



HAL
open science

Modification des propriétés mécaniques et de transfert aux interfaces de b&tons bas-pH, induites par l'attaque sulfatiques et la carbonatation.

Delphine Lesquerbault

► To cite this version:

Delphine Lesquerbault. Modification des propriétés mécaniques et de transfert aux interfaces de b&tons bas-pH, induites par l'attaque sulfatiques et la carbonatation.. Génie des procédés. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2021. Français. NNT : 2021PAUU3054 . tel-03691665

HAL Id: tel-03691665

<https://theses.hal.science/tel-03691665v1>

Submitted on 9 Jun 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.

THÈSE
UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
ED 211

par **Delphine LESQUERBAULT**

en vue de l'obtention du grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Génie Civil

MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES
ET DE TRANSFERT AUX INTERFACES DES
BÉTONS BAS-PH INDUITES PAR L'ATTAQUE
SULFATIQUE ET LA CARBONATATION

MEMBRES DU JURY

Xavier BOURBON	Responsable scientifique Andra	Examineur
Luc COURARD	Professeur Ordinaire Université de Liège	Président du jury
Catherine DAVY	Professeur des Universités École Centrale de Lille	Rapporteur
Christian LA BORDERIE	Professeur des Universités Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
Laurie LACARRIÈRE	Professeur des Universités Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse	Rapporteur
Céline PERLOT	Maître de Conférences, HDR Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directrice de thèse
Emmanuel ROZIÈRE	Professeur des Universités, HDR École Centrale de Nantes	Examineur



RÉSUMÉ

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet Cigéo de l'Andra, projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs. Il traite plus particulièrement de la durabilité du béton spécifiquement formulé pour la fermeture des structures : un béton à faible chaleur d'hydratation et bas-pH (FCH/bas pH). Au contact des argilites de la formation souterraine, de pH inférieur à celui du béton et riches en carbonates et sulfates, des interactions chimiques entre les deux matériaux peuvent conduire à des dégradations de ces deux matériaux en interface.

Le programme expérimental est construit de manière à étudier le comportement de cette interface et plus particulièrement de vérifier l'évolution mécanique de ce béton FCH/bas-pH soumis à une carbonatation sous eau et une attaque sulfatique couplées, en analysant les modifications des propriétés induites par ces attaques.

Des échantillons de bétons FCH/bas-pH sont immergés dans trois solutions agressives riches en carbonates (carbonatation sous eau), sulfates (attaque sulfatique externe) et carbonates et sulfates (attaque couplée), pendant des durées allant jusqu'à 12 mois. Le fait d'étudier de manière découplée la carbonatation sous eau et l'attaque sulfatique permet de comprendre le mécanisme réactionnel et les effets de chaque attaque prises séparément avant d'analyser les conséquences des phénomènes couplés. Les effets des attaques sont identifiés d'après la comparaison des caractéristiques chimiques et physiques obtenues pour les éprouvettes immergées avec celles du béton de référence. Les caractéristiques obtenues à différentes échéances permettent d'évaluer l'influence des attaques dans le temps.

Pour préciser la modification de la matrice cimentaire, des analyses minéralogiques (DRX) sont effectuées ainsi que la caractérisation de la microstructure à différentes échelles de porosité (adsorption de gaz, porosité accessible à l'eau). L'influence des attaques sur les propriétés de transfert est étudiée au travers de mesures d'imbibition et d'absorption capillaire, de perméabilité au gaz et de diffusion des ions chlorure. En terme de propriétés mécaniques, sont évaluées la résistance en compression et flexion et l'énergie de fissuration. Pour finir, les modifications des rugosités surfaciques et le comportement en cisaillement direct sont mesurés et sont quantifiés. Les résultats obtenus expérimentalement serviront de données d'entrée au modèle de diffusion réalisé sous Cast3M.

La figure i représente schématiquement le programme de recherche appliqué :

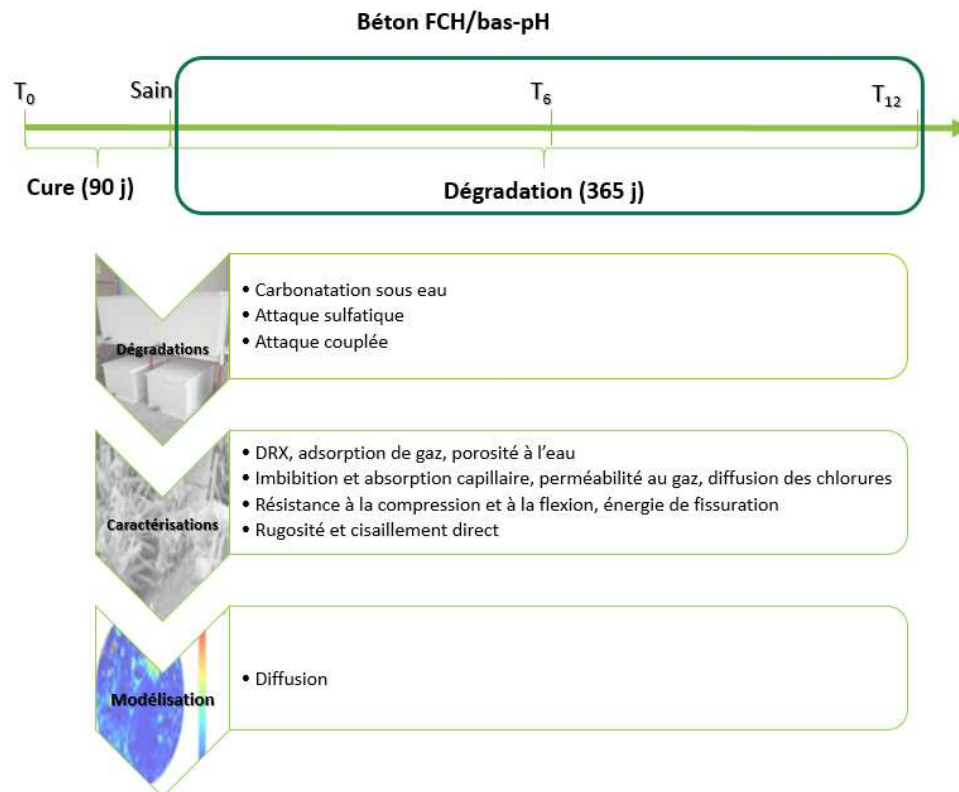


Figure i : Représentation schématique du programme de recherche.

Les résultats ont montré que de la calcite précipite lorsqu'il y a des carbonates en solution, mais aucun sulfoaluminat de calcium n'est visible par DRX même après 6 mois d'attaque sulfatique externe. Les bétons FCH/bas pH semblent donc résistants à l'attaque sulfatique. Ces bétons montrent une porosité accessible à l'eau et des surfaces spécifiques BET qui tend à augmenter pour la carbonatation, mais qui diminuent en présence de sulfates (attaque sulfatique externe et attaque couplée). Les propriétés de transfert ne présentent pas d'évolution significative. La résistance en compression a tendance à augmenter avec la carbonatation mais à diminuer pour les attaques sulfatique et couplée. La résistance à la flexion diminue avec la carbonatation mais augmente avec les attaques sulfatique et couplées. L'énergie de fissuration augmente après 6 mois d'attaque (attaques par carbonatation, sulfatique et couplée). La rugosité des échantillons ne semble pas être influencée par les attaques chimiques. Cependant, la résistance au cisaillement augmente à la suite des attaques simples, mais ne semble pas évoluer à la suite de l'attaque couplée. Le modèle de diffusion permet de modéliser la profondeur de carbonatation dans le temps.

Mots-clés : Béton bas-pH, carbonatation sous eau, attaque sulfatique externe, attaque couplée, microstructure, propriétés de transfert, diffusion de chlorures, perméabilité au gaz, résistance en compression, flexion trois points, énergie de fissuration, cisaillement direct, rugosité, modélisation.

ABSTRACT

This thesis work is part of the Cigéo project lead by Andra, the French project for a deep radioactive wastes disposal centre. It deals more particularly with the durability of concrete specifically formulated for the closure of structures: a concrete with low hydration heat and low pH (LHH/low-pH). In contact with the argillites of the underground formation, which present a lower pH than the concrete's one, and are rich in carbonates and sulphates, chemical interactions between the two materials can lead to degradation of these two materials at their interface.

The experimental program is designed to study the behaviour of this interface and more particularly to verify the mechanical evolution of the LHH/low-pH concrete subjected to coupled underwater carbonation and sulphate attack, by analysing the changes in properties induced by these attacks.

Samples of LHH/low-pH concrete are immersed in three aggressive solutions: 1/ rich in carbonates (underwater carbonation), 2/ sulphates (external sulphate attack) and 3/ carbonates and sulphates (coupled attack), for several periods up to 12 months. The decoupled study of underwater carbonation and sulphate attack allows us to understand the reaction mechanism and the effects of each attack taken separately before studying the consequences of the coupled phenomena. The effects of the attacks are identified by comparing the chemical and physical characteristics obtained for the immersed specimens with those of the reference concrete kept in water. The characteristics obtained for different period of immersion make it possible to evaluate the influence of the attacks over time.

To specify the modifications of the cement matrix, mineralogical analyses (XRD) are carried out as well as the characterisation of the microstructure at different porosity scales (nitrogen adsorption, porosity accessible to water). The influence of the attacks on the transfer properties is studied through measurements of imbibition and capillary absorption, gas permeability and chloride ion diffusion. In terms of mechanical properties, compressive and flexural strengths and cracking energy are evaluated. Finally, changes in surface roughness and direct shear behaviour are measured and quantified. The results obtained experimentally will be used as input data for the diffusion carried out under Cast3M software.

Figure ii is a schematic representation of the applied research programme:

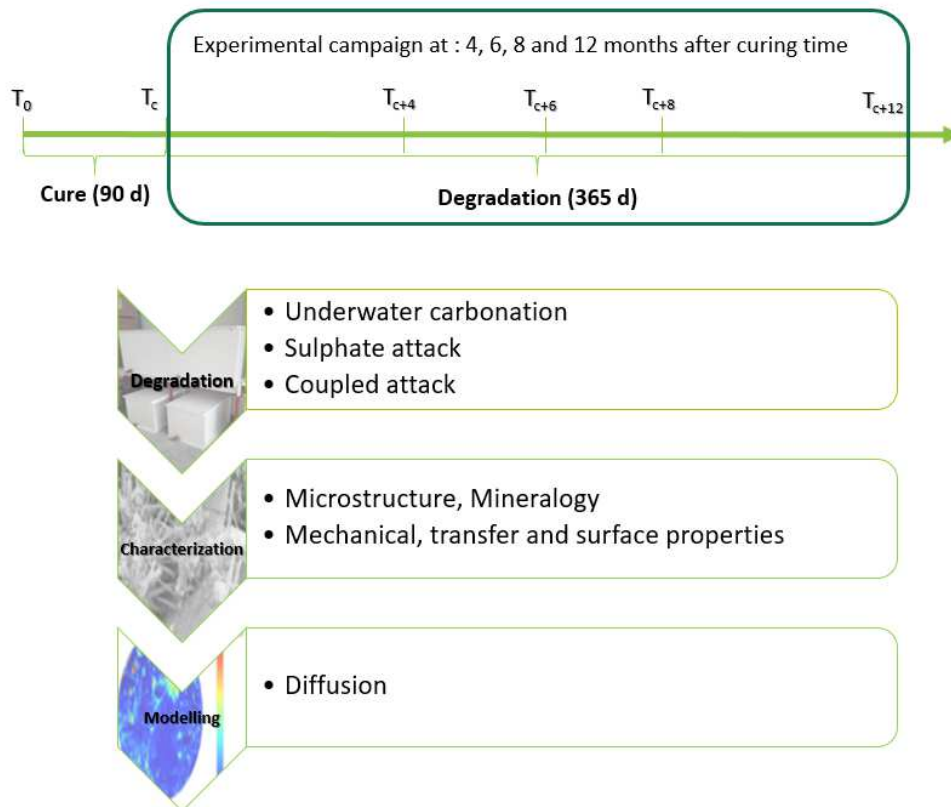


Figure ii : Schematic representation of the applied research programme.

The results showed that calcite precipitates in presence of carbonates in solution, but no calcium sulfoaluminate could be identified by XRD even for an attack period of 6 months. LHH/low pH concretes therefore appear to be resistant to sulphate attack. These concretes show porosity accessible to water and BET surfaces that tend to increase with carbonation, but which decrease in the presence of sulphates (external sulphate attack and coupled attack). The transfer properties do not show any significant evolution. Compressive strength tends to increase with carbonation but decreases for sulphate and coupled attacks. Flexural strength decreases with carbonation but increases with sulphate and coupled attacks. Cracking energy increases after 6 months of attack (carbonation, sulphate and coupled attacks). The roughness of the samples does not seem to be influenced by chemical attacks. However, the shear strength increases following single attack but does not seem to change following coupled attack.

The diffusion model allows to model the depth of degradation over time.

Keywords: LHH/Low-pH concrete, underwater carbonation, external sulphate attack, coupled attack, microstructure, transfer properties, chloride diffusion, gas permeability, compressive strength, three-point bending, cracking energy, direct shear, roughness, modelling.

REMERCIEMENTS

Merci.

Ces 5 petites lettres résument tout et pourtant ce n'est pas assez et rien est aussi simple. Étant maladroite avec les mots, je vais faire de mon mieux pour exprimer ma gratitude.

Tout d'abord, je remercie l'Andra de m'avoir permis de réaliser cette thèse dont le sujet me tenait à cœur.

Je remercie bien entendu l'ensemble des membres du jury :

Merci à Luc Courard d'avoir présidé ma soutenance et pour ses remarques pertinentes.

Merci à Catherine Davy et Laurie Lacarrière d'avoir accepté le rôle fastidieux de rapportrices. Vos commentaires m'ont permis d'avoir une autre vision sur mon travail et je vous en suis reconnaissante.

Merci à Emmanuel Rozière d'avoir accepté d'être examinateur pour ma soutenance et pour ses remarques et ses commentaires sur mon manuscrit.

Merci à Xavier Bourbon pour son suivi durant ces trois années. Ce fût une joie de travailler avec toi. Malgré ton emploi du temps très chargé, tu trouvais toujours un moment pour discuter de mes travaux. Tes remarques toujours instructives aux cours de nos différentes réunions, appels ou visio m'ont permis d'avancer à la fois personnellement et scientifiquement.

Merci à Christian La Borderie d'avoir co-dirigé ma thèse. Tu trouvais toi aussi du temps pour discuter de la modélisation avec moi. Tu m'as beaucoup aidé sur Cast3M et je serai resté bloqué sans ton aide.

Enfin, merci à Céline Perlot d'avoir co-dirigé ma thèse, de tes nombreux conseils sur la rédaction et sur ta présence. Je n'aurai probablement pas fourni ce travail sans ton conseil de prendre des risques et je t'en remercie.

Une partie de cette thèse c'est déroulé au sein de l'Université de Sherbrooke dans l'équipe de la mécanique des roches et auscultation, sous l'encadrement de Patrice Rivard. Je le remercie pour ses conseils, sa bonne humeur et sa présence en visio à ma soutenance. Travailler avec toi a été un réel plaisir que je n'hésiterais pas à refaire.

Un très très très grand merci à Olivier qui sans sa présence, son aide, sa bonne humeur et ses conseils, bon nombre de doctorants n'aurait pu réaliser leurs essais, moi y compris. Tu m'as permis d'être autonome dans mes essais, de les comprendre et de les interpréter pour certains (PS : je crois que je te dois encore des repas et des pains au chocolat !)

Un grand merci à l'équipe de doctorant du laboratoire béton, Fariza, Youssef, Rafik, Ana et Bruno, à la TeamWave, Sophie, Lucie, Florian, Pierre-Antoine, Manuel et Iñaki et au paparazzi Thomas toujours présents pour l'entraide, aux moments de complicité, aux barbecues, restos,

soirées, randos qu'on a fait ensemble quand c'était encore possible. Ces moments resteront toujours présents dans ma mémoire. J'ose espérer pouvoir vous croiser un de ces jours sur nos chemins respectifs.

Un merci bien particulier à Amaia. Nous avons commencé notre thèse le même jour, nous partageons le même bureau et avons souvent travaillé au labo ensemble. Tu m'as aidé et écouté quand je n'allais pas particulièrement bien alors que tu devais toi aussi te battre. Tu es la femme la plus forte que je connaisse et je suis vraiment heureuse d'avoir partagé mes années de thèse avec toi, je n'aurais pas eu mieux. J'espère que tout ira pour le mieux de ton côté. Je ne louperai pour rien au monde ta soutenance et te souhaite bonne chance jusque-là !

Je ne vais pas oublier de remercier Lucas et Amaia qui m'ont beaucoup aidé durant leur stage. Ce fût un réel plaisir de travailler et de parler avec eux de par leur sérieux, leur réactivité et leur implication dans leur travail et bien sûr, leur bonne humeur.

Un merci à l'ensemble des personnes travaillant au SIAME, au LFCR et à l'ISA BTP, qui m'ont permis de travailler dans ces conditions.

Enfin, je remercie ma famille sans qui je ne serais jamais allée aussi loin, qui m'a appris à être autonome, à me débrouiller, à ne pas se laisser faire mais sans oublier l'entraide et la générosité.

Un spécial thx à ~~la fibre~~ Nathan qui m'a supporté est resté durant la rédaction, c'était pas simple, j'en suis consciente, encore merci !

TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures.....	19
Liste des tableaux	24
Glossaire et notations.....	27
Sigles et acronymes	30
Introduction générale et contexte d'étude.....	32
Chapitre I : État de l'art	39
1. Hydratation du clinker et réactivité des additions.....	40
1.1. L'hydratation du clinker.....	40
1.1.1. Principales Phases.....	40
1.1.2. Produits d'hydratation du clinker.....	42
1.2. Matériaux pouzzolaniques	44
1.3. Le laitier, liant hydraulique.....	45
2. Les bétons à faible chaleur d'hydratation et FCH/bas-pH	46
2.1. Diminution de la chaleur d'hydratation et du pH.....	47
2.2. Études internationales précédentes.....	47
2.2.1. Béton canadien.....	47
2.2.2. Bétons japonais.....	47
2.2.3. Bétons suédois.....	48
2.2.4. Comparaison des bétons des études internationales.....	48
2.3. Travaux antérieurs sur les bétons FCH/bas-pH en France.....	50
2.3.1. Premières formulations de béton FCH/bas-pH.....	50
2.3.2. Optimisation	52
2.3.3. Formulation finale.....	54
3. Sollicitation chimique par carbonatation sous eau.....	55
3.1. Mécanisme réactionnel de la carbonatation.....	57
3.2. Paramètres influençant la carbonatation.....	58
3.3. Effets de la carbonatation sur les propriétés des matériaux cimentaires	59
3.3.1. Minéralogie.....	59
3.3.2. Microstructure.....	60
3.3.3. Propriétés de transfert	61
3.3.4. Propriétés mécaniques.....	61
4. Attaque sulfatique externe.....	63
4.1. Mécanisme réactionnel de l'attaque sulfatique	64
4.2. Paramètres influençant l'attaque sulfatique	66

4.3.	Effets sur les propriétés des matériaux cimentaires	67
4.3.1.	Microstructure.....	67
4.3.2.	Propriétés de transfert	68
4.3.3.	Propriétés mécaniques.....	69
5.	Attaques des bétons par l'eau du Callovo-Oxfordien (COx).....	70
6.	Modèle de diffusion existants	72
	Conclusions	81
Chapitre II : Matériaux, protocole expérimental et méthodes de caractérisation		85
1.	Formulation et fabrication du béton FCH/bas-pH.....	86
1.1.	Constituants du béton d'étude	86
1.1.1.	Ciment	86
1.1.2.	Fumée de silice.....	87
1.1.3.	Laitier de haut fourneau	88
1.1.4.	Superplastifiant	88
1.1.5.	Sable et gravillons	89
1.2.	Fabrication du béton FCH/bas-pH	90
1.2.1.	Formulation du béton	91
1.2.2.	Cobroyage	91
1.2.3.	Fabrication des éprouvettes	92
1.2.4.	Méthode de vibration.....	93
1.2.5.	Cure	93
2.	Programme expérimental.....	94
3.	Protocoles des attaques chimiques	96
3.1.	Détermination des solutions d'attaque	97
3.2.	pH des solutions d'attaque	98
3.3.	Fréquence de renouvellement	99
3.4.	Rapport SV	100
3.5.	Température.....	100
3.6.	Échéances de caractérisation	101
4.	Caractérisation à l'état frais	101
4.1.	Affaissement	102
4.2.	Air occlus.....	103
5.	Caractérisation minéralogique par DRX.....	104
6.	Caractérisation microstructurale.....	105
6.1.	Adsorption de gaz.....	106
6.2.	Porosité accessible à l'eau.....	108
6.3.	Microtomographie par rayons X.....	110
7.	Caractérisation des propriétés de transfert	112

7.1.	Imbibition et absorption capillaire	112
7.2.	Essais de perméabilité au gaz	115
7.3.	Essais de diffusion des chlorures.....	118
8.	Caractérisation des propriétés mécaniques.....	119
8.1.	Mesure du module d'Young.....	119
8.2.	Résistance à la compression.....	121
8.3.	Résistance à la flexion et énergie de fissuration.....	122
9.	Rugosité et tenue au cisaillement	124
9.1.	Éprouvettes	124
9.2.	Détermination de la rugosité	126
9.3.	Essais de cisaillement direct	129
	Conclusions	133
Chapitre III : Effets des attaques sur la minéralogie et la microstructure ..		135
1.	Étude de composante cristallisée par DRX.....	137
2.	Étude de la microstructure	143
2.1.	Adsorption de gaz.....	144
2.2.	Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente.....	147
2.3.	Microtomographie aux rayons-X	150
	Conclusions	153
Chapitre IV : Effets des attaques sur les propriétés de transfert		157
1.	Imbibition et absorption capillaire.....	159
1.1.	Imbibition capillaire	159
1.2.	Absorption capillaire	163
2.	Perméabilité au gaz	165
3.	Diffusion des chlorures.....	170
	Conclusions	173
Chapitre V : Effets des attaques sur les propriétés mécaniques.....		177
1.	Module d'Young	178
2.	Résistance à la compression	179
3.	Résistance à la flexion.....	184
4.	Énergie de fissuration.....	188
	Conclusions	191

Chapitre VI : Comportements aux interfaces	193
1. Évolution de la rugosité.....	195
1.1. Effets des attaques chimiques sur les surfaces rugueuses.....	196
1.2. Modifications de la rugosité par les essais de cisaillement direct.....	197
1.1.1. Amplitude de rugosité.....	197
1.1.2. Paramètre de rugosité.....	201
2. Effets des attaques sur la résistance au cisaillement direct.....	205
Conclusions	211
Chapitre VII : Modélisation numérique	213
1. Modèle de diffusion sur surface lisse et matériau homogène	214
1.1. Génération du maillage.....	214
1.2. Lois et équations gouvernant la diffusion.....	215
1.2.1. Réactions chimiques induites par la carbonatation.....	216
1.2.2. Équations principales décrivant la diffusion.....	216
1.3. Paramètres d'entrée du modèle	219
1.4. Conditions aux limites.....	220
1.5. Étude de l'influence de la discrétisation spatiale et temporelle.....	220
1.5.1. Influence de la discrétisation spatiale.....	221
1.5.2. Influence de la discrétisation temporelle	223
1.6. Résultats et validation du modèle	225
2. Étude de l'influence de la rugosité.....	227
2.1. Génération de surfaces rugueuses	228
2.2. Influence de la rugosité sur la diffusion	229
3. Intégration des granulats : modèle mésoscopique.....	231
3.1. Génération des granulats dans le maillage.....	232
3.2. Influence de la présence de granulats sur la diffusion.....	233
4. Simulation du comportement à long terme.....	235
Conclusions	237
Conclusions générales et perspectives	241
Bibliographie	247
Annexes	257
Annexe 1 : Fiches techniques des constituants du béton FCH/bas-pH.....	259
Annexe 2 : Relevés de mesures des essais d'imbibition et d'absorption capillaires.....	269

