mm) des grattages à 12 semaines en DEP (G1 à G10).	295
Tableau VII- 6 : Traitement des mesures pour l'essai de diffusion.	314
Tableau VII- 7 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion (HTO) et du coefficient α (HTO) du matériau sain et à différentes échéances de dégradation pour la DEP et l'ASSO : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues de la modélisation.	316
Tableau VII- 8 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion (137Cs) et du coefficient α (137Cs) du matériau sain à différentes échéances de dégradation pour la DEP et l'ASSO : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues de la modélisation.	317
Tableau VII- 9 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion (HTO et Cs) du matériau sain et à différentes échéances de dégradation pour la DEP et l'ASSO : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues de la modélisation.	318
Tableau VII- 10 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 4 mm (DEP).	330
Tableau VII- 11 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 8 mm (DEP).	330
Tableau VII- 12 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 4 mm (ASSO).	332
Tableau VII- 13 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 8 mm (ASSO).	333
Tableau VII- 14 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 4 mm à la première échéance (~1,6 mois).	334
Tableau VII- 15 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment d'épaisseur 8mm aux échéances 43 jours (~ 1,6 mois) et 73 jours (~ 2,4 mois).	335
Tableau VII- 16 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment de $e/c = 0,4$ utilisées pour la DEP.	336
Tableau VII- 17 : Caractéristiques des plaquettes de pâte de ciment de $e/c = 0,4$ utilisées pour l'ASSO.	337
Tableau VII- 18 : Tableau des caractéristiques physico-chimiques de composés rencontrés dans les ciments et pâtes de ciment.	348

PATRIMOINE BIBLIOGRAPHIQUE

RAPPORTS, NOTES TECHNIQUES ET MEMOIRES

D. PLANEL « *Modélisation du couplage dégradation chimique – dégradation mécanique* », Rapport de stage de DEA Géomatériaux, Université de Marne-la-Vallée, LGCU, 1998.

A. SELLIER, J.M. Torrenti, D. Planel, « *Simulations numériques des effets mécaniques induits de la précipitation de phases solides lors de la dégradation des pâtes de ciment par décalcification* », Rapport Final, contrat LGCU-CEA, 1999.

D. PLANEL « *Etude de l'altération de pâtes de ciment portland par une solution de sulfate de sodium : Contexte expérimental – Analyse phénoménologique – Résultats expérimentaux* », Note technique CEA NT SESD/00.034, 2000.

D. PLANEL, P. Lovera, C. Solet, « *Caractérisation des propriétés de transport d'une pâte CPA-CEM-I e/c = 0,4 à diverses échéances de dégradation : DEP et ASSO* », Note technique CEA NT SCCME/00.082, 2000.

D. PLANEL, « *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons* », Thèse doctorale de l'Université de Marne la Vallée, mai 2002.

JOURNEES NATIONALES

D. PLANEL¹, P. Le Bescop, J. Sercombe, F. Adenot, « *Effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons : Journée des Doctorants ANDRA, 14 juin 2000* », p.123, 14/06/2000.

D. PLANEL¹ « *Effets couplés de la décalcification et de la précipitation d'espèces secondaires sur la durabilité et le comportement mécanique des bétons* », Concours jeunes chercheurs de l'AUGC, XIXèmes rencontres universitaires de génie civil, 3 et 4 mai 2001, Lille.

L. TROTIGNON, P. Montarnal, O. Bildstein, V. Lagneau, H. Peycelon, E. Piault, D. Planel, P. Soreau, « *Applications des codes couplés Castem et Hytec au transitoire chimique du champ proche* », Journée Géochimie-Transport, Ecole des Mines de Paris, 15 mai 2001, Applications opérationnelles des modèles couplés géochimie-transport.

CONFERENCES INTERNATIONALES

D. PLANEL¹, J. Sercombe, P. Le Bescop, A. Sellier, B. Capra, F. Adenot, J.-M. Torrenti « *Experimental and numerical study on the effect of sulfates on calcium leaching of cement paste* », 4th International Association for FraMCoS-4, May 28 – June 2 2001, ENS Cachan.

J. SERCOMBE, D. Planel, P. Le Bescop, A. Sellier, B. Capra, F. Adenot, J.-M. Torrenti, « *Calcium leaching of cement paste in sulfated water : relation between internal pressure kinetics and crack initiation* », Concreep-6, août 2001.

PUBLICATIONS

D. PLANEL, J. Sercombe, H. Peycelon, P. Le Bescop, F. Adenot, J.-M. Torrenti, « *Long-term performance of cement paste during a combined calcium leaching-sulfate attack. Kinetics and size effects* », Cement and Concrete Research 2001 (accepté mars 2002).