LISTE DES FIGURES

Figure i : Représentation schématique du programme de recherche.	6
Figure ii : Schematic representation of the applied research programme.	10
Figure iii : Représentation des additions dans la formulation de matériau cimentaire.	27
Figure iv : Représentation des ajouts dans la formulation d'un ciment composé.	27
Figure v : Modélisation 3D du centre de stockage du projet Cigéo.	32
Figure vi : Coupe longitudinale schématique d'un scellement de galerie.	33
Figure vii : Fiche technique du CEM I.	260
Figure viii : Fiche technique de la fumée de silice.	262
Figure ix : Fiche technique du laitier de haut fourneau.	263
Figure x : Fiche technique du superplastifiant.	264
Figure xi : Fiche technique du sable (0/4).	265
Figure xii : Fiche technique du gravillon (4/12,5).	266

Chapitre I :

Figure I - 1 : Chaleur dégagée lors de la prise du ciment Portland en fonction du temps d'après (Bresson 2006).	41
Figure I - 2 : Influence du ratio C/S des C-S-H sur le pH de la solution interstitielle (Chen et al. 2004).	43
Figure I - 3 : Évolution du pH en fonction du taux de remplacement de pouzzolanes dans les liants (Cau Dit Coumes et al. 2006).	50
Figure I - 4 : Évolution du pH en fonction du temps pour différents mélanges de liants (Cau Dit Coumes et al. 2006).	51
Figure I - 5 Cristallinité des trois forme de carbonates de calcium (Maleki Dizaj et al. 2015).	56
Figure I - 6 : Diagramme de prédominance des carbonates.	56
Figure I - 7 : Effet de la carbonatation atmosphérique sur du béton armé.	57
Figure I - 8 : Structure cristalline de l'ettringite reprise de (Cody et al. 2004) et du gypse reprise de (Jaffel 2007).	64
Figure I - 9 : Changement des phases en fonction de la profondeur de pénétration de sulfates externes pour des échnatillons mis 56 jours dans une solution à $3,10 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ de sulfate de sodium d'après (Schmidt et al. 2009).	65
Figure I - 10 : Stabilité des sulfoaluminates en fonction de la température à 25 °C (à gauche) et à 85 °C (à droite) d'après (Damidot and Glasser 1992 et 1993).	66
Figure I - 11 : Diagramme de prédominance des espèces sulfatés en fonction du pH.	67
Figure I - 12 : Evolution de la porosité en fonction de la profondeur des échantillons FCH/bas-pH (Dauzères et al. 2014).	71

Chapitre II :

Figure II - 1 : Principe schématique du superplastifiant défloculant.....	88
Figure II - 2 : Comparaison de l'hydratation sans et avec superplastifiant.....	89
Figure II - 3 : Courbes granulométrique du sable (en haut) et du gravillon (en bas).	90
Figure II - 4 : Broyeur et ses barres d'après (<i>Leung Pah Hang 2015</i>).	92
Figure II - 5 : Gâchage de la formulation de béton FCH/bas-pH.....	93
Figure II - 6 : Échantillons mis sous eau pour 90 jours de cure.	94
Figure II - 7 : Échantillon avec résine permettant une attaque radiale.....	95
Figure II - 8 : Programme expérimental : attaque chimique dans le temps avec caractérisation des propriétés à plusieurs échéances et insertion des données dans des modèles numériques....	96
Figure II - 9 : Diffractogramme des pâtes de ciment T_L soumis à la carbonatation à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ pendant 2 mois.....	98
Figure II - 10 : Système de pompe régulatrice de pH.....	99
Figure II - 11 : Mesure de l'affaissement (<i>NF EN 12350-2 2012</i>).	102
Figure II - 12 : Schéma explicatif d'un diffractomètre à rayons-X.....	104
Figure II - 13 : Tailles et types de pores, d'après (<i>Stephant 2015</i>).	105
Figure II - 14 : Schéma d'un appareil de manométrie d'adsorption (<i>Rouquerol et al. 2017</i>). ...	106
Figure II - 15 : Visuel des différents types d'isothermes d'adsorption existant (<i>Rouquerol 2003</i>).	107
Figure II - 16 : Exemple de multi-détecteur (<i>Cazaux and Despujols 1992</i>).....	110
Figure II - 17 : Exemple de reconstruction d'image (<i>Cazaux and Despujols 1992</i>).	111
Figure II - 18 : Pression capillaire dans un tube de rayon r (<i>Roux 2008</i>).	113
Figure II - 19 : Table d'expérimentation lors d'un essai d'imbibition capillaire.....	115
Figure II - 20 : Exemple de droite obtenue pour la perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression d'après <i>Khaddour (2014)</i>	117
Figure II - 21 : Schéma de principe de la cellule de migration du LMDC test.....	118
Figure II - 22 : Courbe contrainte-déformation lors d'un essai de compression.....	120
Figure II - 23 : déformation d'un échantillon sous contrainte de compression.	120
Figure II - 24 : Surface de reprise d'effort lors d'un essais de compression.	121
Figure II - 25 : Représentation schématique d'un échantillon soumis à la flexion trois points.	122
Figure II - 26 : Fissuration d'une surface par ouverture d'après (<i>Grange and Prensier 2007</i>).123	123
Figure II - 27 : Courbe obtenue lors d'un essai de flexion 3 point jusqu'à rupture de l'échantillon. W_0 est l'aire sous la courbe.	123
Figure II - 28 : Schéma explicatif de la mesure du déplacement de la flèche et de l'ouverture de fissure.	124
Figure II - 29 : Méthode de résinage des épontes pour la caractérisation surfacique.....	125
Figure II - 30 : Récapitulatifs des étapes pour les essais de caractérisation de la surface.	125
Figure II - 31 : Numérisation d'une surface rugueuse.....	126
Figure II - 32 : Profils types de rugosité selon (<i>Barton 1976</i>).....	127
Figure II - 33 : Exemple de fractale : île de Von Koch de (<i>Pellet 2013</i>).	127

Figure II - 34 : Formulation discrète des paramètres Z2, Z3, Z4 et RL d'après (Gentier 1986).	128
Figure II - 35 : Profilomètre laser Kréon Zéphir 25 (Nouailletas 2013).....	129
Figure II - 36 : Différence entre les contraintes normales et tangentielles.....	130
Figure II - 37 : Schéma d'un essais de cisaillement direct.....	130
Figure II - 38 : Schéma représentatif de la presse MTS (Rousseau 2010).....	131
Figure II - 39 : Courbes de contrainte et de dilatance (Nouailletas 2013).....	132

Chapitre III :

Figure III - 1 : Prélèvement des échantillons pour l'analyse de la minéralogie et de la microstructure.....	136
Figure III - 2 : Diffractogramme du béton FCH/bas-pH à l'état sain (sain). Avec C = calcite, E = ettringite.	138
Figure III - 3 : Diffractogramme des échantillons soumis à la carbonatation à différentes échéances C6 (en haut) et C12 (en bas). Avec C = calcite, Q = quartz et D = dolomite.....	139
Figure III - 4 : Diffractogramme des échantillons soumis à l'attaque sulfatique et à différentes échéances S3 (en haut) et S6 (en bas). Avec C = calcite, Q = quartz et D = dolomite.....	140
Figure III - 5 : Diffractogrammes des échantillons soumis à l'attaque couplée à différentes échéances CS3 (en haut) et CS6 (en bas).	142
Figure III - 6 : Adsorption de gaz des échantillons sain et soumis aux attaques simples.....	145
Figure III - 7 : Surfaces spécifiques BET des échantillons sain et soumis aux attaques simples.	146
Figure III - 8 : Porosité accessible à l'eau ε (%) pour les échantillons sain et attaqués.....	148
Figure III - 9 : Masse volumique ρ (kg.m ⁻³) pour les échantillons sain et attaqués.....	149
Figure III - 10 : Scans (1764x1861 px) de microtomographie aux rayon-X pour un échantillon à l'état sain (à gauche), à l'état C6 (à droite).	151
Figure III - 11 : Mise en forme des scans par le logiciel ImageJ.....	151

Chapitre IV :

Figure IV - 1 : Présentation des échantillons attaqués pour la caractérisation des propriétés de transfert.	158
Figure IV - 2 : Photographies prises au même instant de la frange capillaire atteignant la face supérieure pour l'échantillon S3 (à gauche) et début d'apparition de frange capillaire pour l'échantillon S6 (à droite).....	160
Figure IV - 3 : Prise de masse relative des échantillons sain et attaqués sous imbibition capillaire.	161
Figure IV - 4 : Évolution du coefficient d'absorption des échantillons sain et attaqués en fonction de la racine carré du temps.	164
Figure IV - 5 : Courbes de perméabilité moyenne des échantillons sains et attaqués.....	166
Figure IV - 6 : Perméabilité intrinsèque des bétons FCH/bas-pH sains et attaqués.....	168

Figure IV - 7 : Comparaison du coefficient de diffusion apparent des échantillons sain et attaqués.
.....171

Chapitre V :

Figure V - 1 : Schémas représentant les échantillons attaqués soumis à la compression.....177
Figure V - 2 : Résistance à la compression des bétons FCH/bas-pH des échantillons sain et attaqués.....180
Figure V - 3 : Profondeur de attaque d'un échantillon après 6 mois de carbonatation.....181
Figure V - 4 : Comparaison de deux surfaces différentes pour une même contrainte appliquée.
.....182
Figure V - 5 : Résistance à la compression recalculées en fonction des surfaces saines pour les échantillons attaqués.....182
Figure V - 6 : Courbes force-déplacement des échantillons sain et carbonatés soumis en flexion trois points.185
Figure V - 7 : Courbes force-déplacement des échantillons sain et exposés à la carbonatation et attaque sulfatique pendant 6 mois, soumis en flexion trois points.186
Figure V - 8 : Courbes force-déplacement des échantillons sain et exposés à 6 mois d'attaque couplée, soumis en flexion trois points.186
Figure V - 9 : Résistances à la flexion des échantillons sain et attaqués.....187

Chapitre VI :

Figure VI - 1 : Déroulé de la campagne expérimentale du comportement aux interfaces.194
Figure VI - 2 : Représentation schématique d'une éprouvette d'essai de cisaillement direct. ..196
Figure VI - 3 : Représentation schématique du calcul des différences de hauteur entre les surfaces rugueuses des deux épontes d'un échantillon.196
Figure VI - 4 : Modélisation de la surface rugueuse des épontes inférieure I et supérieure S de l'échantillon sain avant (1, en haut) et après (2, en bas) cisaillement.198
Figure VI - 5 : Modélisation de la surface rugueuse des épontes inférieure I et supérieure S de l'échantillon soumis à la carbonatation avant (1, en haut) et après (2, en bas) cisaillement direct.
.....199
Figure VI - 6 : Modélisation de la surface rugueuse des épontes inférieure I et supérieure S de l'échantillon soumis à l'attaque sulfatique avant (1, en haut) et après (2, en bas) cisaillement direct.....199
Figure VI - 7 : Modélisation de la surface rugueuse des épontes inférieure I et supérieure S de l'échantillon soumis à l'attaque couplée avant (1, en haut) et après (2, en bas) cisaillement direct.
.....200
Figure VI - 8 : Représentation schématique des profils rugueux selon les directions x et y, pour un déplacement selon x de l'éponte supérieure lors de l'essai de cisaillement direct.202
Figure VI - 9 : Évolutions de Z2 des épontes inférieures saines et attaquées selon les directions x et y.....202

Figure VI - 11 : Évolutions de Z2 rugosité des épontes supérieures saine et attaquées selon les directions et y.	203
Figure VI - 12 : Courbes de cisaillement (à gauche) et de dilatance (à droite) pour trois contraintes normales : 0,5 MPa (en haut), 1 MPa (au milieu), 2 MPa (en bas).....	207
Figure VI - 13 : Contraintes résiduelles lors des essais de cisaillement direct en fonction de la contrainte normale, pour les échantillons sain et attaqués.....	209

Chapitre VII :

Figure VII - 1 : Exemple de maillage pour le modèle de diffusion à partir d'une surface lisse.	215
Figure VII - 2 : Évolution de la porosité en fonction de l'avancement de la carbonatation.	219
Figure VII - 3 : Représentation des conditions aux limites sur le maillage du modèle de diffusion avec une surface lisse.....	220
Figure VII - 4 : Différence entre les solutions calculées par éléments finis et la solution analytique pour chaque maille étudiée et à différents temps de calcul.	222
Figure VII - 5 : Différence entre les solutions calculées par éléments finis et la solution analytique pour discrétisation temporelle et à différents temps de calcul.....	224
Figure VII - 6 : Comparaison des résultats obtenus en littérature par Papadakis <i>et al.</i> (expérimental et modélisé) et ceux obtenus par Cast3M.	226
Figure VII - 7 : Profondeur de pénétration de CO ₂ au bout d'un an de carbonatation dans un matériau homogène.	226
Figure VII - 8 : Profondeur de pénétration en fonction du temps.....	227
Figure VII - 9 : Distribution statistiques des angles (en haut) et des longueurs de segments (en bas) d'après les profils scannés de surfaces (<i>Boussa et al. 2001</i>).	228
Figure VII - 10 : Création de deux surfaces rugueuses aléatoires avec le modèle utilisé.	228
Figure VII - 11 : Concentration de CO ₂ au sein de l'échantillon pour la surface rugueuse 1 et la surface rugueuse 2.	229
Figure VII - 12 : Profondeur du front de pénétration de CO ₂ dans l'échantillon avec la fissure 1 au cours du temps.....	230
Figure VII - 13 : Taux de planéité en fonction de la profondeur depuis les surfaces rugueuse.	230
Figure VII - 14 : Génération du maillage d'un échantillon de béton avec granulats de différentes tailles par un modèle mésoscopique.....	232
Figure VII - 15 : Modélisation de la concentration de CO ₂ en fonction de la profondeur du béton après 1 an de carbonatation sous eau.....	233
Figure VII - 16 : Avancée du front de diffusion en fonction du temps jusqu'à un an d'attaque pour un matériau homogène (gris) et avec granulats (noir).....	234
Figure VII - 17 : Rapport des résultats avec granulats/résultats homogène.	234
Figure VII - 18 : Modélisation de la concentration de CO ₂ pour un béton soumis à de la carbonatation durant 300 ans	235
Figure VII - 19 : Profondeur de diffusion de CO ₂ en fonction du temps pour une carbonatation de 300 ans.	236

LISTE DES TABLEAUX

Tableau i : Valeur de k selon la norme <i>NF EN 206 (2014)</i>	28
Tableau ii : Notation cimentaire	29
Tableau iii : Spécifications attendues pour les bétons FCH/bas-pH.	34
Tableau iv : Relevé de mesure pour les essais d’imbibition capillaires.....	269
Tableau v : Relevé de mesure pour les essais d’absorption capillaires.	269

Chapitre I :

Tableau I - 1 : Comparaison des formulations des béton bas-pH du Japon, Canada et Suède (<i>Codina 2007</i>).	48
Tableau I - 2 : Composition des bétons étudiés par <i>Codina (2007)</i>	52
Tableau I - 3 : Composition chimique des ciments utilisés par Garcia et Codina.	53
Tableau I - 4 : Formulations pour 1 m ³ optimisées des bétons FCH/bas-pH de (<i>Garcia and Verdier 2009</i>).	54
Tableau I - 5 : Formulations de bétons FCH/bas-pH pour 1 m ³ par (<i>Leung Pah Hang 2015</i>). ..	55
Tableau I - 6 Volumes molaires des composés du béton.	63

Chapitre II :

Tableau II - 1 : Constituants principaux et secondaires du CEM I.	87
Tableau II - 2 : Propriétés physiques et mécaniques du CEM I.	87
Tableau II - 3 : Propriétés chimiques du CEM I.	87
Tableau II - 4 : Caractéristiques de la fumée de silice Condensil.	87
Tableau II - 5 : Composition chimique (%) du laitier de haut fourneau.	88
Tableau II - 6 : Caractéristiques physique pour un mortier à 50% Laitier et 50% Ciment de référence.	88
Tableau II - 7 : Autres caractéristiques du laitier de haut fourneau.	88
Tableau II - 8 : Formulation T _L du béton FCH/bas-pH au laitier (<i>Leung Pah Hang 2015</i>).	91
Tableau II - 9 : Formulation de la pâte de ciment T _L	97
Tableau II - 10 : Récapitulatif des paramètres choisis pour réaliser les attaques chimiques. ...	101
Tableau II - 11 : Différentes classes de consistance du béton selon la norme <i>NF EN 12350 (2012)</i>	102
Tableau II - 12 : Affaissements des gâchage réalisés dans le cadre de cette thèse comparés à la valeur moyenne de Thierry Leung (<i>2015</i>).	103
Tableau II - 13 : Air occlus des gâchage de cette thèse comparé à la référence.	104

Chapitre III :

Tableau III - 1 : Surfaces spécifiques BET des échantillons sain et soumis aux attaques simples.	146
Tableau III - 2 : Valeurs de la porosité accessible à l’eau et de la masse volumique.....	150

Chapitre IV :

Tableau IV - 1 : Rayon moyen des pores capillaires des échantillons attaqués en fonction du rayons des pores capillaires de l'échantillon sain.....	162
Tableau IV - 2 : Coefficient de diffusion apparent des chlorures pour les échantillons sain et attaqués.....	170

Chapitre V :

Tableau V - 1 : Module d'Young des échantillons sain et attaqués par carbonatation.....	178
Tableau V - 2 : Énergie de fissurations pour les échantillons sain et attaqués.....	189

Chapitre VI :

Tableau VI - 1 : Analyse de l'emboitement des épontes des échantillons sain et attaqués : moyenne des différences de hauteur entre les épontes de chaque échantillon.....	197
Tableau VI - 2 : Variations d'amplitude de rugosité pour chaque éponte des échantillons sain et attaqués.....	201
Tableau VI - 3 : Évolution du paramètre de rugosité Z_2 induites par le cisaillement direct des épontes inférieures saines et attaquées.	202
Tableau VI - 4 : Évolution du paramètre de rugosité Z_2 induites par le cisaillement direct des épontes supérieures saines et attaquées.....	203

Chapitre VII :

Tableau VII - 1 : Paramètres d'entrée du modèle de diffusion commun au modèles qui suivent.	220
Tableau VII - 2 : Tailles de mailles testées pour l'analyse de l'influence de la discrétisation spatiale.....	221

GLOSSAIRE ET NOTATIONS

Addition : la norme *NF EN 206/CN (2014)* donne la définition suivante pour une addition : « *constituant minéral finement divisé utilisé dans le béton afin d'améliorer certaines propriétés ou pour lui conférer des propriétés particulières* ». Les additions sont donc des éléments qui sont ajoutés en plus du ciment lors de la formulation des matériaux cimentaires à propriétés particulières. La figure 3 représente la mise en place d'addition dans la formulation de matériau cimentaire. Les additions principalement rencontrées sont la fumée de silice, notée FS, le laitier de haut fourneau noté L et les cendres volantes notées CV. La norme définit les additions de type I celles qui sont peu réactives et de type II celles qui sont réactives (hydrauliques et pouzzolaniques).

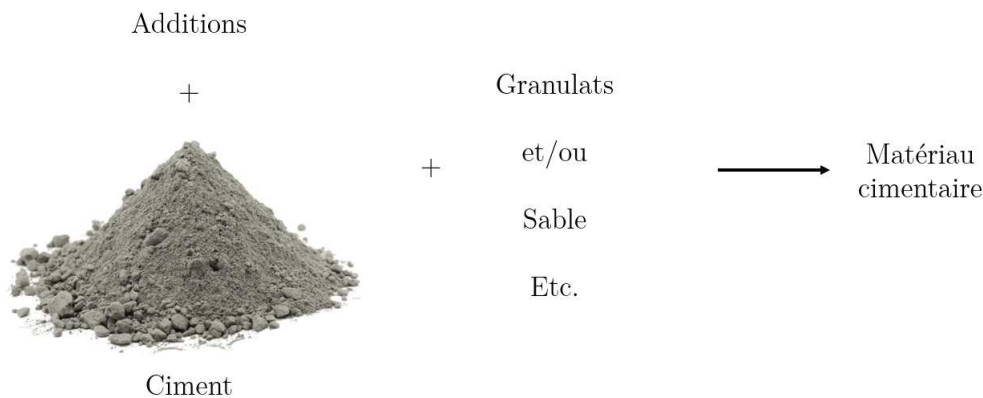


Figure iii : Représentation des additions dans la formulation de matériau cimentaire.

Ajout : d'après la norme *NF EN 206/CN (2014)*, ce terme est utilisé pour tous les constituants qui sont ajoutés au clinker pour former un ciment composé (soit pour former un ciment sous forme de poudre, avant la formulation de matériaux cimentaires). La figure 4 représente les ajouts dans la formulation de ciment composé. Ces constituants peuvent être du laitier de haut fourneau, des pouzzolanes naturelles, des cendres volantes, du schiste calciné, du calcaire, de la fumée de silice et du gypse.

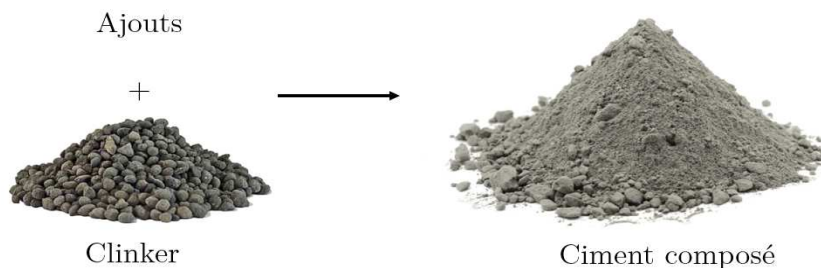


Figure iv : Représentation des ajouts dans la formulation d'un ciment composé.

Alcalins : les alcalins sont les éléments chimiques de la première colonne du tableau périodique des éléments. Les principaux alcalins présents sous forme d'oxydes dans les ciments et d'hydroxydes dans les bétons, sont le sodium (Na) et le potassium (K). Les bases formées à partir de ces alcalins sont fortes, comme la soude (NaOH) et la potasse (KOH). Une concentration importante d'alcalins impose un pH basique au milieu aqueux.

Déchet radioactif : il s'agit du produit ultime ne permettant aucune réutilisation et qui, du fait de son niveau de radioactivité, nécessite une prise en charge particulière. Le classement par niveau d'activité et par période des éléments radioactifs détermine la filière de prise en charge.

Filler : d'après la norme NF EN 12620 (2008), la notion de filler est utilisée pour caractériser les granulats de taille inférieure à 0,063 mm.

Liant : la notion de liant sera ici utilisée comme la partie constitutive de la pâte dans un béton, soit les éléments anhydres dont les réactions en présence développent les phases cimentaires.

Liant équivalent : ce terme est utilisé dans la norme NF EN 206-1 (2014) pour définir les liants constitués de ciment et d'additions. Ce terme est défini par l'équation i :

$$L_{eq} = C + kA \quad \text{Eq. i}$$

Avec :

C = masse de ciment [kg] ;

k = coefficient d'activité des additions [ϕ] ;

A = masse des additions [kg].

Tableau i : Valeur de k selon la norme NF EN 206 (2014).

Additions	Valeur de k [ϕ]
Cendre volante	0,4
Fumée de silice (E/C < 0,45)	2
Fumée de silice (E/C > 0,45)	2 sauf pour classes de ciment XC et XF où k = 1
Laitier	Recommandation 0,6

Liant total L_t [kg] : cette notion sera utilisée par opposition à la notion de liant équivalent et sera défini par l'équation ii. Elle ne tient pas compte du coefficient d'activité, suppose une réactivité égale et totale de toutes les additions :

$$L_t = C + \sum A \quad \text{Eq. ii}$$

Notation cimentaire : afin d'alléger l'écriture des réactions chimiques impliquant des phases cimentaires, cette notation spécifique est utilisée. Le tableau ii récapitule les termes utilisés :

Tableau ii : Notation cimentaire

Notation cimentaire	Notation chimique
A	Al_2O_3
C	CaO
Ĉ	CO_2
H	H_2O
S	SiO_2
Ŝ	SO_3

Période radioactive : durée que met la moitié d'une quantité finie d'un isotope radioactif d'un élément à se désintégrer naturellement. Ce temps varie selon la nature du radioélément et peut aller de la fraction de seconde à plusieurs millions d'années. Les déchets radioactifs sont classés selon leur période radioactive : Vie Très Courte (VTC) avec une période inférieure à 100 jours, Vie courte (VC) avec une période inférieure ou égale à 31 ans et à Vie Longue (VL) avec une période supérieure à 31 ans (31 ans étant la période du Césium 137).

Radioactivité ou activité d'un élément radioactif : capacité d'un élément instable à se transformer en un autre élément plus stable par la libération de particules comme des électrons, des neutrons et de l'énergie sous forme de photon. L'unité de la radioactivité est le Bq (Becquerel) du nom du chimiste qui a découvert cette propriété (Henri Becquerel. 1852-1908). En plus de leur période, les déchets radioactifs sont aussi classés selon leur activité : Très Faible Activité (TFA), Faible Activité (FA), Moyenne activité (MA) et Haute Activité (HA).

Retrait :

- **chimique** : retrait dû à l'hydratation du ciment : les produits d'hydratation présentent un volume inférieur à celui des réactifs. Ce retrait apparaît au jeune âge (entre 2 h et 28 jours) ;
- **endogène** : l'eau utilisée pour l'hydratation du liant laisse des vides sous forme de pores. En plus du retrait chimique dû à l'hydratation du ciment, ces vides créent des tensions capillaires conduisant à une contraction du squelette et donc macroscopiquement une diminution de volume, soit le retrait ;
- **thermique** : lors de l'hydratation du liant, les matériaux cimentaires chauffent. Le retrait thermique est dû à la contraction du matériau lors de son refroidissement ;
- **de dessiccation** : dû à l'évaporation de l'eau à la surface libre des matériaux cimentaires ;
- **total** : somme de tous les retraits décrits précédemment.

SIGLES ET ACRONYMES

AFm : AluminoFerrite monocalcique.

AFt : AluminoFerrite tricalcique.

Andra : Agence National de la gestion des Déchets Radioactifs.

ATG : Analyse ThermoGravimétrique.

BAP : Béton Auto-Plaçant.

BHP : Béton à Haute Performance.

BFCH/bas-pH : Bétons à Faible Chaleur d'Hydratation et Bas-pH.

BTHP : Béton à Très Haute Performance.

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives.

Cigéo : Centre Industriel de stockage GÉOlogique.

CV : Cendres Volantes (notée V pour siliceuse ou W pour calciques dans la norme *NF EN 206/CN (2014)*).

DRX : Diffractométrie de Rayons X.

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

FS : Fumée de Silice (notée D dans la norme *NF EN 206/CN (2014)*).

GRAM : Gamma-Ray Attenuation Method

IN2P3 : Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules.

LHF : Laitier de Haut Fourneau (notée S dans la norme *NF EN 206/CN (2014)*).

MEB : Microscope Électronique à Balayage.

PIM : Porosimétrie par Intrusion de Mercure.

RAG : Réaction Alkali Granulat.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz (première filaire nucléaire qui a vu le jour en France, remplacée depuis des décennies par les REP (Réacteurs à Eau Pressurisée)).

UPPA : Université de Pau et des Pays de l'Adour.

INTRODUCTION GÉNÉRALE ET CONTEXTE D'ETUDE

Ce travail de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire des *Sciences pour l'Ingénieur Appliquées à la Mécanique et au génie Électrique* (SIAME) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, dans l'équipe Géomatériaux et Structures établie sur le campus d'Anglet. Il a été effectué sous la direction de Céline Perlot, sous la codirection de Christian La Borderie et sous l'encadrement scientifique de Xavier Bourbon de l'Andra. Durant ces trois années, une mobilité de trois mois a été réalisée à l'Université de Sherbrooke, Québec, (Canada), sous l'encadrement de Patrice Rivard, au sein de l'équipe de recherche de *Mécanique des Roches et Auscultation* du département de Génie Civil et de Génie du Bâtiment. Cette mobilité a été rendue possible grâce à l'obtention des bourses d'E2S (Energy Environment Solutions) et de l'École Doctorale Sciences Exactes et leurs Applications (ED 211) de l'UPPA.

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans la continuité des études réalisées dans le cadre du projet Cigéo de l'Andra pour le stockage en profondeur des déchets radioactifs HA et MA-VL. La couche géologique identifiée pour l'implantation du site est celle des argilites du Callovo-Oxfordien (COx) située à l'est du bassin parisien, à 500 m de profondeur à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne. La figure v expose un schéma 3D de l'implantation du centre de stockage (à noter que cette figure ne représente pas le pendage des couches et que les échelles ne sont pas représentatives) :

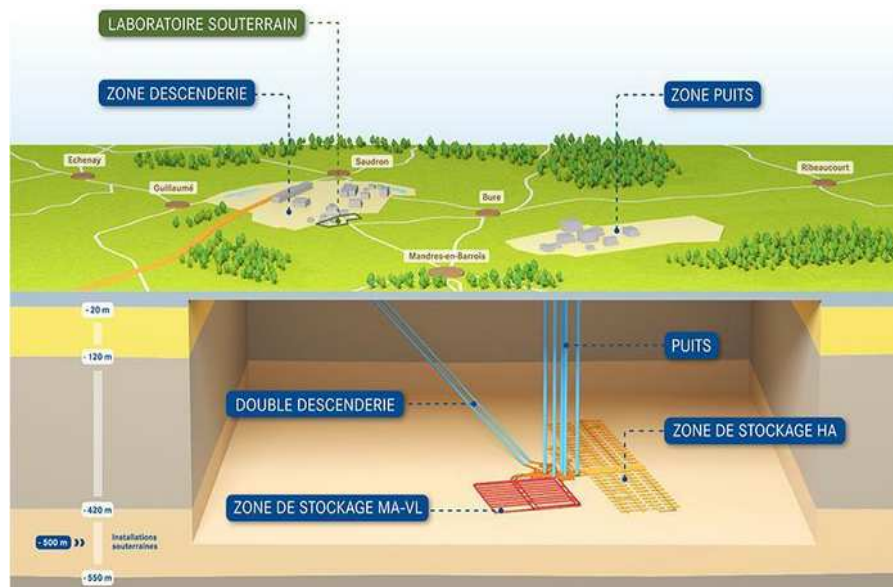


Figure v : Modélisation 3D du centre de stockage du projet Cigéo.

Les deux types de déchets (HA et MA/VL) seront stockés dans des tunnels horizontaux nommés alvéoles, dans deux zones différentes du centre de stockage. Pour mener à bien le projet, des recherches transdisciplinaires et complémentaires ont été effectuées et plus particulièrement sur les argilites du COx et sur les matériaux qui pourraient être utilisés pour composer le centre.

La sélection des matériaux du stockage s'est faite selon des critères de différentes natures : la durabilité des matériaux, leur mise en œuvre, leur coût, leurs caractéristiques physiques et chimiques etc. D'après ces critères pour les différentes parties du stockage, trois types de matériaux ont été retenus : les argiles gonflantes, les matériaux cimentaires (bétons) et les matériaux métalliques (Andra 2005).

Une argile gonflante est mise en place pour sceller les galeries dans le stockage et dans les liaisons entre les installations de surface et les installations souterraines. Afin de maintenir l'argile gonflante en place, deux massifs en béton (béton FCH/bas-pH sur la figure vi) sont coulés. Enfin, un remblai est mis en place dans les galeries pour combler tous les vides restants des galeries.

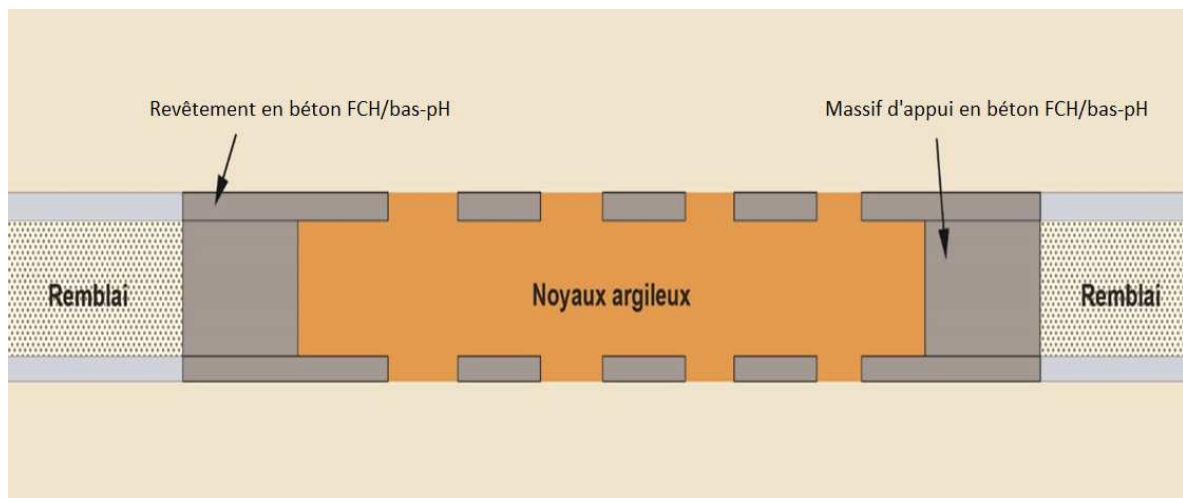


Figure vi : Coupe longitudinale schématique d'un scellement de galerie.

Dans ces zones du stockage, le béton sera en contact avec de l'argile. Or la réaction d'hydratation des bétons étant exothermique, la chaleur dégagée lors de sa prise pourrait endommager les argiles. De plus, le pH des argiles est neutre (voisin de 7) alors que celui des bétons est fortement basique (supérieur à 13 à sa mise en place : cette différence de pH induit des interactions chimiques entre les deux matériaux qui pourraient conduire à la détérioration des propriétés des deux matériaux. Pour diminuer ce gradient de pH et minimiser les interactions chimiques, l'Andra a développé de nouveaux types de béton à faible chaleur d'hydratation et à bas-pH (FCH/bas-pH) qui doivent aussi répondre aux autres énoncés précédemment et rappelés dans le tableau ii (Cau Dit Coumes et al. 2006; Codina 2007; Garcia and Verdier 2009; Leung Pah Hang 2015).

Tableau iii : Spécifications attendues pour les bétons FCH/bas-pH.

Caractéristiques	Objectif	Critère
Chaleur d'hydratation du liant	Réduire la chaleur d'hydratation pour limiter les gradients thermiques au jeune âge dans des ouvrages massifs menant au développement de microfissures	Echauffement inférieur à 20 °C en conditions semi-adiabatiques de Langavant sur mortier équivalent
pH de la solution interstitielle	Réduire le pH de la solution interstitielle pour limiter l'attaque du béton par l'argile	$\text{pH} \leq 11$
Ouvrabilité du matériau frais	Rechercher une ouvrabilité plastique pour faciliter la mise en place des bétons dans les galeries profondes	Affaissement au cône d'Abrams supérieur à 10 cm ou avoir un BAP Maintien de la rhéologie pendant deux heures
Retrait	Limiter le retrait total pour améliorer la qualité de scellement de l'alvéole	Retrait total équivalent d'un BHP
Résistance à la compression	Développer une résistance à long terme élevée, facteur de pérennité des ouvrages réalisés	$f_{cm} > 70 \text{ MPa}$
Approvisionnement des constituants	Sélectionner des constituants d'approvisionnement faciles Régularité des constituants utilisés	Constituants en quantité suffisante pour tout le chantier Régularité des propriétés Localisation

Cependant, ces nouveaux bétons seront aussi en contact avec l'eau souterraine du COx percolant à travers les argiles. Ce fluide géologique est une eau saline chlorurée sodique (dont les teneurs sont voisines d'un dixième par rapport à une eau de mer), contenant des concentrations importantes en ions carbonates CO_3^{2-} (en équilibre avec 30 fois la pression partielle atmosphérique de CO_2) et sulfates SO_4^{2-} (à saturation avec le gypse). Il convient donc d'étudier le comportement de ces formulations de bétons FCH/bas-pH en solution aqueuse chargée en carbonates et en sulfates : ceci constitue l'objet de ce travail doctoral.

Le présent manuscrit expose les résultats de ce travail de recherche. Il s'articule en plusieurs chapitres.

Tout d'abord, un résumé de l'étude bibliographique réalisée tout au long de ces trois années de thèse présente les notions nécessaires à la compréhension de l'hydratation des bétons et les travaux précédents qui ont abouti à la formulation des bétons FCH/bas-pH. Puis, en quoi les bétons FCH/bas-pH diffèrent des bétons classiques. L'objectif de ce travail de doctorat consiste à analyser les modifications des propriétés des bétons FCH/bas-pH induites par la carbonatation et l'attaque sulfatique. Une partie de ce chapitre est ainsi consacrée à la phénoménologie de ces deux attaques et à leur influence sur les propriétés des bétons classiques.

Enfin, l'état de l'art concernant des modèles de diffusion de CO_2 à travers des bétons termine ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du programme expérimental et sa mise en œuvre. Tout d'abord, les paramètres conditionnant les attaques chimiques sont discutés afin d'établir les protocoles d'attaques chimiques (carbonatation, sulfatique externe et attaque couplée). La formulation du béton réalisée ainsi que les préparations des échantillons sont présentées. Ensuite, les méthodes d'analyses appliquées dans ces travaux pour étudier la minéralogie, la microstructure, les propriétés de transfert, les propriétés mécaniques et de surface sont détaillées. Pour chaque méthode, les préparations des échantillons requises sont présentées.

Les troisième, quatrième et cinquième chapitres traitent respectivement des résultats obtenus pour les essais concernant la minéralogie/microstructure, les propriétés de transfert et les propriétés mécaniques. Pour chaque essai, les résultats sont présentés, interprétés et discutés avant de conclure. À la fin de chaque chapitre, les résultats des essais du chapitre sont comparés et une analyse du comportement attaque par attaque est proposée.

Dans le sixième chapitre, la modification des propriétés de surface par la carbonatation, attaque sulfatique et attaque couplée est abordée au travers de caractérisations de la rugosité de surface et d'essais de cisaillement direct menés lors de la campagne expérimentale à Sherbrooke.

Enfin, le septième et dernier chapitre de ce manuscrit concerne la modélisation. Plusieurs étapes sont nécessaires avant de réaliser un modèle de diffusion. Les lois et équations utilisées sont présentés. Les paramètres obtenus par l'expérimentation sont utilisés. L'étude de l'influence de la rugosité de la surface et des granulats est réalisé. Les résultats sont présentés. Enfin, le modèle de diffusion de CO_2 sur le long terme est présenté et les résultats obtenus discutés.

Pour conclure sur ces recherches, une comparaison des différentes caractéristiques obtenues pour chaque attaque est faite afin d'analyser le comportement des matériaux attaqués.

CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART

Ce travail de thèse consiste à étudier les modifications de propriétés de transfert et mécaniques aux interfaces de bétons FCH/bas-pH induites par la carbonatation et l'attaque sulfatique. Avant de mettre en place un protocole expérimental permettant de réaliser cette analyse, une étude sur l'état de l'art est nécessaire afin d'orienter au mieux les essais à réaliser ainsi que d'avoir la meilleure interprétation possible des résultats obtenus. Le sujet est complexe et long, il nécessite une étude de l'état de l'art sur de nombreux points. En effet, l'étude de ce travail de thèse se porte sur des bétons dit FCH/bas-pH, cette dénomination les rendant différents des bétons « classiques ». Il s'agit donc là de bien saisir la différence entre un béton classique et un béton FCH/bas-pH. Afin d'avoir toutes les données nécessaires à la compréhension de la formulation de bétons FCH/bas-pH, un rapide rappel sur le clinker et le ciment est réalisé avant l'état de l'art sur les bétons FCH/bas-pH.

Le but de ce travail de thèse est d'analyser comment ces bétons réagissent face à la carbonatation et à l'attaque sulfatique. Un état de l'art sur ces deux attaques est donc nécessaire afin de comprendre le mécanisme de chaque attaque. Connaître le fonctionnement des attaques permet de mieux cerner les essais utiles à l'analyse des modifications des propriétés de transfert et mécaniques des bétons FCH/bas-pH. Une fois les mécanismes réactionnels des deux attaques connus, une étude sur les effets de chacune des attaques sur les diverses propriétés (porosité à diverses échelles, perméabilité, diffusivité, résistances à la compression, à la flexion etc.) des bétons ordinaires est réalisée. Les études sur les bétons ordinaires avec substitutions sont favorisées dans cet état de l'art, puisque les bétons FCH/bas-pH sont des bétons avec un fort taux de substitution (80% de substitution du liant total). Cependant, il s'agit d'étude sur une seule des attaques. Un complément d'étude sur l'état de l'art sur des attaques couplées de carbonatation et d'attaque sulfatique est aussi réalisée.

Enfin, comme il été vu lors de l'introduction générale et le contexte de l'étude, les bétons FCH/bas-pH sont utilisés dans le cadre du projet Cigéo, dans une structure prévue pour accueillir sur des centaines d'années des déchets radioactifs. Il s'agit donc d'analyser le comportement de bétons FCH/bas-pH sur au moins une centaine d'année. La modélisation est centrée sur un modèle de diffusion. L'état de l'art sur la modélisation de modèle de diffusion existant est donc réalisée dans le but de servir de base dans le développement du modèle de diffusion qui sera réalisé sous Cast3M dans le cadre de cette thèse.

1. Hydratation du clinker et réactivité des additions

La réaction du béton face aux attaques chimiques dépend de la composition de sa phase cimentaire au moment des attaques (les granulats ne participant pas aux attaques considérées : carbonatation et attaque sulfatiques externe). Les bétons sont attaqués alors qu'ils sont hydratés, la nature des phases hydratées va donc jouer son importance dans la réaction des bétons face aux attaques. Les phases hydratées proviennent du ciment présent dans la composition du béton. Or le ciment contient de base, différentes phases qui elles-mêmes vont s'hydrater différemment. L'hydratation des phases cimentaires est une étude réalisée depuis des dizaines d'années. Il s'agit donc ici de plus rappeler le mécanisme de réaction des phases primaires du ciment (C_2S , C_3S , C_3A et C_4AF). Cependant, la création du béton FCH/bas-pH nécessite l'utilisation d'addition pouzzolanique afin d'avoir les propriétés de faible chaleur d'hydratation et de bas-pH. Un rappel sur ces additions est aussi nécessaire de même qu'un rappel du troisième constituant du liant des bétons FCH/bas-pH : les laitiers de haut fourneau.

1.1. L'hydratation du clinker

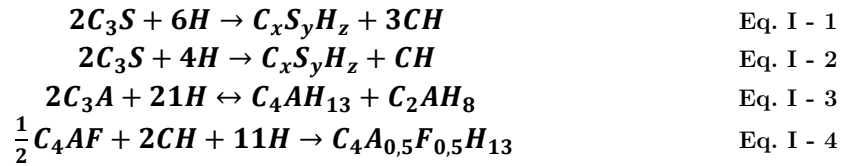
Le ciment Portland est constitué principalement du clinker mais aussi de quelques pourcentages gypse ou d'anhydride. La production des clinkers silico-calcaires est issue de la cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile (par exemple un mélange de rapport 80%-20% respectivement). Ces deux matériaux apportent les éléments chimiques principaux du clinker à savoir le calcium, l'aluminium, le silicium et le fer. Le mélange est alors chauffé jusqu'à 1450 °C pour obtenir le clinker qui est constitué de quatre phases principales qui sont décrites ci-dessous.

1.1.1. Principales Phases

Pour un faire un rapide rappel, le clinker est composé de 4 phases principales (*Bogue 1929; De Noirfontaine 2000*) :

- C_3S ($3CaO.SiO_2$) : le silicate tricalcique, ou alite, est la phase la plus présente dans la composition du ciment Portland actuel (entre 50% et 70% en masse) ;
- C_2S ($2CaO.SiO_2$) : le silicate bicalcique, ou belite, est la deuxième phase la plus présente dans la composition du ciment Portland (de 10% à 30% en masse). Les pourcentages de ces deux phases dépendent de la température et du temps de cuisson ;
- C_3A ($3CaO.Al_2O_3$) : l'aluminate tricalcique, moins présente dans les ciments Portland (entre 0 et 12% en masse) ;
- C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) : l'aluminoferrite tetracalcique présente dans les mêmes pourcentages que la phase précédente (5% à 12% en masse).

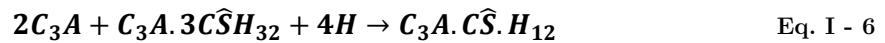
Les quatre phases du ciment Portland s'hydratent en même temps mais réagissent aussi entre elles et vont donner des hydrates différents :



Cependant, dans l'équation I - 3, les deux produits (C_4AH_{13} et C_2AH_8) ne sont pas stables et à une température supérieure à 30 °C, ils se transforment en C_3AH_6 . C'est la formation de ce produit qui va être responsable de la prise éclair du ciment sans l'ajout de gypse. La réaction entre ce composé et l'aluminate tricalcique va produire un trisulfoaluminate hexacalcique (AFt) dont la forme la plus courante est l'ettringite :



Une fois le gypse totalement consommé et qu'il reste du C_3A , l'ettringite se transforme en monosulfoaluminate tétracalcique (AFm) :



De plus, comme il est indiqué par l'équation I - 4, la phase C_4AF réagit avec la portlandite (CH) déjà formée par l'alite ou la belite.