¹ Ayant fait l'objet d'un exposé oral

La problématique de l'attaque par les sulfates des matériaux à base de ciment demeure d'actualité dans le domaine du stockage des déchets radioactifs, puisque les eaux souterraines susceptibles de venir au contact du colis contiennent des teneurs en sulfates non négligeables (7-31 mmol/L). Ce mémoire contribue à l'étude des mécanismes de dégradation par les sulfates, à leur compréhension et à leur modélisation.

Les phases expérimentales entreprises dans cette étude ont eu pour objectifs de mettre en évidence les différents phénomènes physico-chimiques présents lors d'une attaque sulfatique externe, de suivre leur évolution et leur impact sur les paramètres de transport et de prévoir le comportement mécanique du matériau.

Des expériences de dégradation en eau pure et en milieu sulfaté (teneur en sulfates 15 mmol/l), sur pâte de ciment CPA (e/c 0,4), ont été menées en parallèle, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. L'analyse chimique régulière du lixiviat a mis en évidence une consommation de sulfates par la matrice proportionnelle à la racine carrée du temps.

L'utilisation de la DRX sur les poudres, issues des « grattages » de la partie dégradée du matériau, a permis d'obtenir la zonation minéralogie associée à une exposition en milieu sulfaté de la pâte de ciment. L'emploi conjointement de la MEB et de la micro-sonde EDS est venu confirmer les profils obtenus par DRX et apporter une information capitale concernant l'état de fissuration et sa localisation. De plus, un suivi visuel de l'apparition de la fissuration et de son évolution est venu compléter les observations précédentes.

A partir de ces résultats expérimentaux, une modélisation simplifiée de la dégradation chimique de la pâte de ciment, mise au contact d'un milieu sulfaté, a été proposée. Un code de géochimie, couplant la chimie en solution au transport réactif dans un milieu poreux a été utilisé. La modélisation mise en œuvre prend en compte l'évolution des propriétés de transfert du matériau (diffusivité) avec la décalcification et la précipitation d'espèces secondaires (gypse, ettringite).

Les résultats issus des calculs couplés chimie - transport ont alors été utilisés comme données d'entrée pour la modélisation du comportement mécanique des échantillons soumis à une attaque sulfatique. La loi de comportement utilisée pour notre étude est basée sur des concepts physiques comme la génération d'autocontraintes internes au béton engendrées par la précipitation de phases secondaires. Il prend en compte l'endommagement de façon anisotrope et prévoit l'apparition de la fissuration suivant des critères de rupture en traction, compression et associée à la précipitation de phases secondaires. ■

Sulfate attack of cement-based materials remains an important problem for the durability assessment of containers and disposal engineering barriers dedicated to the long-term storage of radioactive wastes since underground water which may reach these elements contains small quantities of sulfates (7-31 mmol/l). This work contributes to the study of sulfate-induced damage mechanisms, to their understanding and modelling.

The experimental phases of this study aimed at the understanding of the different physico-chemical phenomena involved during an external sulfate attack at following their evolution and their impact on the transport and mechanical properties of the material.

Leaching experiments in pure water and in a solution of sodium sulfate (with a sulfate content of 15 mmol/l) , have been performed simultaneously on OPC paste (w/c 0,4) in order to allow a comparison of test results. The frequent analysis of the leachant has shown a consumption of sulfate ions by the matrix, proportional to the square rate of time.

The use of X-Ray Diffraction on powders, obtained by « scraping » the calcium-depleted part of the samples, led a precise view of the cement paste mineralogy, during sulfate attack. The use of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS) confirmed the correctness of XRD profiles and brought important informations concerning cracking distribution and localisation. In addition, a visual monitoring of crack appearance and evolution completed the previous observations.

Based on these experimental results, a simplified model accounting for the chemical degradation of cement paste in sulfated water has been proposed. A geochemical code, coupling the chemistry in solution with the reactive transport in porous media has been used for this purpose. The model accounts for the evolution of transport properties (diffusivity) associated with the calcium-depleting of the cement matrix and the precipitation of secondary phases (gypsum, ettringite) in the porous space.

The results of the reactive transport calculations have then been used to model the mechanical behaviour of the samples subjected to a sulfate attack. The constitutive mechanical model used in this study, is based on physical concepts like the generation of internal auto-stresses in concrete, induced by the precipitation of secondary phases in the porous space. It accounts for anisotropic damage and assumes that cracking can appear depending on several thresholds associated with the behaviour of the material in tension, compression and related to internal stresses originating from secondary phases precipitation. ■

Mots - clefs / Keywords :

Durabilité • dégradation chimique • pâte de ciment • lixiviation • expansion • fissuration • gonflement empêché • sulfate • ettringite • gypse • minéralogie • zonation • DRX • MEB • micro-sonde • modélisation chimique • modélisation mécanique • couplage diffusion

Durability • chemical deterioration • cement paste • leaching • expansion • crack • swelling • sulfate • ettringite • gypsum mineralogy • zonation • XRD • SEM • EPMA • chemical modelling • mechanical modelling • coupling • diffusion



ANDRA

Agence nationale
pour la gestion des déchets radioactifs