L'hydratation des différents anhydres composant le clinker se fait en plusieurs étapes, caractérisées par des dégagements de chaleur spécifiques liés à la réactivité de chaque phase. La courbe de la figure I - 1 représente le dégagement de chaleur lors de l'hydratation d'un ciment Portland en fonction du temps :

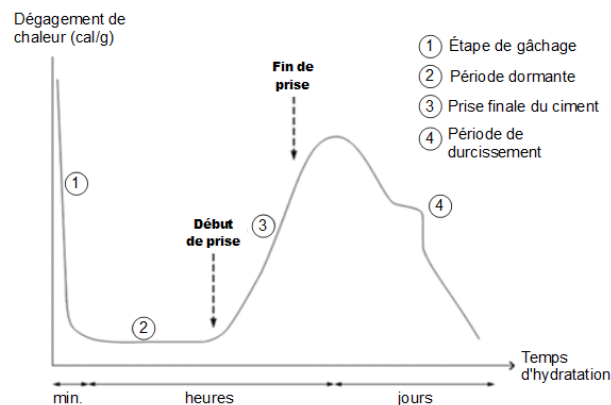


Figure I - 1 : Chaleur dégagée lors de la prise du ciment Portland en fonction du temps d'après (Bresson 2006).

D'après cette courbe, quatre périodes peuvent être identifiées lors de la prise du clinker en fonction de la chaleur dégagée :

1 : gâchage : l'eau entre en contact avec le ciment. Premier dégagement de chaleur de quelques minutes. Début de formation des C-S-H et de l'ettringite. Raidissement de la pâte ;

2 : période dormante : pas de dégagement de chaleur. Formation plus lente des produits d'hydratation. Saturation de la phase aqueuse en CaO, son pH augmente rapidement. Les phases cimentaires sont entourées de produits d'hydratation, les empêchant de réagir avec l'eau ;

3 : prise finale du ciment : augmentation rapide puis diminution du dégagement de chaleur. Formation de portlandite. La prise se passe en plusieurs heures. Les grains de ciments commencent à être reliés les uns avec les autres par les produits d'hydratation ;

4 : période de durcissement : l'ettringite de type AFt se transforme en AFm. À 28 jours, l'hydratation est supposée achevée.

Pour les bétons FCH/bas-pH qui contiennent des matériaux aux propriétés pouzzolaniques et hydrauliques, il est possible de voir un troisième pic de chaleur apparaître du fait de la consommation de portlandite et de la formation de C-S-H (cf, § 1.2. de ce chapitre).

1.1.2. Produits d'hydratation du clinker

La nature et la teneur en hydrates conditionnent les propriétés des matériaux cimentaires, notamment les propriétés chimiques en imposant le pH à la solution interstitielle. Ce paragraphe traite des principaux hydrates rencontrés dans le ciment.

- La portlandite

La portlandite, notée CH ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou hydroxyde de calcium), est le principal hydrate du clinker. Elle est formée lors de l'hydratation des principales phases du ciment C_3S et C_2S comme vu précédemment.

Elle appartient au groupement hexagonal en cristallographie et se présente sous forme de plaquettes.

Elle participe à la résistance au jeune âge des matériaux cimentaires.

La portlandite est l'hydrate le plus alcalin formé lors de l'hydratation du ciment. Lorsqu'un matériau cimentaire est neutralisé (quand il est attaqué par un élément plus acide que lui), la portlandite est la première phase à se dissoudre (concentration à saturation s de 1,73 g.l⁻¹ à 20 °C et à température ambiante). Elle va donc imposer un pH, de l'ordre de 12,5, à la solution interstitielle.

Comme il sera expliqué dans le paragraphe correspondant (cf, § 1.2), la portlandite est l'une des phases hydratées du ciment consommées lors de réactions pouzzolaniques. Ces réactions forment des C-S-H secondaires.

- Les silicates de calcium hydratés : C-S-H

Ces hydrates proviennent de l'hydratation de l'alite et de la belite. Ces hydrates participent principalement à la résistance de la pâte de ciment.

Ils sont représentés sous forme de feuillet, et il existe une grande variété de C-S-H selon la valeur du rapport C/S compris entre 0,66 et 1,65.

Les C-S-H sont regroupés sous deux grandes familles :

- les C-S-H primaires : ils sont constitués des hydrates formés lors de l'hydratation des principales phases du clinker ;
- les C-S-H secondaires : constitués lors des réactions pouzzolaniques (voir partie correspondante : 1.2.).

Les C-S-H primaires ont des rapports C/S plus élevés que les C-S-H secondaires (*Rossen et al. 2015*) mais sont compris entre 0,67 quand ils sont à l'équilibre avec le gel de silice (donc ils ont plus de silice – S – dans leur composition) et 1,65 quand ils sont à l'équilibre avec la portlandite (donc ils ont plus de chaux – C – dans leur composition). Une diminution de ce rapport aura aussi l'effet d'augmenter la taille des chaînes des C-S-H (*Lothenbach et Nonat 2015*).

Peu cristallins, ils sont difficilement quantifiables par DRX. Ils peuvent être détectés par microscopie à balayage ou à transmission (MEB, MET), par RMN ou par ATG.

Dans le cas de la neutralisation d'un matériau cimentaire, lorsqu'il n'y a plus de portlandite, c'est au tour des C-S-H de se dissoudre. Ils tamponneront le pH entre 10 et 12,5 selon la valeur de leur rapport. Plus ce rapport est élevé, plus le pH sera élevé (*Chen et al. 2004*).

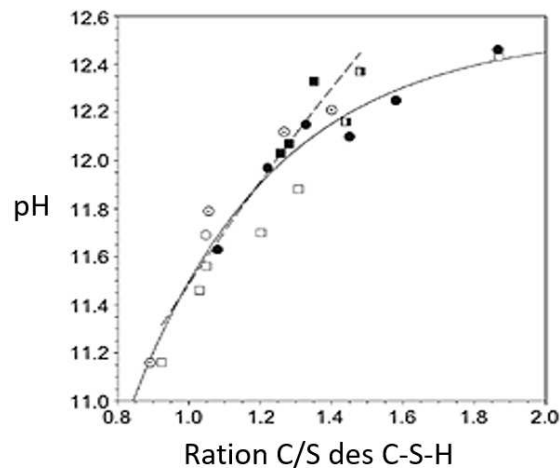


Figure I - 2 : Influence du ratio C/S des C-S-H sur le pH de la solution interstitielle (*Chen et al. 2004*).

D'après la figure I – 2, la limite basse de stabilité tend vers un pH de 10. Les C-S-H correspondant ont un rapport C/S de 0,66.

Les chaînes de C-S-H sont des éléments qui sont capables d'absorber des éléments comme le potassium, le sodium (*Lothenbach and Nonat 2015*) ou l'aluminium (*L'Hôpital et al. 2016*). Dans le cas d'une grande absorption d'aluminium, le terme de C-A-S-H sera employé au lieu des C-S-H. Le taux d'éléments pris dans ces chaînes dépend de différents paramètres : le rapport C/S aura un impact sur les sites occupés par les ions aluminiums : un faible rapport (inférieur à 1,2) mène les ions aluminiums à occuper les sites tétraédriques ce qui a aussi comme effet d'augmenter la longueur des chaînes de C-S-H. A l'inverse, lorsque le rapport C/S est important (supérieur à 1,2) les ions aluminiums ont tendance à occuper les sites octaédriques. Enfin, les ions aluminiums commencent à être présents dans les chaînes de C-A-S-H lorsque le rapport A/S est proche de

0,1. Lorsque ce rapport est supérieur à cette valeur, il y a formation d'autres espèces alumineuses comme la katoïte (L'Hôpital et al. 2016).

- L'ettringite

L'ettringite, de formule $C_3A.3C\hat{S}.H_{32}$, est un produit de la réaction d'hydratation du C_3A .

C'est un hydrate cristallin souvent comparé à des aiguilles lorsqu'il est observé au MEB (méthode de caractérisation de la microstructure).

Cet hydrate est la phase la plus connue et présente des trisulfoaluminates de calcium hydratés ou AFt (pour AluminoFerrite tricalcique), car elle est stable thermodynamiquement à température ambiante (*Damidot and Glasser 1995*), dans les conditions d'alcalinité dans un ciment hydraté.

Il existe différents types d'ettringite dans les matrices cimentaires :

- l'ettringite primaire : hydrate du ciment, résultant de la réaction entre le C_3A et le gypse du ciment anhydre ;
- l'ettringite secondaire qui peut provenir de deux réactions : celle induite par les sulfates externes ou bien par la dissolution suivie de la recristallisation d'ettringite primaire ;
- l'ettringite différée : ne se forme que lorsque la température du béton pendant sa phase d'hydratation au jeune âge atteint des valeurs au-dessus de 65 °C. Cette formation n'est pas liée à l'intervention de sulfates qu'ils soient d'origine interne ou externe. Le terme différé fait référence au fait que cette formation peut se produire des années après la prise du béton.

La portlandite, les C-S-H et l'ettringite sont donc les principaux hydrates formés par l'hydratation du clinker. En présence de matériaux pouzzolaniques, la composition des phases cimentaires est modifiée.

1.2. Matériaux pouzzolaniques

D'après la norme NF EN 197-1 (2012), les matériaux pouzzolaniques sont des matériaux silico-alumineux ne possédant pas de propriétés liantes (réactions d'hydratation), par opposition aux matériaux hydrauliques (dont fait aussi parti les laitiers de haut fourneaux, traités par la suite dans ce chapitre), mais qui réagissent avec la portlandite dissoute dans l'eau pour former des C-S-H secondaires. Cette réaction peut être décrite par l'équation I – 7 :



Il existe différents types de matériaux présentant des activités pouzzolaniques :

- les cendres volantes ;
- la fumée de silice ;
- les métakaolins ;
- les pouzzolanes naturelles.

L'activité pouzzolanique des matériaux est représentée par l'indice d'activité k qui s'exprime comme le rapport des résistances à la compression à 28 jours (déterminées selon la norme *NF EN 196-1 (2014)*) de deux mortiers :

- un mortier : 85% ciment + 15% matériaux à activités pouzzolaniques ;
- un mortier : 100% ciment.

L'indice k permet donc de savoir si les matériaux pouzzolaniques vont réagir plus ou moins que le ciment. Par exemple, un indice d'activité k de 2, comme c'est le cas de la fumée de silice, indique une réactivité deux fois plus importante que le ciment. Par ailleurs, la fumée de silice est issue de l'industrie de la fabrication du silicium ou d'alliage de silicium. Elle est composée de très fines particules sphériques contenant au moins 85% en masse de silice (SiO_2) amorphe (*NF EN 197-1 2012*). Sa finesse étant très grande (surface spécifique BET comprise entre 15 et 35 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) la fumée de silice permet d'optimiser le squelette granulaire donc de jouer sur la rhéologie du matériau frais, de diminuer la porosité et ainsi augmenter les résistances mécaniques des bétons, d'où son utilisation pour les formulations de BHP et BTHP (pour béton à haute performance et béton à très haute performance).

Au niveau de la microstructure, *Li et Roy (1986)* montrent que les réactions pouzzolaniques ont un effet sur la structure poreuse des matériaux cimentaires. Les résultats d'*El-Diadamony et al. (2016)* montrent un raffinement de la porosité dû à la présence des additions. La réduction du rayon des pores est due à la formation des gels de C-S-H qui se forment principalement à l'entrée des pores, ce phénomène est souvent désigné par segmentation capillaire. *Courard et al. (2003)*, observent que la présence de métakaolin améliore les performances mécaniques et diffusives avec un optimum de métakaolin compris entre 10% et 15% (en masse) de substitution du ciment.

Ces modifications microstructurales ont pour effet de modifier les résistances mécaniques, et de diminuer les transferts (perméabilité, diffusivité etc.).

Ghrici et al. ont analysé l'effet de pouzzolanes naturelles sur les propriétés mécaniques et la durabilité de mortiers (*Ghrici et al. 2006*). Ils confirment la demande plus importante en eau lors d'addition de pouzzolanes du fait de leur plus grande finesse.

1.3. Le laitier, liant hydraulique

Les matériaux hydrauliques sont des liants qui réagissent avec l'eau et prennent (phase de durcissement) même lorsqu'ils se trouvent sous eau. Le ciment et le laitier de hauts fourneaux sont des liants hydrauliques.

Les laitiers de haut fourneaux proviennent de la fusion du minerai de fer dans les hauts fourneaux. La faible densité des laitiers leur permet de flotter au-dessus de la fonte en fusion. Ces deux éléments se séparent facilement car sont non miscibles. La composition des laitiers produits par les hauts-fourneaux dépend de la qualité du minerai fondu mais aussi du combustible utilisé pour faire fonctionner les hauts-fourneaux. D'après la norme *NF EN 15167 (2006)*, les laitiers doivent être composés d'au moins 66% en masse d'oxyde de calcium (CaO), d'oxyde de magnésium (MgO) et de silice (SiO_2). Le tiers restant doit être de l'alumine (Al_2O_3) et de petites quantités d'autres composants. Le laitier utilisé comme ajout cimentaire est rapidement refroidi puis broyé avant d'être utilisé.

Sa finesse (surface spécifique Blaine de l'ordre de $0,45 \text{ m}^2$), bien qu'elle ne soit pas aussi importante que la fumée de silice, permet également d'optimiser le squelette granulaire et d'augmenter les résistances mécaniques des bétons. Les ciments aux laitiers ont une hydratation plus lente que les ciments Portland (plusieurs années pour finir l'hydratation), mais ont à long terme une résistance à la compression plus élevée due à ses propriétés pouzzolaniques.

Le développement des bétons bas pH utilise ces notions de cinétique d'hydratation, de réactivité des phases cimentaires. C'est la substitution du clinker par ces ajouts pouzzolaniques et hydrauliques qui permet d'atteindre ces propriétés de faible chaleur d'hydratation/bas pH.

2. Les bétons à faible chaleur d'hydratation et FCH/bas-pH

Maintenant que les rappels sur l'hydratation des ciments, les matériaux pouzzolaniques ainsi que sur le laitier sont faits, il est plus simple de parler des bétons FCH/bas-pH et des études qui ont été réalisées pour trouver leur formulation. D'après l'étude de l'état de l'art sur l'hydratation du ciment, le dégagement de chaleur provient lors de la formation de portlandite, de C-S-H primaires et d'ettringite. Diminuer la formation de portlandite est donc un point de départ quant à la diminution de la chaleur d'hydratation des bétons FCH/bas-pH. Une des solutions envisageables afin de diminuer la production de portlandite est l'utilisation de matériaux pouzzolanique qui par leur réaction consomme la portlandite. De plus, il a aussi été vu que la consommation de portlandite par réaction pouzzolanique induisait une production de C-S-H secondaires. Enfin, dans la première partie, il a aussi été vu que les C-S-H secondaires ont des rapports C/S plus faibles que les C-S-H primaires (formés lors de l'hydratation des phases de ciment). Enfin, la diminution de ce rapport pour les C-S-H induit une diminution de pH de la solution interstitielle des matériaux cimentaires. L'ajout de matériaux pouzzolaniques devrait donc permettre de répondre à la problématique de diminution de chaleur d'hydratation et de pH.

Cependant, il existe une multitude de matériaux pouzzolaniques et certains peuvent être plus efficaces que d'autres ou trouvés en plus grande profusion. Des études doivent donc être menées afin de connaître quels matériaux utiliser. Afin de ne pas partir de rien, l'Andra, qui souhaite réaliser ce béton, a réalisé une étude bibliographique sur des bétons à faible chaleur d'hydratation et/ou à bas-pH réalisés dans le monde. Cette partie bibliographique sera présentée avant un résumé des travaux réalisés par l'Andra pour aboutir aux formulations de bétons FCH/bas-pH. Les études menées sont réalisées en plusieurs étapes : tout d'abord, sur des liants afin de déterminer les matériaux pouzzolaniques les plus efficaces pour la diminution du pH inférieur à 11 (contrainte du pH imposé par l'Andra). Puis, d'autres études sont menées sur des bétons à partir des formulations de liants retenus afin de pouvoir répondre à d'autres contraintes imposés par l'Andra sur le bétons (rhéologie, résistance etc.) jusqu'à l'obtention des formulations FCH/bas-pH répondant à l'ensemble des critères.

2.1. Diminution de la chaleur d'hydratation et du pH

Comme il a été présenté dans la partie sur l'hydratation du clinker, le plus gros pic de chaleur observé est lors de la prise finale du béton, donc de la formation de la portlandite. Pour limiter la chaleur d'hydratation il faut donc un apport en portlandite limité, en substituant une partie du ciment par des additions par exemple (*Cau Dit Coumes et al. 2006*). Cette limitation aura aussi pour conséquence de diminuer le pH. Comme il a été vu précédemment, la portlandite tamponne le pH à 12,5, en son absence, ce sont les C-S-H qui tamponnent le pH entre 10,0 et 12,5 selon leur rapport C/S.

La diminution du pH peut se faire aussi en utilisant un ciment avec une faible teneur en alcalins, qui imposent un pH de 13. Mais l'hydratation de ces ciments, comme le CEM I, provoque la formation d'environ 20% en masse de portlandite. Mais celle-ci peut être consommée par les réactions pouzzolaniques comme il a été vu précédemment.

Enfin, la diminution du rapport C/S des C-S-H permet aussi la diminution du pH. Les C-S-H qui ont le rapport le plus faible sont ceux issus de réactions pouzzolaniques (*Lothenbach and Nonat 2015*).

Sur ce principe, différentes études à travers le monde ont été réalisées. La partie suivante regroupe quelques-unes des recherches qui ont été menées.

2.2. Études internationales précédentes

Les bétons à faible chaleur d'hydratation et bas pH de trois pays sont étudiés : des bétons canadiens, japonais et suédois. Leurs présentations sont succinctes, mais leurs propriétés sont présentées dans un tableau récapitulatif.

2.2.1. Béton canadien

Ce béton désigné LHHPC pour « Low Hydration heat High Performance Concrete » (béton haute performance à faible chaleur d'hydratation) a été développé dans le cadre du projet Tunnel Sealing eXperiment par l'Atomic Energy of Canada Limited (*Onofrei et al. 1992*). Ce béton a été formulé pour le stockage des déchets radioactifs dans des tunnels situés en profondeur. Le liant de ce béton comporte un très important pourcentage de silice puisque il est constitué à 75% de sa masse totale en un mélange de fumée de silice et de silice broyée), les 25% restant étant du ciment Portland (*Dixon et al. 2007; Martino et al. 2006, 2007, 2008*).

2.2.2. Bétons japonais

L'Institut Japonais de Développement du Cycle Nucléaire (JNC) a développé différentes formulations de béton bas-pH avec pour objectif d'atteindre un pH de la solution interstitielle proche de 11 (*Wu et al. 2017*). Le nom qui a été donné à ces bétons est HFSC pour High Fly ash Silica fume Cement. En effet, ils contiennent une forte teneur de cendres volantes comparé

aux autres bétons bas-pH (Codina 2007) (70 % pour le béton japonais et 17 % pour le béton suédois par rapport à la quantité de liant total).

2.2.3. Bétons suédois

Pour la Suède, l'un des centres de recherche sur le bétons bas-pH est l'Institut Suédois de Recherche sur le Ciment et le Béton. Leurs études ont mené à différentes formulations de bétons bas-pH notées de 33 à 37 puis 36F, 38F et 39F. Leurs bétons possèdent de la fumée de silice mais aussi du filler pour optimiser le squelette granulaire. Les quantités de ces deux constituants sont fixées à 30 kg.m⁻³ pour la fumée de silice et 100 kg.m⁻³ pour le filler. Dans toutes ces formulations, les seules quantités qui changent sont la quantité d'eau et la quantité de granulats (0/8). Ainsi le rapport E/L varie de 0,63 à 0,90 (Codina 2007).

2.2.4. Comparaison des bétons des études internationales

Le Tableau I – 1 regroupe les propriétés des bétons formulés au travers des études internationales décrites précédemment :

Tableau I - 1 : Comparaison des formulations des béton bas-pH du Japon, Canada et Suède (Codina 2007).

	Japon (OSF)	Canada (LHHPC)	Suède (36F)
Constituants			
Ciment Portland (kg.m ⁻³)	200	97	150
Pouzzolanes (kg.m ⁻³)	200 CV + 100 FS	97 FS	30 FS
Composition liant (%)	40 % CEM I 20 % FS 40 % CV	50 CEM I 50 % FS	83,3 % CEM I 16,7 % FS
G (kg.m ⁻³)	1656	1935	2006
Filler siliceux (kg.m ⁻³)	-	194	200
Paramètre de formulation			
Liant (kg.m ⁻³)	500	194	180
E/C	0,75	1	0,98
E/L _t	0,3	0,5	0,82
S/G	1,208	0,861	1,900
Rapport plastifiant/ciment	0,03	0,106	0,012
Propriétés mécaniques			
f _{cm} à 90 j (MPa)	106	80	55
Retrait de dessiccation à 90 j (µm.m ⁻¹)	- 516	-	- 500
Echauffement en conditions semi-adiabatiques (°C)	50,2	20	-
Affaissement/Étalement après malaxage (mm)	72,5	-	450

	Japon (OSF)	Canada (LHHPC)	Suède (36F)
Propriétés chimiques			
pH de l'eau à l'équilibre avec le matériau broyé	11 à 28 j d'hydratation accélérée*	10,6 à 90 j d'hydratation**	11,7 à 28 j d'hydratation ***
Flux de calcium lixivié (mol.m⁻².h^{-0,5})	0,043 eau désionisée et décarbonatée, pH fixé à 7 par ajout d'HNO ₃ , renouvellement de la solution quand le volume d'acide ajouté atteint 1 % du volume de la solution, T = 20 °C	-	0,049 eau désionisée, lixiviation dynamique, T = 85 °C

* $S/L = 1/40$ ** $S/L = 1/1$ *** $S/L = 1/1,675$

A partir de ce tableau, il est possible de tirer plusieurs conclusions :

- le béton japonais présente la résistance la plus importante, mais c'est aussi celui qui a le plus grand échauffement dû à son importante teneur en clinker ;
- les retraits de dessiccation sont du même ordre de grandeur ($-505 \mu\text{m.m}^{-1}$) pour les deux formulations de bétons japonais et suédois. En raison de la valeur du retrait de dessiccation du béton canadien proche de celui du béton suédois à 21 jours, on peut supposer que ce béton sera dans la même gamme de retrait à 90 jours ;
- seule la formulation suédoise n'atteint pas une valeur inférieure à 11 pour le pH, mais reste en-dessous de la valeur de pH de stabilité de la portlandite. On peut supposer que celle-ci a donc été entièrement consommée par les réactions pouzzolaniques ;
- malgré le rapport E/L_t très élevé de la formulation suédoise, la résistance du béton est assez élevée due à une compacité optimale du squelette granulaire pour cette formulation. Le rapport E/L_t du béton canadien est bien plus élevé que celui du béton japonais, ce qui explique la grande différence de résistance à la compression entre les deux formulations ;
- la teneur en superplastifiant du béton canadien est bien supérieure à ce qui est habituellement utilisé aujourd'hui en Génie Civil. Le pourcentage de superplastifiant a été choisi afin d'augmenter la maniabilité du béton lors de sa mise en place (*Martino et al. 2006*) ;
- toutes les formulations utilisent des pouzzolanes comme additions au ciment et seule la formulation japonaise est un mélange ternaire.

Ces formulations ont servi de base pour les premiers travaux réalisés en France pour la formulation de bétons FCH/bas-pH. Les travaux réalisés en France pour la réalisation de bétons FCH/bas-pH sont présentés par la suite.

2.3. Travaux antérieurs sur les bétons FCH/bas-pH en France

Les études menées en France pour la réalisation de formulation de béton FCH/bas-pH ont été réalisées par Cau-Dit-Coumes en 2006, Codina en 2007, Garcia et Verdier en 2009 puis, plus récemment par Leung Pah Hang en 2015 (*Cau Dit Coumes et al. 2006; Codina 2007; Garcia and Verdier 2009; Leung Pah Hang 2015*).

2.3.1. Premières formulations de béton FCH/bas-pH

Tout d'abord, il a fallu trouver une formulation de liant permettant de diminuer le pH des solutions interstitielles. Les travaux de Cau-Dit-Coumes (*2006*) ont permis d'étudier l'évolution du pH en fonction de la proportion de matériaux pouzzolaniques dans le liant.

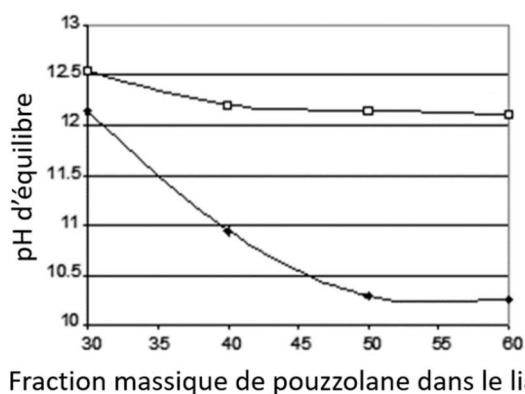


Figure I - 3 : Évolution du pH en fonction du taux de remplacement de pouzzolanes dans les liants (*Cau Dit Coumes et al. 2006*).

La figure I – 3 exprime l'évolution du pH des solutions interstitielles en fonction du pourcentage massique de pouzzolane dans le liant. Les résultats montrent que la fumée de silice est plus efficace que les métakaolins pour diminuer le pH de la solution interstitielle.

L'auteur étudie aussi l'évolution du pH dans le temps. Cette évolution est représentée dans la figure I – 4. Les parties colorées des diagrammes ternaires sont les proportions des mélanges pour lesquelles le pH de la solution interstitielle est égal ou en dessous de 11. Les résultats montrent que seuls les mélanges avec de la fumée de silice atteignent, avec le temps, des valeurs en dessous de la valeur souhaitée : 29 jours pour les mélanges avec les cendres volantes et 112 jours pour les mélanges avec le laitier.

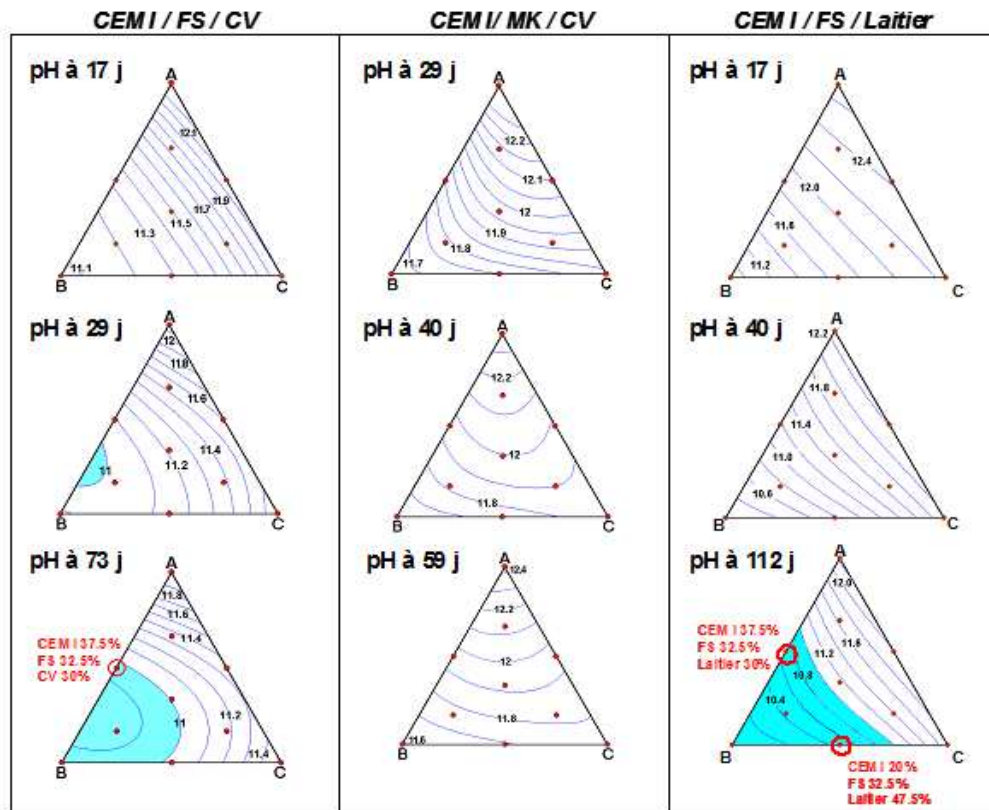


Figure I - 4 : Évolution du pH en fonction du temps pour différents mélanges de liants (*Cau Dit Coumes et al. 2006*).

Par la suite, *Codina (2007)* étudie différentes formulations de béton à partir de formulation de liant dont le pH de la solution interstitielle est passé en dessous de 11 dans l'étude précédente. Celles qui ont donné les meilleurs résultats ainsi que des formulations qui servent de référence sont listées ci-dessous :

- des liants binaires : avec différents types de ciment. Les additions pouvant être de la fumée de silice, des cendres volantes ou des laitiers de hauts fourneaux ;
- des liants ternaires : avec du ciment la fumée de silice. La dernière addition pouvant être des cendres volantes ou des laitiers de hauts fourneaux. La formulation de ces liants est entourée en rouge dans la figure I - 4 ;
- des liants quaternaires (mélange des quatre liants) : CEM I, fumée de silice, cendres volantes et laitiers de hauts fourneaux.

Codina a formulé les bétons à partir de la méthode de Dreux, méthode permettant de déterminer les quantités optimales des constituants d'un béton d'après un cahier des charges. Le tableau I - 2 donne les formulations étudiées par Codina. La formulation CEM I sert de référence et les lettres B, T et Q définissent des liants binaires, ternaires et quaternaires respectivement.

Tableau I - 2 : Composition des bétons étudiés par *Codina (2007)*.

	CEM I	B	T ₁ ^{CV}	T ₂ ^L	T ₃ ^L	Q
Constituants (%)						
CEM I (%)	100	60	37,5	37,5	20	0
CEM V (%)	0	0	0	0	0	60
FS (%)	0	40	32,5	32,5	32,5	40
CV (%)	0	0	30	0	0	0
Laitier (%)	0	0	0	30	47,5	0
Paramètres de formulation						
E/L _{total}	0,4	0,42	0,4	0,42	0,43	0,45
SP (%) (% masse du liant total)	0,75	1,4	1,3	1,3	1,3	1,45
E (kg.m ⁻³)	163	166	158	167	170	175
L _{total} (kg.m ⁻³)	408	396	395	397	395	389
S (0/5) (kg.m ⁻³)	840	815	813	817	813	813
G (5/8) (kg.m ⁻³)	191	185	185	186	185	182
G (8/12) (kg.m ⁻³)	879	852	850	854	850	837

Une cure sous eau de 90 jours est réalisée afin de diminuer le phénomène d'autodessiccation, bien plus présent pour les bétons à porosité fine comme le cas des bétons FCH/bas-pH (environ 500 μm pour le retrait total).

Après avoir étudié leur état frais, le pH de leur solution interstitielle, leurs propriétés mécaniques et de transfert. Codina conclut sur ses formulations et les formulations ternaires sont les trois meilleures candidates pour réaliser un béton à faible chaleur d'hydratation et bas pH.

Cependant, ces formulations ne sont pas encore optimales. En effet, le cahier des charges mentionné par Codina dans l'introduction générale de son manuscrit, impose, en plus un affaissement de plus de 10 cm au bout de deux heures et un retrait total de moins de 500 μm . Des travaux de recherches pour optimiser ces formulations ont donc été conduits.

2.3.2. Optimisation

Le but des travaux de *Garcia et Verdier (2009)* était d'améliorer les trois formulations obtenues par *Codina (2005)* afin d'assurer une maniabilité des bétons pendant deux heures, soit un affaissement de plus de 10 cm au bout de deux heures après gâchage des bétons, ainsi qu'obtenir un retrait total de moins de 500 μm pour améliorer la qualité de scellement des alvéoles.

L'amélioration des formules s'est faite en 3 étapes : 1/ le rapport E/L_t ainsi que la teneur en superplastifiant des formulations ont été optimisés afin d'obtenir un résultat satisfaisant aux critères de retrait et de maniabilité tout en conservant les exigences sur les compositions (cf. Introduction générale, tableau iii). 2/ la teneur en liant a été légèrement diminuée, soit avec E/L_t constant, soit avec la quantité d'eau totale constante. La première solution servant à réduire la chaleur d'hydratation et la seconde à améliorer l'ouvrabilité et le maintien du béton. 3/ les

proportions des constituants du liant (CEM I, fumée de silice, cendres volantes ou laitiers) ont été optimisées afin de diminuer le retrait.

Toutes les formulations ont été testées à l'état frais (affaissement, calorimétrie et air occlus) ainsi qu'à l'état durci (porosité accessible à l'eau, retraits endogène et total, mesure du pH de la solution interstitielle, alcali réaction, résistance à la compression ainsi que perméabilité au gaz).

Les essais d'affaissement ont été réalisés toutes les 30 minutes afin d'avoir un suivi dans le temps. Sur leurs formulations, seules deux ont un affaissement de plus de 10 cm au bout de deux heures : une formulation issue de T₃^L avec 15 kg de liant total en moins avec un rapport E/L_t constant (14 cm d'affaissement à 2h) et une formulation issue de la formulation T₁^{CV} avec un autre ciment que celui utilisé par Codina (11,5 cm d'affaissement à 2h). Les différences de composition de ces deux ciments sont données dans le tableau :

Tableau I - 3 : Composition chimique des ciments utilisés par Garcia et Codina.

	CEM I Garcia	CEM I Codina
Composition chimique (% massique)		
CaO	66,9	67,41
SiO ₂	22	22,84
Al ₂ O ₃	3,3	2,7
Fe ₂ O ₃	2,74	1,84
MgO	0,6	0,81
MnO	<0,02	n.m
Na ₂ O	<0,20	0,14
K ₂ O	<0,05	0,23
TiO ₂	0,18	n.m
P ₂ O ₅	0,24	n.m
Sulfures	<0,10	<0,01
Sulfates	2,4	2,23
Pertes au feu (1000 °C)	2,02	1,72
Granulométrie (µm)		
D ₁₀	3,2	2,6
D ₅₀	16,6	18,5
D ₉₀	49,5	50,3

Les différences sont faibles, mais le ciment utilisé par Garcia et Verdier contient un peu moins chaux et plus d'alumine et de ferrite, les phases C₃A et C₄AF seront donc plus présente, alors que les phases C₂S et C₃S seront un peu moins présente, diminuant la formation de Portlandite.

Les retraits ont été réalisés à l'aide d'un appareillage mesurant la différence de longueur des éprouvettes par rapport à une référence : une tige en métal de longueur connue et constante. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent que le retrait total inférieur à 500 µm est difficilement atteignable. Des formulations approchent cependant cette valeur limite de retrait total : une formulation issue de T₁^{CV} avec 30 kg de liant total en moins (la quantité d'eau étant gardée

constante) et celle avec le rapport E/L_t constant. Et une formulation issue de T_3^L avec 15 kg de liant en moins avec rapport E/L_t constant. Cette dernière formulation ne semble toujours pas stabilisée au bout de 120 jours, ce qui montre une hydratation très lente.

Parmi toutes les formulations qui ont été testées, celles qui correspondent le mieux sont les formulations T_1^{CV} et T_3^L ayant 30 kg de liant en moins pour la formulation aux cendres volantes et 15 kg de moins pour la formulation avec les laitiers notées respectivement T_{CV} et T_L pour liant ternaire avec cendres volantes (CV) ou avec laitier (L), les autres constituants du liant étant du ciment, CEM I, et de la fumée de silice (FS) (*Garcia et Verdier 2009*). Le tableau I – 4 donne les deux formulations qui ont été retenues.

Tableau I - 4 : Formulations pour 1 m³ optimisées des bétons FCH/bas-pH de (*Garcia and Verdier 2009*).

	T_{CV}	T_L
Constituants (kg)		
Ciment	136,9	76
FS	118,6	123,5
CV	109,5	0
Laitier	0	180,5
Paramètres de formulation (kg)		
E_{eff}/L_t (-)	0,44	0,41
SP (%)	1,3	1,3
E_{eff}	164	146
L_{total}	365	380
S (0/5)	829	807
G (5/8)	1014	986
G (8/12)	0	0

2.3.3. Formulation finale

Enfin, à partir de ces résultats, Thierry Leung a poursuivi le travail sur ces formulations avec pour objectif la limitation du retrait. Cependant, *Garcia et Verdier (2009)* montrent qu'il est difficile d'avoir ce retrait en respectant les autres critères. C'est pourquoi, cet objectif est passé à obtention d'un retrait analogue à celui d'un béton à hautes performances, soit, compris entre 500 et 600 μm .

La valeur optimale trouvée avec un rapport G/S de 1,1, ce qui change par rapport aux études précédentes (*Codina 2007; Garcia et Verdier 2009*) qui était de 1,2.

Ensuite, le problème d'amas de fumée de silice qui se retrouve même dans la fumée de silice DM Condensil utilisée par Garcia et Verdier (utilisée justement pour limiter les agglomérats) a été solutionné par une méthode de cobroyage des composants des liants anhydres (cette méthode de cobroyage sera présentée dans le Chapitre II).

Leung s'est ensuite intéressé au rapport E_{eff}/L_t et à la teneur en superplastifiant dans les formulations. Le rapport E_{eff}/L_t a été ramené à 0,4 pour les deux formulations mais le dosage en

superplastifiant a été augmenté jusqu'à 1,5% afin d'assurer l'affaissement de 10 cm au bout des deux heures.

Le tableau I – 5 présente les formulations finales obtenues par Leung.

Tableau I - 5 : Formulations de bétons FCH/bas-pH pour 1 m³ par (Leung Pah Hang 2015).

	T _{CV}	T _L
Constituants (kg)		
Ciment	140,6	76,0
FS	121,9	123,5
CV	112,5	0
Laitier	0	180,5
Paramètres de formulation (kg)		
E_{eff}/L_t (-)	0,40	0,40
SP (%)	1,5	1,5
E_{eff}	150	152
L_{total}	365	380
S (0/5)	845	855
G (5/8)	938	949
G/S	1,10	1,10

A partir de ces résultats, l'Andra a choisi de retenir ces deux formulations comme référence méthodologique. Dans sa très forte teneur en laitier de haut fourneaux, et très faible teneur en ciment, la formulation T_L est plus intéressante. Ce travail de thèse se portera plus particulièrement sur cette formulation.

3. Sollicitation chimique par carbonatation sous eau

Dans le cas du projet Cigéo, la carbonatation se fait sous eau. Cette attaque est plus agressive que la carbonatation atmosphérique. Cependant, l'attaque sous eau est moins étudiée que la carbonatation atmosphérique d'autant plus sur les bétons bas-pH. C'est pourquoi cette partie se concentre sur la carbonatation atmosphérique mais sur des bétons proches de ceux étudiés dans ce travail de thèse.

La carbonatation est une pathologie naturelle très courante des matériaux cimentaires. Cette attaque tire son nom de la réaction chimique qui la caractérise, menant à la formation de phases carbonatées en présence de dioxyde de carbone. Dans le cas des bétons, les produits de cette réaction sont des carbonates de calcium (CaCO₃) qui peuvent être amorphes ou cristallins et donc sous forme de vaterite (hexagonal), d'aragonite (orthorhombrique) ou de calcite (trigonal) (trois formes polymorphes classées par cristallinité croissante) (Šauman 1971). Ces trois formes cristallines sont représentées dans la figure I – 5.

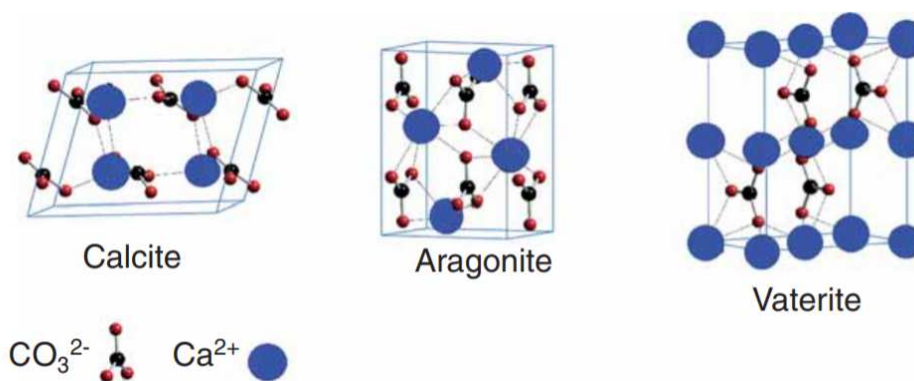


Figure I - 5 Cristallinité des trois forme de carbonates de calcium (Maleki Dizaj et al. 2015).

La formation des carbonates se fait par réaction entre les ions calcium Ca^{2+} et les ions carbonates CO_3^{2-} , les premiers venant de la neutralisation des hydrates du béton, les seconds de la solution interstitielle. La décalcification des hydrates provient des gradients de concentration de calcium entre la solution porale du béton et la solution d'attaque. La concentration en calcium de la solution interstitielle diminuant, les hydrates se dissolvent jusqu'au retour d'équilibre entre la concentration en solution de calcium et en phase solide (Perlot 2005). La solution interstitielle est enrichie en carbonates lors de l'attaque pour carbonatation sous eau. Les carbonates migrent de la surface extérieure du béton vers le cœur de la matrice cimentaire par diffusion. La présence de carbonates au sein de la matrice cimentaire dépend du pH de la solution interstitielle. En effet, en regardant le diagramme de prédominance des carbonates, représentés par la figure I – 6, les carbonates ne sont présents qu'à partir d'un pH supérieur à 7,1 et majoritaire à partir d'un pH de 10,1. La solution interstitielle des bétons FCH/bas-pH ont un pH de 11, le carbonates seront donc présents lors d'une carbonatation sous eau.

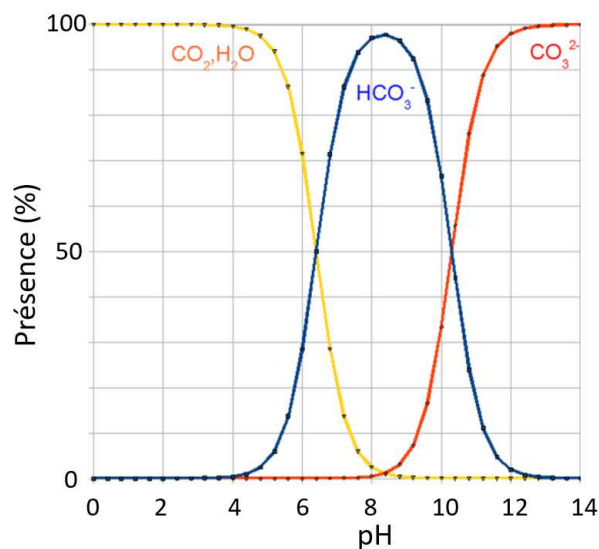


Figure I - 6 : Diagramme de prédominance des carbonates

Quasiment toutes les structures en béton sont en contact avec l'air atmosphérique, donc tous les ouvrages sont potentiellement soumis à cette attaque. Dans les cas les plus graves, cette attaque peut aller jusqu'à la rupture de structure en béton. De ce fait, la carbonatation atmosphérique reste l'attaque chimique la plus étudiée, car la plus courante. Dans le cas de la carbonatation atmosphérique, les carbonates proviennent de la dissolution du dioxyde de carbone gazeux, dissout dans la solution interstitielle basique des matériaux cimentaires. La figure I – 7 montre schématiquement comment les structures en béton armé peuvent être touchées par la carbonatation atmosphérique.

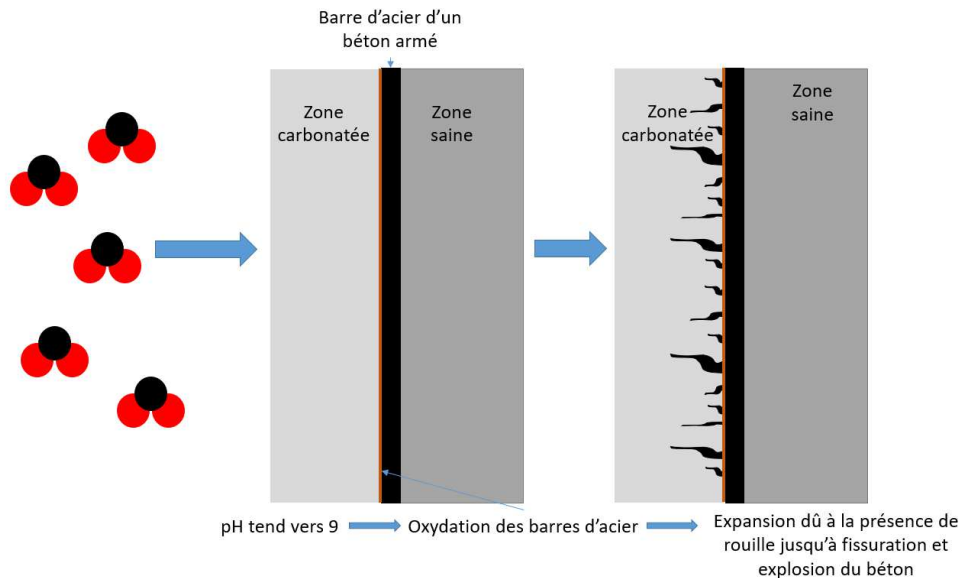


Figure I - 7 : Effet de la carbonatation atmosphérique sur du béton armé.

Comme chaque attaque chimique, la carbonatation est régie par un mécanisme réactionnel. Connaître et comprendre ce mécanisme permet de mieux appréhender quels seraient ces effets sur les bétons FCH/bas-pH.

3.1. Mécanisme réactionnel de la carbonatation

En milieu alcalin comme c'est le cas pour les bétons (même FCH/bas-pH), le CO_2 se dissout selon l'équation I – 8 :



Les hydroxydes (HO^-) sont consommés et donc leur concentration dans la solution interstitielle diminue lors de la formation des carbonates, pour compenser cette disparition et maintenir l'équilibre chimique, les phases hydratées des pâtes de ciment : portlandite, C-S-H et l'ettringite se dissolvent. Les hydrates vont se dissoudre dans l'ordre suivant (Andra 2005) :

- la portlandite (équation I – 9) en premier ;
- puis les C-S-H (équation I – 10) qui formera en plus des carbonates de calcium, un gel de silice ;
- les aluminates de calcium et/ou sulfo-aluminates de calcium hydratés pour terminer (équation I – 11).



La dissolution de ces hydrates libère des ions calcium qui vont réagir avec les carbonates et précipiter sous forme de carbonates de calcium (équation I – 12).



La précipitation d'une ou l'autre des différentes phases de carbonates de calcium dépend de la température, du pH, de la nature des réactifs, des concentrations en calcium et carbonates (Drouet 2010; Auroy 2014). Selon ces auteurs, l'ordre de la stabilité des phases en fonction du pH entre 8 et 13 est la vatérite, puis l'aragonite et enfin la calcite. La température change les domaines de prédominance des carbonates : en augmentant la température (50 °C), les phases sont stables à des pH supérieurs qu'à température ambiante. Enfin, les réactifs les plus cristallins (portlandite) vont former préférentiellement un produit de carbonatation cristallin (calcite) alors qu'un réactif amorphe (C-S-H) va plutôt former un carbonate de calcium moins cristallin (carbonate de calcium amorphe ou vatérite) (Drouet 2010; Auroy et al. 2018).

Lors de la carbonatation des C-S-H, leur ratio C/S diminue, traduisant ainsi leur décalcification au profit de la formation de calcite. C'est seulement lorsque les C-S-H sont totalement carbonatés, que des gels de silice noté SH (équation I – 10) se forment (Auroy et al. 2018).

L'ettringite forme des carbo-aluminates et du gypse quand elle réagit avec du CO₂. Avec l'augmentation de la concentration en carbonates, les carbo-aluminates se transforment à leur tour en calcite et en alumine hydraté (équation I – 11) (Andra 2005).

Maintenant que le mécanisme réactionnel est connu, il est intéressant de se pencher sur les paramètres qui peuvent influencer la carbonatation. Certains peuvent l'accélérer, d'autres la freiner.

3.2. Paramètres influençant la carbonatation

Comme il a été abordé précédemment, les produits de la carbonatation peuvent être influencés par des paramètres extérieurs. Ce paragraphe a pour but de montrer que des paramètres peuvent aussi influencer la carbonatation comme sa vitesse, par exemple.

- La température

L'effet de la température n'est pas encore bien défini puisqu'elle influence plusieurs phénomènes antagonistes :

- la concentration en calcium libre et en carbonates diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, la quantité de carbonates de calcium précipités diminue du fait de la diminution des réactifs ;
- cependant, les travaux de Lin et al. (2015) montrent une augmentation de la profondeur de dégradation par carbonatation quand la température avec celle de la température de 30 °C à 50 °C. Ceci s'explique par une augmentation de l'énergie

d'activation de la réaction, la température ayant un effet catalyseur bien connu pour les réactions endothermiques.

- La concentration

Sterpenich et ses collaborateurs montrent dans leurs travaux de carbonatation sous eau (*Sterpenich et al. 2009*) que plus la pression partielle du CO₂ mis en bullage sous eau est importante, plus il y aura des carbonates et plus la carbonatation sera rapide. Ceci étant déjà mis en avant lors de travaux de dégradation de béton par carbonatation atmosphérique (*Atiç 2003; Borges et al. 2010; Hyvert et al. 2010*).

Cependant, lorsqu'il y a une concentration en CO₂ importante, au-delà de 5%, le matériau cimentaire subit aussi une attaque acide et la dégradation des échantillons ne serait pas représentative de la réalité.

- Le pH

Un pH neutre ou acide intensifie la décalcification de la portlandite et des C-S-H, augmentant ainsi la précipitation par déplacement des équilibres chimiques d'après la loi de Le Châtelier (*Brown 1981*). En effet, les solutions interstitielles des bétons sont assez basiques. En les mettant en contact avec une solution acide ou neutre, il y aura un phénomène d'hydrolyse qui aura lieu, favorisant la dissolution des hydrates. Ceux-ci étant déjà dissous, l'attaque par carbonatation qui a lieu par la suite peut se produire plus rapidement : les calciums sont déjà présents pour précipiter avec les carbonates.

3.3. Effets de la carbonatation sur les propriétés des matériaux cimentaires

Ce paragraphe est consacré aux résultats issus de la littérature sur les modifications des propriétés des bétons soumis à la carbonatation atmosphérique. Les études se faisant sous carbonatation sous eau n'étant pas nombreuses et encore moins sur les bétons FCH/bas-pH, des résultats de carbonatation atmosphérique sont présentés pour alimenter la description car même si l'origine des réactifs ne sont pas identiques (dissolution de CO₂ dans un cas et présence de CO₃²⁻ déjà présent dans l'eau interstitielle), ces attaques résultent toutes deux en précipitation de carbonates de calcium (équation I – 12) qui participent à la modification des propriétés suivantes.

3.3.1. Minéralogie

Auroy et al. (2015) réalisent des pâtes de ciment issus de CEM I, CEM III/A, CEM V/A et FCH/bas-pH (mélange de CEM I 37,5% ; cendres volantes 30% ; fumée de silice 32,5% en masse total de liant) avec un ratio E/L de 0,40. Les échantillons sont laissés pendant 2 semaines dans leurs moules avant d'être démoulés et laissés en cure pendant 4 mois en une solution prévenant la lixiviation des échantillons. Leur essai de carbonatation atmosphérique accéléré a été réalisé à 25 °C, 55% d'humidité relative et 3,0% de CO₂. Enfin, l'avancement de la dégradation est observé par ATG et DRX. Ils observent que pour tous les échantillons, l'état de carbonatation

(quantité de carbonate de calcium produit) devient stable après 100 jours de dégradations ; vérifié par *Wu et Ye (2017)* qui réalisent une carbonatation atmosphérique avec les mêmes paramètres sur des ciments Portland (CEM I) et sur des mélanges binaires de CEM I et cendre volante (30% en masse) ou de laitier (70% en masse) et des mélanges ternaires avec CEM I, cendres volantes et laitiers (deux mélanges ternaires avec respectivement des pourcentages en masse de cendre volante/laitier de 10/54 et 30/30). Le rapport E/L est gardé à 0,5 pour tous les mélanges et les échantillons sont gardés dans une chambre humide pour cure pendant 1 an après démoulage. Enfin, les échantillons sont soumis à une carbonatation atmosphérique à 20 °C, 75% d'humidité relative et 3% de CO₂ jusqu'à 84 jours. Les effets de la dégradation ont été observés par MIP et ATG. La nature des carbonates de calcium produits dépend des réactifs présents dans les liants : plus il y a de la portlandite, plus il y aura de la calcite (cas du ciment Portland ou CEM I). À l'inverse, moins il y en aura, plus ce sera de la vatérite ou de l'aragonite qui sera formée (cas des ciment avec additions pouzzolaniques) (*Wu and Ye 2017*). De plus, comme il a été vu précédemment cela dépend de la nature cristalline des réactifs de départ : un élément cristallin (portlandite) va former un élément cristallin (calcite) et un élément amorphe (C-S-H) va former un élément moins cristallin (vatérite) (*Drouet 2010; Auroy et al. 2018*).

Durant leur analyse, les auteurs observent aussi un changement dans la microstructure, induit par le changement de minéralogie. Le paragraphe suivant y est consacré.

3.3.2. Microstructure

Pour les essais de *Auroy et al. (2015)* décrits précédemment, la porosité totale accessible à l'eau des pâtes de ciment avec substitution diminue de 5,5% lors de la carbonatation, alors que pour *Wu and Ye (2017)*, dont les essais sont décrits précédemment, la porosité des échantillons avec substitution augmente de 30%. Alors que celle des ciments avec beaucoup de clinker (CEM I) diminue de 15%. Dans les deux travaux, un raffinement de la porosité est observé dû à la carbonatation pour les ciments avec le plus de clinker dans leur composition, alors qu'un grossissement de la porosité a lieu pour les ciments avec additions pouzzolaniques. Cette augmentation semble être due à la carbonatation d'hydrates dont la taille serait plus importante à cause du ratio E/L_t élevé de ses liants : 0,5 (*Lawrence et al. 2007; Moorehead 1986*).

La porosité au niveau de la zone de transition interfaciale (Interfacial Transition Zone : ITZ), zone d'interface entre la pâte hydratée et les granulats, diminue lors de la carbonatation (*Branch et al. 2018*). Cette observation est faite sur des bétons réalisés à partir de ciment Portland et sur des échantillons avec remplacement du ciment par de la cendre volante. Les bétons avec cendres volantes ont une diminution de porosité bien plus importante (83% à comparer à 50% pour les bétons au ciment Portland). L'influence de la carbonatation est moins importante sur la porosité de l'ITZ : diminution de 17% pour les bétons Portland et 75% pour les bétons au cendres volantes.

Morandeau et al. (2015) ont réalisé une étude sur l'influence du pourcentage de cendres volantes dans le liant sur la résistance à la carbonatation. Pour cela, ils réalisent des échantillons de ciment Portland avec 3 taux de substitution (en volume) de cendres volantes : 0%, 30% et 60% avec des ratios E/L de 0,45. Les échantillons sont gardés en cure entre 6 et 11 mois (pour les formulations sans et avec cendres volantes respectivement). Puis ces échantillons sont soumis à la carbonatation atmosphérique à 25°C, 63% d'humidité relative et 10% de CO₂. L'avancement de la carbonatation est observé par DRX, projection de phénolphtaléine, GRAM, PIM et ATG.

Ils observent une augmentation de la profondeur de carbonatation avec l'augmentation de la quantité de cendres volantes dans le liant. En effet, ils observent une présence de CaCO_3 jusqu'à 35 mm de profondeur pour les échantillons à 30% de cendres volante alors que leur présence est observée jusqu'à plus de 50 mm pour les échantillons à 60% de substitution de cendres volante au bout de 4 semaines de carbonatation. Ceci est due à une porosité qui augmente avec l'ajout de cendres volantes. Cependant, ils observent le même phénomène qu'*Auroy et al. (2015)* : la quantité de carbonates de calcium produits diminue avec l'augmentation de la quantité de cendres volantes dans le liant : 6 mol.l⁻¹ de pâte avec 30% de cendres volantes et 3 mol.l⁻¹ de pâte avec 60% de cendres volantes. La carbonatation affecte donc moins les pâtes avec cendres volantes. Cependant, des résultats contradictoires ont été obtenus par *Hussain et al. (2017)* : ces auteurs ont réalisés des essais de carbonatation atmosphérique entre 30 °C et 35 °C, 60% et 70% d'humidité relative et 5% de CO_2 après 28 jours de cure sur béton avec ciment Portland, mais aussi sur des mélanges de liant binaire : ciment Portland et cendre volante (substitutions en masse de cendres volantes de 30%, 26% et 20%). Le rapport E/L a été varié à 0,35 ; 0,50 et 0,65 respectivement avec le taux de substitution. Pour chaque rapport E/L des échantillons avec ciment Portland seul ont été réalisés pour comparaison. La profondeur de carbonatation a été mesurée par phénolphthaléine, et les résultats montrent une même profondeur de carbonatation pour les deux types de béton à même rapport E/L (37 mm pour les échantillons à rapport E/L de 0,35, 58 mm pour E/L de 0,50 et 63 mm pour E/L de 0,65). Cette étude montre qu'entre béton avec juste ciment Portland et béton avec cendre volantes, il n'y a pas de différence de profondeur de dégradation. Cependant, dans cette étude, la quantité de carbonates de calcium formé n'a pas été mesurée. Or les études précédentes montrent que cette quantité peut diminuer avec l'apport de cendre volante. Enfin, cette étude confirme l'influence de la porosité (induite par le rapport E/L) sur la profondeur de carbonatation. Plus le béton est poreux, plus celui-ci aura une profondeur de carbonatation élevée.

3.3.3. Propriétés de transfert

Auroy et al. (2015), dont les essais sont décrits précédemment, observent que la carbonatation a un effet sur la perméabilité aux gaz : K_e augmente 5.10^{-23} m^2 à 8.10^{-21} m^2 pour le liants FCH/bas-pH mais diminue très peu : de 3.10^{-22} m^2 à 1.10^{-22} m^2 pour le liant au CEM I. La précipitation des carbonates de calcium ne semble pas compenser la dissolution des hydrates. Ces résultats sont confirmés par *Neves et al. (2015)* qui ont réalisé des essais de perméabilité sur des échantillons de bétons fait à partir de ciment Portland CEM I, CEM II/A-L (20% en masse de filler), CEM IV/A-V (30% en masse de cendres volantes) et les échantillons soumis à une carbonatation atmosphérique accélérée (5% CO_2 , 65% d'humidité relative et 20 °C). Leurs résultats montrent que le coefficient de la perméabilité à l'air augmente avec le taux de carbonatation.

3.3.4. Propriétés mécaniques

Hussain et son équipe (2017) ont aussi réalisé des essais mécaniques : la résistance en compression, la résistance en flexion et le module d'Young. Les résultats de la résistance en compression montrent qu'après 1 an de dégradation, les échantillons avec cendres volantes ont

tous une résistance égale ou supérieure aux échantillons avec ciment Portland avec le même rapport E/L (45 MPa pour les deux échantillons à rapport E/L de 0,35, 40 MPa pour l'échantillon avec cendre volante et 37 MPa sans cendre volante pour le rapport E/L de 0,50 et 37 MPa et 33 MPa pour les échantillons avec et sans cendres volantes respectivement pour le rapport E/L de 0,65). La différence entre les échantillons avec et sans cendres volante se voit plus avec l'augmentation du rapport E/L, et donc avec la porosité. La même tendance est observée pour la résistance à la flexion : les échantillons sans cendres volantes ont des résistances identiques ou plus faibles que les échantillons avec cendres volantes au bout d'un an de carbonatation : les échantillons à rapport E/L de 0,30 ont tous les deux une résistance en flexion de 7,8 MPa. Pour le rapport E/L de 0,50 MPa, les échantillons avec et sans cendres volantes ont respectivement 7,0 MPa et 6,7 MPa. Enfin, pour le rapport E/L de 0,65, les échantillons avec et sans cendres volantes ont des résistances en flexion de 6,0 MPa et 5,0 MPa. Les résultats pour le module d'Young montrent un comportement inverse : les échantillons sans cendres volantes ont des modules plus élevés que les échantillons avec cendres volantes : 37 MPa et 32 MPa (sans et avec respectivement) pour le rapport E/L de 0,30. La carbonatation atmosphérique semble donc rendre le béton plus fragile, et l'ajout de cendres volantes semble limiter cet effet : le béton admet moins de déformation avant rupture. Ces résultats sont confirmés par *Merah et Krobba (2017)* qui réalisent des essais sur des bétons avec deux types de ciment : un CEM I et un CEM II. Les rapports E/C de chacun des bétons est de 0,51 et 0,55 respectivement. Les échantillons sont mis en cure en salle humide (humidité relative supérieure à 95%) pendant 28 jours. Puis ces échantillons subissent une carbonatation accélérée à 20°C, entre 40% et 80% d'humidité relative et avec 50% de CO₂ pendant 7, 14 et 28 jours. Des échantillons de référence sont placés dans une pièce à température ambiante de 20 °C durant les mêmes échéances afin d'y subir une carbonatation naturelle. Ils étudient l'influence de la carbonatation sur la résistance en compression et sur leur ductilité. Les résultats montrent qu'à toutes les échéances, les échantillons carbonatés atteignent la rupture avant les échantillons de référence : à $42,29 \pm 1,09$ MPa contre $45,20 \pm 1,24$ MPa respectivement à 7 jours, $43,47 \pm 1,99$ MPa contre $45,57 \pm 1,17$ MPa respectivement à 14 jours et $49,67 \pm 2,43$ MPa contre $42,14 \pm 4,20$ MPa respectivement à 28 jours. Ils formulent l'hypothèse que la ductilité de leur échantillon est due à la formation de calcite dans le système poreux de la matrice cimentaire.

Pour conclure sur les effets induits par la carbonatation atmosphérique, la profondeur de dégradation semble plus importante pour les échantillons à liant composite (avec fumée de silice, cendres volante et/ou laitier de haut fourneau) que les échantillons avec juste des liants au CEM I même si le volume total de carbonates produits est moins important dans les liants avec substitution. La profondeur du front de dégradation dépendant aussi de la porosité de l'échantillon. Or cette dernière propriété semble pouvoir diminuer comme une augmenter avec la carbonatation. Cela semble dépendre de qui de la dissolution des hydrates (augmentation) ou de la précipitation des carbonates de calcium (diminution) prend le dessus. La précipitation de carbonates de calcium semble induire une augmentation de la ductilité des échantillons de béton. Les substitutions semblent diminuer l'effet de la carbonatation sur la résistance en compression et en flexion. Enfin, la carbonatation semble augmenter la perméabilité sur les échantillons avec substitution. Cela reste des résultats obtenus pour la carbonatation atmosphérique, et la méthode

de diffusion est différente pour la carbonatation sous eau (gradient de pression pour la première attaque et gradient de concentration pour la deuxième). La profondeur du front de dégradation peut donc être influencé par le type d'attaque. L'effet sur la dissolution des hydrates peut aussi être plus important sur la carbonatation sous eau que sur la carbonatation atmosphérique (équilibre solide/liquide à la place de solide/gaz plus stable). Enfin, la précipitation de carbonates de calcium due à la présence de carbonates et de calcium sous forme d'ion ne devrait pas changer entre la carbonatation sous eau et atmosphérique. Les effets induits par ces précipitations, comme l'augmentation de la ductilité etc. devraient être identiques.

4. Attaque sulfatique externe

Les attaques sulfatiques externes sont des dégradations liées à des réactions entre les phases cimentaires et les ions sulfates SO_4^{2-} contenus dans l'eau de l'environnement extérieur au béton. Ces ions peuvent provenir de la pollution de l'air, de microorganismes, des eaux environnantes. A titre d'exemple, les eaux interstitielles dans les argilites du Callovo-Oxfordien, prises en exemple pour cette étude, présentent des concentrations en sulfates de $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (Vinsot et al. 2008).

Avec l'augmentation de la pollution atmosphérique ainsi que la multiplication de structures off-shore, de nombreuses études ont caractérisé l'évolution des résistances des matériaux cimentaires face aux attaques sulfatiques externes. Les bétons subissant cette attaque, sont distingués par une expansion due à la formation de phase expansives : l'ettringite et le gypse. Elles sont appelées expansives car leur volume molaire est plus important que les hydrates, comme le montre le tableau I – 6 qui regroupe les volumes molaires de la portlandite, du gypse et de l'ettringite :

Tableau I - 6 Volumes molaires des composés du béton.

	Masse molaire (g)	Masse volumique (g.cm^{-3})	Volume molaire (ml)
Portlandite	74,1	2,23	33,2
Gypse	622,3	1,99	312,7
Ettringite	1236,6	1,73	714,9

L'ettringite se forme avant tout dans la porosité des matériaux cimentaires et exerce une pression dans le matériau lorsqu'elle n'a plus de place pour se former. Cette pression finit par induire un endommagement local et conduit à une expansion du matériau (Scherer 2004). Un gonflement et une fissuration du matériau sont possibles car cette ettringite est plus volumineuse que les hydrates.

Ces deux phases sont cristallines et peuvent donc être observées par DRX.

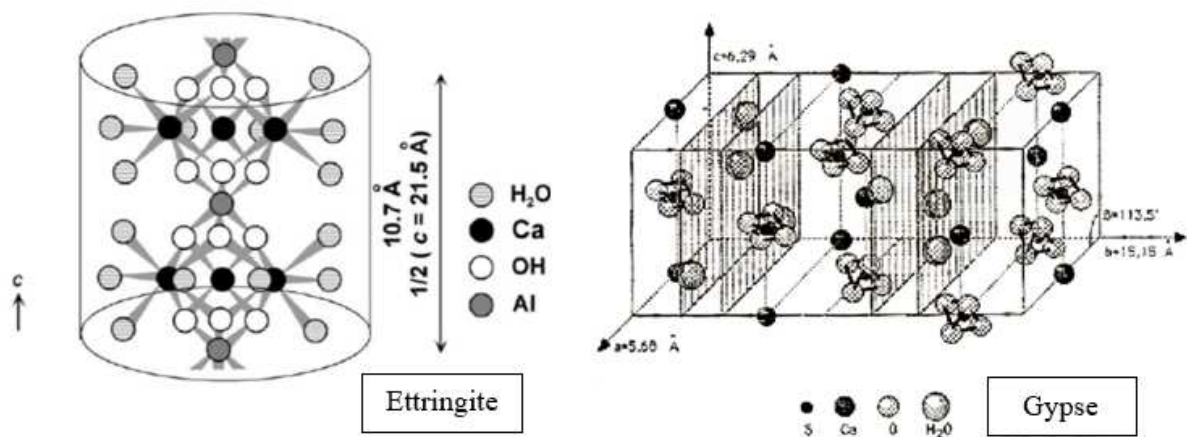


Figure I - 8 : Structure cristalline de l'ettringite reprise de (Cody et al. 2004) et du gypse reprise de (Jaffel 2007).

La figure I – 7 représente la structure cristalline de l'ettringite et du gypse. L'ettringite a un système cristallin trigonal alors que le gypse a un système cristallin monoclinique.

L'expansion due à ces phases peut mener jusqu'à la rupture des structures en béton. Il est donc important de comprendre le mécanisme réactionnel de cette attaque et de voir ce qui la favorise.

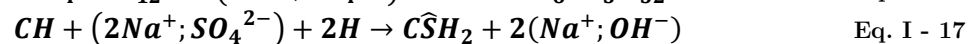
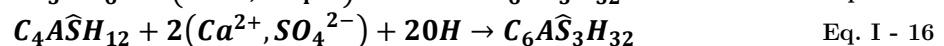
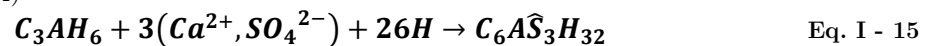
4.1. Mécanisme réactionnel de l'attaque sulfatique

Les recherches menées depuis plusieurs décennies sur les attaques sulfatiques (Gollop and Taylor 1996 ; Santhanam et al. 2002a ; Rozière et al. 2009 ; Cefis and Comi 2017; Ma et al. 2018) ont permis de définir le mécanisme de la dégradation des matériaux cimentaires induit par les attaques sulfatiques. Il se déroule en deux temps (équations I – 13 à I – 17) :

- dissolution de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et des C-S-H dans la solution porale :



- formation d'ettringite secondaire ($\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), parfois accompagnée de la formation de gypse ($\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$) :



L'apparition d'ettringite et de gypse lors d'attaques sulfatiques sur des matériaux cimentaires a été observée par différents auteurs (Maltais et al. 2004; Rozière et al. 2009; Schmidt et al. 2009) confirmant les résultats de (Gollop et Taylor 1996). Cependant, d'après (Damidot et Glasser 1993), puis confirmé par (Schmidt et al. 2009), le gypse n'apparaît que lorsque la teneur en sulfates dans la solution d'attaque dépasse $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Et ceci est expliqué par le fait que l'ettringite est plus stable thermodynamiquement que le gypse. Dans le cas du COx, la concentration en sulfates est de $1,56.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, il ne devrait donc avoir apparition de gypse.

Les sulfures présents dans les ciments et les laitiers peuvent jouer un rôle dans le transport de sulfates au sein d'une matrice cimentaire si leur quantité est suffisante (Stephant 2015). Cependant, les quantités de sulfures présents dans la formulation étudiée est faible par rapport à la concentration de sulfates en solution d'attaque (cf. Chapitre II.). Par conséquent l'influence des sulfures est considérée comme négligeable dans cette étude.

Les analyses microstructurales, comme les analyses par diffraction aux rayons-X, ont permis de mettre en évidence différentes zones en fonction de la profondeur caractérisées par la présence ou non de portlandite, de gypse et d'ettringite dans des matériaux dégradés par attaques sulfatiques (Schmidt et al. 2009).

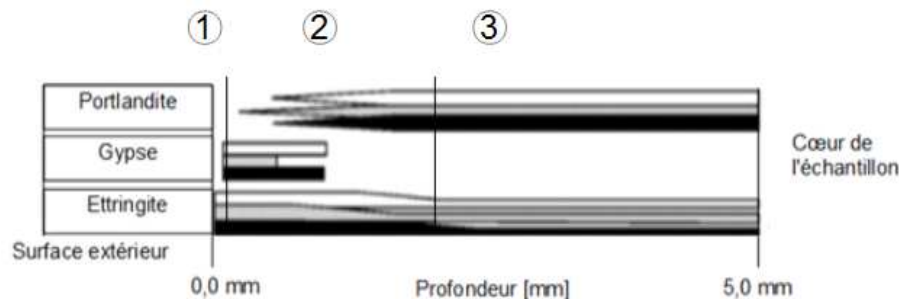


Figure I - 9 : Changement des phases en fonction de la profondeur de pénétration de sulfates externes pour des échantillons mis 56 jours dans une solution à $3,10 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ de sulfate de sodium d'après (Schmidt et al. 2009).

La figure I – 9 représente le changement de phases en fonction de la profondeur de pénétration des sulfates pour des échantillons de mortier avec ciment Portland (blanc), ciment Portland et 5% de calcaire (en gris) et ciment Portland et 25% de calcaire (en noir). Ces résultats proviennent d'échantillons laissés pendant 56 jours en solution à $3,10 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ de sulfate de sodium. Cette figure montre qu'il y a trois zones distinctes :

- zone 1 : seule l'ettringite est cristallisée ;
- zone 2 : le gypse précipite accompagné par une diminution de la concentration d'ettringite ;
- zone 3 : dissolution de la portlandite.

La succession de ces zones précise l'ordre des mécanismes réactionnels induits par les attaques sulfatiques : 1/ dissolution des composés calciques ; 2/ formation d'ettringite secondaire et de gypse dans les pores et à l'interface pâte/granulats ou sur l'ettringite primaire. L'analyse de la formation de gypse et d'ettringite permet donc de déduire la profondeur de pénétration des sulfates. Pour le cas de bétons FCH/bas-pH, la dissolution de portlandite est consommée par réaction pouzzolanique et ne pourrait donc pas être utilisée comme indicateur de profondeur de pénétration. La dissolution de C-S-H pourrait être envisagée à la place. L'analyse dans le temps de ces formations et dissolutions permet d'avoir une idée de la vitesse de dégradation des bétons.

La vitesse de dégradation pouvant être influencée, tout comme la carbonatation, par des paramètres extérieurs qui vont être présentés dans le paragraphe suivant.

4.2. Paramètres influençant l'attaque sulfatique

Tout comme la carbonatation, l'attaque sulfatique externe peut être influencée par des paramètres extérieurs telles que la température, la concentration des sulfates et le pH :

- La température

La température modifie les phases formées par la réaction des sulfates, notamment par déplacement des constantes de précipitation. Pour les ouvrages soumis à une température extérieure inférieure à 15 °C, il est possible de générer de la thaumasite, de formule cimentaire $C_3S\hat{C}SH_{15}$ et donc de générer des gonflements lors d'attaques sulfatiques (*Pipilikaki et al. 2008, 2009*).

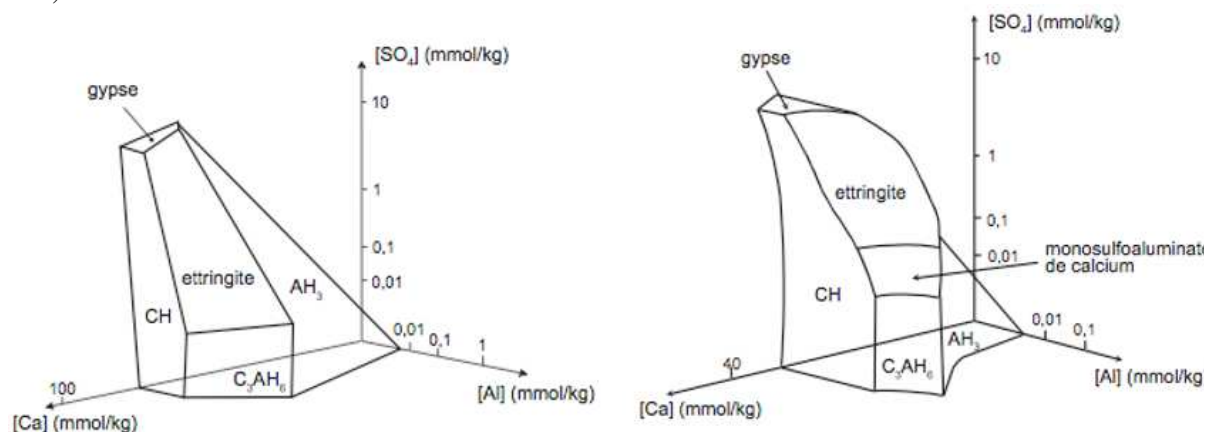


Figure I - 10 : Stabilité des sulfoaluminates en fonction de la température à 25 °C (à gauche) et à 85 °C (à droite) d'après (*Damidot and Glasser 1992 et 1993*).

La figure I – 9 montre la stabilité des sulfoaluminates (dont font partie les produits de l'attaque sulfatique) en fonction de la température. L'ettringite et le gypse n'ont en effet pas les mêmes domaines de stabilité entre 20 °C et 85 °C.

- La concentration

Les concentrations en sulfates des solutions d'attaques jouent un rôle prépondérant dans la dégradation. En effet, (*Santhanam et al. 2002*) montrent dans leurs essais que les échantillons de mortier au ciment Portland arrivent à rupture plus vite lorsque la concentration en sulfate de sodium est plus élevée : 30 semaines pour une concentration de 1,562 mmol.mol⁻¹ de SO_3 alors qu'il ne faut que 12 semaines pour une concentration de 25,000 mmol.mol⁻¹ de SO_3 . De plus, comme il a été dit précédemment, le gypse et l'ettringite ne sont pas stables pour les mêmes concentrations de sulfates (gypse stable à des concentrations proches de 10 mmol.kg⁻¹, contrairement à l'ettringite). La concentration des sulfates a donc un effet sur la nature des produits issus des attaques.

- Le pH

De plus, le pH de la solution d'attaque aura une importance dans la vitesse de dégradation des échantillons (*Brown 1981*). Un pH neutre ou acide (inférieur ou égal à 7) provoque l'hydrolyse augmentant ainsi la vitesse de dissolution des hydrates, permettant ainsi aux sulfates de réagir plus vite avec les calciums présents et disponibles lorsque c'est possible.

Le pH influence aussi la forme sous laquelle seront présent les sulfates en solution. La figure I – 11 représente le diagramme de prédominance des espèces sulfatées en solution en fonction du pH. En diminuant le pH de la solution d'attaque en dessous de 8, les sulfates ne seront seuls dans la solution. La surface des échantillons de béton peut donc être soumise à une légère attaque acide. Cependant, dans la matrice cimentaire où la solution interstitielle a un pH de 11, seuls les sulfates seront présents.

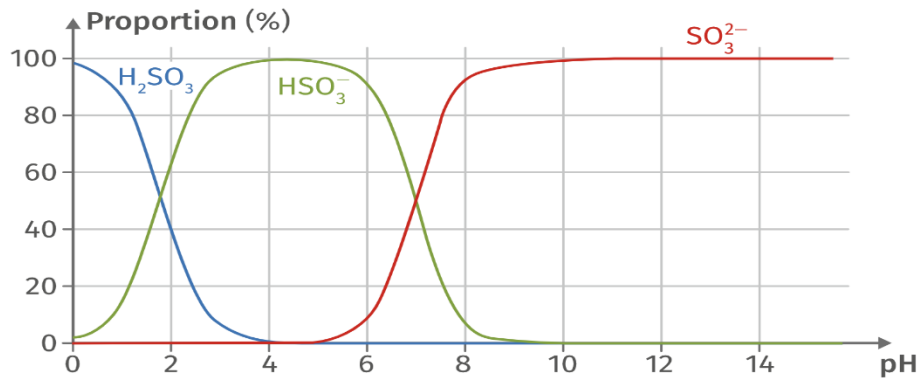


Figure I - 11 : Diagramme de prédominance des espèces sulfatées en fonction du pH.

4.3. Effets sur les propriétés des matériaux cimentaires

Peu d'études sont réalisées sur des bétons FCH/bas-pH, cependant, comme il a été dit précédemment, les bétons FCH/bas-pH sont des bétons avec des substitution (laitier de haut fourneau et fumée de silice). Les mécanismes réactionnels qui sont présentés dans cette partie sont donc tirés d'analyses de résultats obtenus principalement sur les bétons ordinaires mais avec des substitutions.

4.3.1. Microstructure

Deng et al. (2020) montrent par leur essais d'attaque sulfatique (Na_2SO_4) sur un ciment portland avec additions de cendre volante avec un rapport E/C de 0,5 soumis à une cure dans une salle humide à 98% d'humidité relative et à 20 °C que le sulfate de sodium a pour effet de diminuer la quantité de C-A-S-H et d'AFm formant de l'ettringite.

Dans leurs travaux, *Li et al. (2018)*, réalisent des essais sur des mortiers composés de ciment Portland ou de ciment alumineux avec du gypse ou de laitiers de haut fourneaux. 5 formulations avec 5 pourcentage en masse de laitier (0%, 5%, 15%, 25% et 35%) sont préparées. Le rapport E/L est gardé à 0,3 pour toutes les formulations. Les échantillons sont placés sous eau pour cure pendant 28 jours. La moitié des échantillons sont placés sous trois dégradations (solution à 5% massique de NaCl, solution à 5% de Na_2SO_4 et une solution à 5% de NaCl et 5% de Na_2SO_4) à 20°C jusqu'à 180 jours. Leurs résultats montrent que la porosité évolue en 3 phases durant 180 jours d'immersion des échantillons constitués de ciment Portland et de laitiers de hauts fourneaux :

- la première phase du début des essais jusqu'à 60 jours d'immersion : diminution de la porosité ouverte, principalement due à la continuité de l'hydratation de la phase cimentaire ;
- la deuxième phase de 60 jours à 120 jours d'immersion : début de la fissuration des échantillons due à la formation d'ettringite et de gypse ;
- troisième phase de 120 jours à 180 jours d'immersion : la porosité diminue de nouveau suite à la formation de sels de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) due au milieu concentré en chlorures pour les dégradations contenant les chlorures.

Rozière et al. (2009), réalisent des essais sur des mortiers contenant différents ciments (deux CEM I R, un CEM I PM ES, un CEM III PM ES) des laitiers de haut fourneaux et des cendres volantes. Seulement deux formulations ont été réalisées avec substitution (CEM I R et laitier et CEM I PM ES et cendres volantes). Les formulations de mortier ont aussi des rapport E/L variant de 0,35 (avec utilisation de superplastifiant), 0,50 et 0,65. Les échantillons de mortier ont été mis sous cure sous eau pendant 28 jours. Enfin, tous les échantillons ont été placés dans des solutions à 3,30 g.l⁻¹ ou 44 g.l⁻¹ de sulfates de sodium jusqu'à 1 an. L'expansion et le module d'Young de chaque échantillon ont été suivis durant les dégradations. Les résultats d'expansion des mortiers montrent que les échantillons avec substitution et avec un même rapport E/L ont des expansions faibles (inférieur à 200 $\mu m.m^{-1}$) contrairement aux échantillons avec seulement du ciment en liant (expansion variant entre 800 et 4500 $\mu m.m^{-1}$) et donc, semblent être moins sensibles à l'attaque sulfatique. De plus, les auteurs font la remarque que la création de fissures, provoque une augmentation de la vitesse de pénétration des ions sulfates à l'intérieur des échantillons et la dégradation s'accélère.

Enfin, d'après les travaux de *Brown and Badger (2000)* sur des carottes de bétons obtenus dans des dalles intérieures ou des garages de maisons du sud Californien. Ces bétons étaient réalisés à partir de CEM II avec cendres volante ou de CEM V. Les rapport E/C étaient compris entre 0,65 et 0,70. Des analyses à la microsonde ont été réalisés pour analyser la microstructure des échantillons. Les auteurs observent que le gypse tend à se former aux interfaces granulats/pâte (ITZ) de ciment alors que l'ettringite précipite dans les pores de la pâte de ciment ou sur les cristaux d'ettringite primaires déjà formés (nucléation).

4.3.2. Propriétés de transfert

Kandasamy et Shehata (2014) réalisent des essais sur des mortiers composés de ciment Portland uniquement, pour la référence, ainsi que sur des mortier ternaire composé de cendres volante et de laitier de haut fourneau (les pourcentages de chacune des additions pouvant aller de 15% à 40% en masse de la masse totale de liant). Le rapport E/L est gardé à 0,5 pour tous les mortiers et mis sous cure sous eau de chaux pendant 28 jours à 23°C. Ensuite, les échantillons sont mis dans une solution de sulfates de sodium concentrée à 5% jusqu'à 2 ans. La diffusion des chlorures est testée après 56 jours de dégradation selon la norme ASTM C1202. Durant leurs tests la charge électrique à travers les échantillons est mesurée et leurs résultats sont donnés en coulomb : valeurs en coulomb de 6500 pour la référence pour une valeur de 2500 pour le mélange

ternaire à 20% de cendre volante et 40% de laitier. Leurs résultats montrent que la diffusion des chlorures est plus faible pour les mortiers ternaires que pour la référence et plus le pourcentage de substitution est élevé plus la diffusion est faible. Ces résultats confirment une tendance à la résistance de l'attaque sulfatique externe par les bétons avec additions.

4.3.3. Propriétés mécaniques

Brown (1981) réalise des essais sur mortier composés de ciment Portland et plongés pendant 28 jours dans une solution de sulfate de sodium à pH constant (8,9) et concentration de sulfates à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. La concentration et le pH sont maintenus constant grâce à une addition de d'acide sulfurique à $2,0 \text{ mol.l}^{-1}$. Ses résultats montrent que la résistance à la compression diminue et de façon linéaire à partir de la deuxième semaine d'immersion. Dans ces travaux de 2007, puis de 2009, *Rozière (2007; 2009)* dont les expériences sur mortier sont décrites dans le paragraphe précédent, montre que le module d'Young d'échantillons de mortier ne diminue tout aussi linéairement qu'à partir de 90 jours d'immersion dans une solution sulfatique (mais pour une concentration plus faible de $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$): de $33,5 \text{ MPa}$ à 90 jours à 28 MPa à 140 jours d'immersions.

La résistance plus importante des mélanges contenant du laitier face aux attaques sulfatiques a été montrée par *Rondeux et al. (2014)*. Ce travail consiste à étudier l'évolution du module d'Young de mortier réalisés à partir de ciment avec substitution partielle de laitier de haut fourneau ou de cendre volante. Ces échantillons sont soumis une cure de 28 jours dans une eau saturée en chaux avant d'être placés dans une solution à $0,11 \text{ mol.l}^{-1}$ d'eau sulfatée pendant 1 an ou jusqu'à rupture le cas échéant. Les résultats obtenus montrent que la présence de laitiers limite la diminution du module d'Young : les échantillons avec 30% ou plus en masse de liant total, ont leur module d'élasticité qui ne diminue pas plus de 13% alors que les échantillons avec une quantité plus faible de liant (entre 0% et 20% en masse totale de liant) voient leur module d'Young diminuer de 20% à 33%.

Arel et Thomas (2017) ont réalisé des essais sur des mortiers contenant du ciment Portland avec des substitutions de différentes natures : cendres volante (10%, 20% et 30% de substitution en masse) et de métakaolins (5%, 10% et 15% de substitution en masse). Tous les échantillons ont un rapport E/C de 0,5 et sont mis sous cure sous eau. Ils sont plongés dans une solution à 7% de sulfates de sodium et à 8% de sulfates de magnésium pendant 23 semaines. Les résultats qu'ils obtiennent montrent une diminution de la résistance en compression pour tous les échantillons. Les diminutions les plus importantes sont observées pour les échantillons sans substitution (diminution de 46%). Pour les échantillons avec substitution de laitier et de métakaolins, la résistance en compression diminue plus avec la diminution de laitier ou de métakaolins dans la formulation (diminution de 32% avec 10% de cendre volante et diminution de 20% avec 30% de cendre volantes ; les résistances diminuent de 22% et de 12% pour les formulations avec substitution de 5% et de 15% de métakaolins respectivement). Pour la résistance en flexion, les diminutions les plus importantes sont observés pour les échantillons sans substitutions (diminution de 62%). Pour les échantillons avec cendres volantes, une augmentation est observée pour les échantillons à 20% et 30% de substitution (28% et 6% respectivement). Une diminution (19%) peut être observé pour l'échantillons à 10% de substitution en laitier. La résistance en flexion augmente avec la quantité de métakaolins : de 19%, de 34% et de 47% pour

les échantillons avec 5%, 10% et 15% de substitution en métakaolins. Les substitutions semblent diminuer les effets des attaques sulfatiques sur la résistance en compression et en flexion, mais la quantité de substitution de laitier semble devoir être comprise entre 20% et 30% pour un effet optimum selon cette étude.

Dans leurs travaux, qui sont décrits dans le paragraphe sur la microstructure, *Li et al. (2018)* obtiennent des résultats qui montrent que la résistance en compression diminue dépendamment de la concentration en laitier dans les formulation de béton. Pour les formulations contenant 0%, 5%, 15%, 25% et 35% de laitier en masse totale de liant, la résistance à la compression diminue respectivement de 28%, 17%, 14%, 8% et 10%. Ces résultats montrent un optimum de laitier dans la composition des liant permettant une résistance à l'attaque sulfatique plus important.

L'augmentation des résistances observée par *Arel et Thomas (2017)* ainsi que *Li et al. (2018)* sont principalement due aux réactions pouzzolaniques lentes qui comblent la porosité des matériaux durant les attaques. Afin, ces résultats confirment une résistance aux attaques sulfatiques plus importante des matériaux comportant des additions pouzzolaniques dans leur composition.

Pour conclure, l'attaque sulfatique se passe en plusieurs étapes : tout d'abord une décalcification des hydrates de la matrice cimentaire, donc des C-S-H pour les bétons FCH/bas-pH, puis formation de sulfoaluminates. L'ettringite étant le plus stable, c'est préférentiellement cet élément qui va se former.

L'attaque sulfatique externe provoque une extension des échantillons avant rupture (dû à la formation des sulfoaluminates). Les substitutions de laitier et de cendres volantes semblent diminuer cet effet. L'attaque sulfatique diminue les résistances en compression et en flexion. Les essais réalisés avec substitution montrent que ceux-ci ont des résistances qui ne diminues pas autant. Les bétons avec substitution, comme les bétons FCH/bas-pH devraient donc être plus résistant à l'attaque sulfatique.

5. Attaques des bétons par l'eau du Callovo-Oxfordien (COx)

Après avoir réalisé l'état de l'art sur les deux attaques simples, un état de l'art sur l'attaque couplée de la carbonatation et l'attaque sulfatique est réalisée. Cependant, peu d'étude sont réalisées sur les effets de cette attaque couplée sur les bétons FCH/bas-pH et seulement deux études sont présentées ici. Ces études se concentre sur l'attaque des bétons par l'eau du COx. Pour rappel, cette eau est chargée en carbonates et en sulfates et c'est pour cette raison que ce travail de thèse étudie l'attaque couplée carbonates-sulfates.

Garcia calvo et al. (2010) ont observé l'évolution de la conductivité hydraulique et le pH de la solution interstitielle d'échantillons de béton FCH/bas-pH composés de ciment Portland

(20% en masse de liant total), de cendres volantes (30%) et de fumée de silice (50%) et avec un rapport E/L de 0,5 face aux attaques de l'eau du CO_x.

La conductivité hydraulique K (perméabilité à l'eau) de ce béton FCH/bas-pH soumis à la solution d'eau souterraine a été mesurée pendant deux ans. Une pression appliquée sur l'eau souterraine grâce à de l'air comprimé impose le flux de l'eau à travers les échantillons. Les valeurs diminuent de $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ à $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$ ce qui pourrait être dû à une diminution de la porosité. Le pH a aussi été suivi et semble diminuer légèrement de 8,7 à 90 jours à 8,3 au bout des deux ans d'attaque. Or, la teneur en ions calcium de la solution interstitielle a été mesurée durant l'étude et cette concentration augmente de 1 mmol.l^{-1} à 90 jours à 5 mmol.l^{-1} au bout de 400 jours d'étude. Donc la diminution du pH est due à la décalcification de C-S-H, ce qui est en accord avec les observations de *Chen et al. (2004)* : le pH diminue avec le rapport C/S des C-S-H.

En 2014, *Dauzères et al. (2014)* étudient l'évolution physico-chimique de ciment Portland résistant aux sulfates et FCH/bas-pH (37% de CEM I, 30% de cendres volantes et 33% de fumée de silice – pourcentage massique par rapport à la masse le liant total). Les deux échantillons ont un rapport E/L de 0,40 et sont mis sous cure pendant 5 ans. Enfin, les échantillons sont résinés de telle sorte d'avoir une attaque unidirectionnelle. Une solution d'attaque est réalisée de telle sorte à avoir une composition chimique identique à l'eau du CO_x à 475 m de profondeur. De plus, une pression partielle de CO₂ de 1,3% afin d'avoir une concentration de $3,3 \text{ mmol.l}^{-1}$ de HCO₃⁻. Le pH de la solution est de 7,1. Enfin, les échantillons sont plongés dans cette solution jusqu'à 5 mois. Les auteurs analysent les échantillons au MEB, RMN et DRX à 1, 2 et 5 mois de dégradation. Ils montrent une décalcification importante des pâtes de ciment FCH/bas-pH. À 5 mois, ils observent une précipitation d'ettringite et de calcite. Cette dernière étant précipitée à la surface extérieure des échantillons et l'ettringite plus en profondeur enfin, de la silice amorphe est aussi observée à la surface des échantillons. La porosité a diminué et le graphique de la figure I – 10 montre le profil de la porosité en fonction de la profondeur de l'échantillon à 1 mois d'essais.

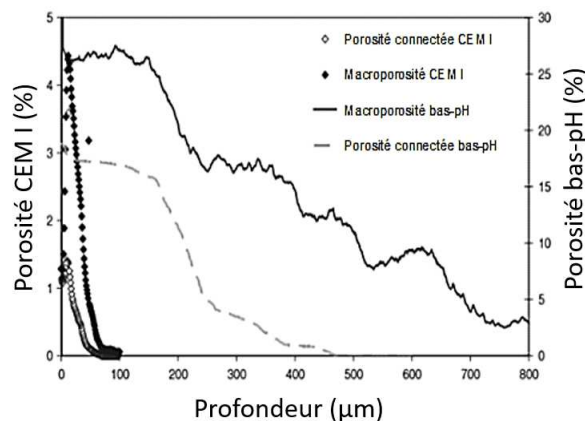


Figure I - 12 : Evolution de la porosité en fonction de la profondeur des échantillons FCH/bas-pH (*Dauzères et al. 2014*).

Les échantillons de pâte de ciment FCH/bas-pH montrent une plus grande décalcification que ceux de ciment Portland : au bout de 5 mois, la décalcification des premiers arrive jusqu'à une distance de 1,5 mm de la surface alors que pour les seconds, la portlandite ne se dissout que

jusqu'à une distance de 0,1 mm de la surface. Les auteurs supposent que cela est dû à deux phénomènes :

- la portlandite contenue dans le ciment CEM I a une réactivité importante avec les carbonates ce qui induit une formation d'une couche surfacique de carbonates de calcium obstruant la porosité ouverte et limitant la cinétique de propagation ;
- les FCH/bas-pH n'ayant pas de portlandite, ce sont les C-S-H qui se retrouvent directement en contact avec les carbonates, le pH diminue plus rapidement. Ces hydrates ne réagissent pas en surface et la diffusion des carbonates et des sulfates n'est pas freinée et ceux-ci peuvent diffuser plus loin dans le matériau.

Les bétons FCH/bas-pH devraient donc avoir une profondeur de dégradation importante comparé à des bétons à ciment Portland.

6. Modèle de diffusion existants

Les essais expérimentaux (même accélérés) permettent d'étudier les modifications des propriétés de transfert et mécaniques des bétons FCH/bas-pH, mais sur du court-terme (de l'ordre de quelques années au mieux). Pour évaluer ces modifications sur le long terme, de plusieurs centaines d'année, la modélisation numérique est nécessaire.

Comme il a été vu dans les parties précédentes, les mécanismes réactionnels des deux attaques sont liés à des ions agressifs dont la présence dans le béton dépend de leur diffusion au sein de la matrice cimentaire. Un modèle de diffusion est donc réalisé dans ce travail de thèse et une étude sur l'état de l'art de modèles de diffusion existants est nécessaire. De plus, la carbonatation atmosphérique étant plus simple à réaliser, c'est donc cette attaque qui est modélisée en premier. Cette partie décrit donc des modèles de diffusion développés pour traduire la diffusion de CO₂ par différents auteurs à travers ces dernières décennies.

Les modèles de diffusion sont tous basés sur la seconde loi de Fick (équation I - 18) ou sur l'équation de Nernst-Planck (équation I - 21) qui décrivent la diffusion d'un élément chimique dans la matière.

La seconde loi de Fick décrit le déplacement d'un élément chimique en fonction d'un gradient de concentration. L'élément va de l'endroit où sa concentration est la plus élevée à l'endroit où sa concentration est la plus faible afin d'établir un équilibre. En une dimension, pour un problème linéaire et régime transitoire, la seconde loi de Fick s'écrit :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Eq. I - 18}$$

Avec :

D : le coefficient de diffusion [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] ;

C : la concentration [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] ;

t : temps [s].

Dont la solution analytique dépend des conditions initiales et est traduite par l'équation I - 19.

$$c(\mathbf{x}, t) = c(\mathbf{0}, \mathbf{x}) - (c(\mathbf{x}, \mathbf{0}) - c(\mathbf{0}, \mathbf{x})) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right) \quad \text{Eq. I - 19}$$

Avec :

erf : la fonction d'erreur de Gauss définie par l'équation VIII - 3.

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad \text{Eq. I - 20}$$

L'équation de Nernst-Planck traduit le déplacement d'ion sous un gradient de concentration (comme la seconde loi de Fick), mais aussi sous un champ électrique (les ions étant sensible aux champ électrique de par leur propre charge électrique). Cette équation s'écrit selon l'équation I - 21 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D \nabla C - u C + \frac{Dze}{k_B T} C (\nabla \Phi + \frac{\partial A}{\partial t}) \right] \quad \text{Eq. I - 21}$$

Avec :

u : la vitesse du fluide [$m.s^{-1}$] ;

z : la valence de l'espèce ionique [θ] ;

e : la charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19}$) ;

k_B : la constante de Boltzmann ($1,381 J.K^{-1}$) ;

T : la température [K] ;

Φ : potentiel électrique [V] ;

A : vecteur potentiel magnétique [$V.s.m^{-1}$].

Concernant les modèles de diffusion au sein d'une matrice cimentaire qui ont déjà été réalisés, cette étude bibliographique non exhaustive va présenter rapidement les travaux de (Papadakis et al. 1991; Adenot and Buil 1992; Delagrave et al. 1996; Nguyen 2005; Pan et al. 2018).

- Travaux de Papadakis et al. (1991)

Ces travaux servent de base dans la modélisation de carbonatation des bétons, c'est pourquoi il est aussi important de les présenter.

Les auteurs s'intéressent à la carbonatation atmosphérique des bétons et donc par conséquence à la diffusion des carbonates au sein de la matrice cimentaire des bétons. Ils étudient l'influence de l'humidité relative sur la diffusion du CO_2 ainsi que l'évolution du processus de carbonatation. Pour ce faire, ils réalisent des essais expérimentaux en parallèle d'une modélisation. Les essais consistent à réaliser des échantillons de béton faits à partir de ciment portland avec un rapport E/C de 0,65. Ces échantillons sont placés en cure sous eau pendant 90 jours à 30 °C puis dans une enceinte de carbonatation à 50% de CO_2 et différentes humidité relative sont testées.

Pour leur modélisation, plusieurs considérations physiques et chimiques sont prises en compte :

- les échantillons sont supposés être hydratés à 90% au bout de 90 jours de cure ;

- seuls la portlandite et les C-S-H sont considérés comme étant susceptibles de se carbonater.

Les résultats qu'ils obtiennent permettent de valider leur hypothèse d'un avancement du front de dégradation en racine du temps et dépendamment de la concentration de CO₂ pour lorsque l'humidité relative est supérieure à 65%. Ainsi, le front de dégradation peut être traduit selon l'équation I – 22 :

$$x_c = \left[\frac{2[CO_2]^0 D_{e,CO_2}}{[Ca(OH)_2]^0 + [CSH]^0} \right]^{1/2} \sqrt{t} \quad \text{Eq. I - 22}$$

Avec :

x_c : la limite de diffusion de CO₂ dans le béton [m] ;

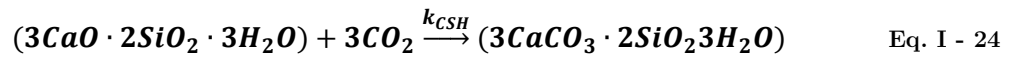
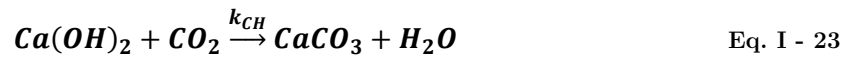
$[CO_2]^0$: la concentration de CO₂ dans l'air [mol.t⁻¹] ;

D_{e,CO_2} : la diffusivité effective du CO₂ dans le béton [kg.m⁻¹.s⁻¹] ;

$[Ca(OH)_2]^0$: la concentration de portlandite à la fin de l'hydratation du béton [mol.t⁻¹] ;

$[CSH]^0$: la concentration de C-S-H à la fin de l'hydratation du béton [mol.t⁻¹].

Une nouvelle étude numérique est réalisée afin de comprendre l'ensemble des valeurs d'humidité relatives. Dans leur modèle numérique, les granulats ne sont pas représentés. Les réactions chimiques de ces hydrates avec le CO₂ présent en comptes sont traduites par les équations I – 23 et I – 24 :



Avec :

k_{CH} : la constante de réaction de la portlandite [ø] ;

k_{CSH} : la constante de réaction des C-S-H [ø].

Au lieu de prendre en compte deux constantes de réaction, ils choisissent de les faire varier en fonction du remplissage des pores d'après l'équation I – 25.

$$k_i = k_{i,0} \times f \quad \text{Eq. I - 25}$$

Avec :

k_i : la constante de réaction de l'élément i à l'instant t ;

$k_{i,0}$: la constante de réaction de l'élément i à l'instant 0 ;

f : le remplissage des pores.

Le coefficient de diffusion peut être décrit d'après l'équation I – 26.

$$\sqrt{D_e} = B \epsilon_p \left[1 - \left(\frac{RH}{100} \right) \right] \quad \text{Eq. I - 26}$$

Avec :

ϵ_p : la porosité de la pâte de ciment [%] ;

B : un coefficient valant $1,2 \cdot 10^{-3}$ [m.s^{-1/2}] ;

RH : l'humidité relative [%].

Cette fois, les résultats numériques collent avec les résultats expérimentaux ce qui met en avance l'importance de la porosité et de l'humidité relative dans la diffusion de CO₂ dans la matrice cimentaire.

- Travaux de Adenot et Buil (1992)

Les auteurs s'intéressent à la modélisation de la dégradation par analyse de la diffusion des ions par gradient de concentration en prenant en compte la dissolution et la précipitation d'éléments dans l'eau interstitielle.

Ils se basent sur des essais expérimentaux où des pâtes de ciment Portland sont plongées dans de l'eau déionisée à 20°C et à pH constant de 7. Les échantillons étant préalablement soumis à 3 mois de cure dans une eau saturée en portlandite et protégés de sorte à n'avoir qu'une dégradation unidirectionnelle.

Les résultats obtenus expérimentalement montrent :

- seuls les ions Ca²⁺ et HO⁻ sont libérés dans l'eau interstitielle ;
- pas de portlandite sur la surface extérieure en contact avec la solution d'attaque ;
- augmentation de la concentration de portlandite entre la surface extérieur et le cœur sain de l'échantillon.

Ainsi, ils formulent les hypothèses suivantes :

- des équilibres locaux existent et délimitent le front de dissolution de la portlandite ;
- la variation de concentration est causée par la diffusion qui engendre la dissolution ;
- succession de zones délimitées par les fronts de dissolution et de précipitation de phases solides ;
- décalcification progressive de C-S-H ;
- 4 espèces en solutions : Ca, Si, AL, et S.

Leur modèle numérique est gouverné par les loi de diffusion et d'équilibre locaux. L'équation I – 27 est utilisée pour la diffusion. Cette équation est issue de l'équation de Fick.

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = D_{ji} \frac{\delta^2 C_i}{\delta x^2} - \frac{1}{\phi_j} \frac{\delta S_i}{\delta t} \quad \text{Eq. I - 27}$$

Avec :

C_i : la concentration de l'élément en phase aqueuse [mol.l⁻¹] ;

D_{ji} : le coefficient de diffusion dans la zone j [m².s⁻¹] ;

S_i : la concentration à l'état solide pour le volume total [mol.l⁻¹] ;

ϕ_j : la porosité dans la zone j [%].

Chaque espèce ionique mène à une équation d'équilibre chimique de dissolution et de précipitation. Ils considèrent que la zone saine contient n solides invariants et que pour chaque nouvelle zone attaquée correspond à une zone avec n-1 phase solide avec une équation de conservation de la masse correspondantes.

La résolution de ce problème consiste à la résolution de ces équations ainsi que d'équation de transport et d'équilibre chimique entre les phases solides et liquides entre chaque zone. Ils observent que ces fonctions sont sous forme $\frac{x}{\sqrt{t}}$.

Les résultats numériques sont en adéquations avec leurs résultats expérimentaux. La prise en compte de la dissolution et de la précipitation joue donc un rôle, mais la limite de leur modèle vient du fait que pour chaque zone, une seule nouvelle espèce réagit.

- Travaux de Delagrave (1996) :

Dans ces travaux, l'auteur veut étudier la durabilité sur le long terme de béton exposé aux chlorures. La notion d'étude sur le long terme est intéressante dans notre étude.

L'auteur réalise cinq formulation de pâte de ciment à partir de CEM I, CEM III, CEM V et de fumée de silice. Les propriétés de transport de chlorures sont testées par deux façons différentes, avec des profils de pénétration de chlorure et un test de migration des chlorures.

L'auteur se base sur la solution analytique de la seconde relation de Fick (équation I – 19). Il prend en compte que le coefficient de diffusion évolue au cours du temps et cette non linéarité est représentée par la relation I – 28. Dans cette équation, la porosité et la capacité de liaison sont pris en compte.

$$D_{F2} = D_{tot} = \frac{D_{F1}}{P_{sol} \left[1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right]} \quad \text{Eq. I - 28}$$

Avec :

D_{F2} : le coefficient de diffusion apparent [$m^2.s^{-1}$] ;

D_{F1} : le coefficient de diffusion effectif [$m^2.s^{-1}$] ;

P_{sol} : la porosité du matériau [\emptyset] ;

$\frac{\partial C_b}{\partial C_f}$: la capacité de liaison [\emptyset].

Les ions les plus mobiles participent le plus au flux, un coefficient de migration M a été pris en compte et évalué à partir de l'équation I – 29.

$$J = J_{diff} + J_{el} = -D \frac{\delta C}{\delta x} + MzC \frac{FE}{RT} \quad \text{Eq. I - 29}$$

Avec :

J : le flux de chlorures [$kg.m^2.s^{-1}$] ;

J_{diff} : la partie diffusion du flux [$kg.m^2.s^{-1}$] ;

J_{el} : la partie champ électrique du flux [$kg.m^2.s^{-1}$] ;

E : Le champ électrique externe [$V.m^{-1}$].

L'auteur considère que la partie diffusive du flux est négligeable devant la partie électrique du flux. Le flux s'écrit donc selon l'équation I – 30.

$$D_i = \frac{RT}{z_i F^2} \lambda_i = \frac{it_i}{z_i^2 F} \frac{RTL}{\psi C_0 F} \quad \text{Eq. I - 30}$$

Avec :

λ_i : la conductivité molaire [$S.m^{-1}$] ;

t_i : le nombre de transport [ϕ] ;

L : la distance parcourue par les ions [m] ;

ψ : le potentiel électrique [V] ;

C_0 : la concentration initiale [$mol.l^{-1}$].

Les valeurs du coefficient de transport varient selon les méthodes considérées, mais tous sont sensibles aux mêmes paramètres : il diminue avec le rapport E/C ainsi qu'avec la quantité de fumée de silice, il augmente avec la porosité. Le courant varie avec la structure poreuse, probablement par l'effet de double couche.

Cependant cette équation est obtenue en prenant l'hypothèse d'une solution idéale, soit qu'il n'y a pas d'interaction entre ions. Ce qui n'est pas exactement le cas. On retrouve tout de même la conclusion que la porosité joue un rôle dans la diffusion.

- Travaux de Nguyen (2005) :

Dans son travail de thèse, l'auteur s'intéresse à la lixiviation des bétons et au couplage de cette attaque chimique à l'endommagement des bétons. Il s'intéresse alors à la cinétique de dégradation et au couplage compression/dégradation chimique.

L'auteur réalise aussi des essais expérimentaux. Il réalise des échantillons de pâte, de mortier et de béton qui sont placés en cure sous eau à 25 °C pendant 5 mois. Par la suite, les échantillons sont placés dans une solution de nitrate d'ammonium à 6 mol.l⁻¹ à pH constant de 7, à 25 °C pendant 6 mois. Après dégradation, la porosité totale accessible à l'eau et l'épaisseur dégradée sont mesurées.

Les résultats obtenus montrent que le sable seul n'a pas d'influence sur la diffusion des espèces chimiques, la tortuosité de la structure poreuse est compensée par l'ITZ. La dégradation se fait en fonction de la racine carrée du temps. Le module d'Young et la contrainte à la rupture diminue à la suite de la lixiviation. Enfin, il observe une augmentation des déformations irréversibles.

À partir de ces résultats et observations, l'auteur commence tout d'abord par la modélisation de la lixiviation. Il fait alors les hypothèses suivantes :

- le matériau est saturé ;
- pas de variation de pression ;
- pas de convection ;
- seul les Ca²⁺ sont pris comme variables d'état ;
- utilisation de la loi de conservation de la masse.

L'auteur part donc de la seconde équation de Fick et de la conservation de la masse afin d'avoir une équation (I – 31) représentant le problème de dissolution – diffusion tout en faisant l'hypothèse que le processus de dissolution de la portlandite est instantané, la variation de la concentration des ions calcium est donc non linéaire :

$$\int_{\Omega} \delta c \frac{\delta \tilde{S}(c)}{\delta t} d\Omega + \int_{\Omega} \mathbf{grad} \delta c \cdot \tilde{D}(c) \mathbf{grad} c d\Omega = 0 \quad \text{Eq. I - 31}$$

Avec :

$\tilde{D}(c)$: un coefficient de diffusion effectif ;

$$\text{et} \quad \tilde{S}(c) = s(c) + \phi(c)c \quad \text{Eq. I - 32}$$

L'équation I – 31 représente la source de l'endommagement puisqu'il s'agit d'un problème couplé mécanique-chimique. Comme le couplage ne nous intéresse pas dans ce travail de thèse, cette fonction ne sera pas plus décrite dans ce chapitre mais les informations se trouvent dans la thèse (Nguyen 2005). Cependant, au vu de ses résultats mécaniques, l'auteur montre que la porosité joue un grand rôle à la fois dans la diffusion des éléments chimiques et dans la modification des propriétés mécaniques. De plus, la porosité accessible à l'eau évolue durant la dégradation. Il choisit alors de prendre en compte cette évolution avec la fonction $\phi(c)$. Enfin, le coefficient de diffusion évolue en fonction de la concentration de Ca^{2+} .

Les conditions aux limites utilisées sont :

- une concentration de Ca^{2+} nulle à la surface opposée à la surface d'attaque ;
- un flux nul au niveau des bord parallèle au sens de déplacement.

Les granulats sont aussi pris en compte pour le cas d'échantillons de béton.

Le modèle de l'auteur est vérifié d'après les ses résultats expérimentaux. Ce modèle permet donc de prévoir le comportement du béton à différents états dégradés.

Ces travaux permettent de soulever le fait que les granulats sont à prendre en compte dans la modélisation de diffusion au sein de béton, l'influence de la variation de coefficient de diffusion en plus de la variation de la porosité, déjà étudiées dans les publications précédentes.

- Travaux de Pan et al (2018)

Il s'agit d'une étude de la simulation de la carbonatation à l'échelle mésoscopique. Des essais expérimentaux sont réalisés pour la vérifications. Les auteurs réalisent des échantillons de béton formulé à partir de ciment portland. Deux rapports E/C sont utilisés. Après une cure sous eau, les échantillons subissent une carbonatation atmosphérique à 20 °C, 62% d'humidité relative et à 0,1% de CO_2 .

Pour la modélisation, les réactions prises en compte sont la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau et les réactions de la portlandite, de l'alite et de la belite avec les carbonates pour former du carbonate de calcium.

En utilisant la loi de conservation de la masse ainsi que la loi de Henry, ils obtiennent l'équation I – 33 :

$$\frac{\partial[\Phi(1-s)+\phi s H R T] C_{CO_2(g)}}{\partial t} = D_c \nabla^2 C_{CO_2(g)} - \Phi s (f_{C,CH} + 1,7 f_{C,CSH}) \quad \text{Eq. I - 33}$$

Avec :

Φ : la porosité de la matrice cimentaire [%] ;

s : la saturation du milieu [ϕ] ;

H : la constante de Henry pour le CO_2 dissout dans l'eau à 25 °C ($34,2 \text{ mol.m}^{-3}.\text{atm}^{-1}$) ;

R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ .mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

T : la température [K] ;

$C_{CO_2(g)}$: la concentration de CO_2 sous forme de gaz [mol.m^{-3}] ;

D_c : le coefficient de diffusion effectif du CO_2 [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] ;

$f_{C,CH}$: le taux de réactions chimique de la portlandite [%] ;

$f_{C,CSH}$: le taux de réactions chimique des C-S-H de rapport C/S moyen de 1,7 [%].

Ils font évoluer le coefficient de diffusion selon une loi empirique (I – 34) :

$$D_c = 1,64 \times 10^{-6} \Phi^{1,8} (1 - h)^{2,2} \quad \text{Eq. I - 34}$$

Avec :

D_c : le coefficient de diffusion [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] ;

h : l'humidité relative du matériau.

Les auteurs font aussi évoluer la porosité en fonction de l'avancement de réaction chimique, ce qui donne l'équation I – 35 :

$$\Phi = \Phi_0 \left[1 + \alpha_c \cdot \left(\frac{\Phi_c}{\Phi_0} - 1 \right) \right] \quad \text{Eq. I - 35}$$

Avec :

Φ_0 : la porosité à l'état sain [%] ;

α_c : le degré de carbonatation total [ϕ] ;

Φ_c : la porosité après carbonatation [%].

D'après leur travaux, le rapport $\frac{\Phi_c}{\Phi_0}$ peut être calculé à partir de la relation I – 36 :

$$\frac{\Phi_c}{\Phi_0} = 0,67 \frac{E}{L_t} + 0,38 \quad \text{Eq. I - 36}$$

Le degré de carbonatation correspond à l'avancement des réactions chimiques. Il peut être calculé à partir de la quantité de carbonates de calcium formés ou à partir de la consommation d'hydrates présents.

À tout instant de la dégradation, il est donc possible de calculer le degré de carbonatation avec la formule I - 37 :

$$\alpha_{c_i} = \frac{(C_{CH,0} - C_{CH,i} + C_{CSH,0} - C_{CSH,i})}{C_{CH,0} + C_{CSH,0}} \quad \text{Eq. I - 37}$$

Avec :

$C_{CH,0}$: la concentration initiale de la portlandite [mol.l^{-1}];

$C_{CH,i}$: la concentration à l'instant i de la portlandite [mol.l^{-1}];

$C_{CSH,0}$: la concentration initiale des C-S-H [mol.l^{-1}];

$C_{CSH,i}$: la concentration à l'instant i des C-S-H [mol.l^{-1}].

Leurs travaux de modélisation sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux qu'ils ont aussi réalisés.

Ils analysent l'effet de la distribution des granulats sur la diffusion en plus de leur présence. Il s'avère que la distribution des granulats n'a pas d'effet alors que la présence de granulat tend à augmenter la diffusion.

Pour conclure sur cet état de l'art des modèles existants, la porosité et l'humidité relative jouent un grand rôle dans la diffusion au sein de la matrice cimentaire. La porosité évolue dans le temps au fur et à mesure de l'avancement des réactions chimiques telles que la dissolution des hydrates et la précipitation de solides comme les carbonates de calcium pour la carbonatation. Ce sont donc une évolution à prendre en compte. La présence de granulats joue aussi un rôle dans la vitesse de diffusion de CO_2 , il est donc important de ne pas les négliger. Plusieurs approches sont utilisées et toutes semblent être validées lors d'essais expérimentaux.

Conclusions

Ce chapitre a permis de voir que les réactions pouzzolaniques induites par la présence de fumée de silice dans la formulation du béton FCH/bas-pH conduisaient à la consommation de portlandite pour produire des C-S-H. Il a aussi été vu que cette consommation de portlandite ainsi que la formation de ces C-S-H (dit secondaires) avec un rapport C/S diminué par rapport aux C-S-H primaires induisaient une diminution du pH de la solution interstitielle des bétons jusqu'à 11.

L'évolution chimique des matériaux soumis à des attaques chimiques telles que la carbonatation et l'attaque sulfatique est dirigée par le pH de la solution. Avec un pH neutre ou acide, les premiers hydrates d'une matrice cimentaire à réagir sont les plus alcalins, soit la portlandite, puis les C-S-H et enfin sulfoalumineux. Dans les bétons FCH/bas-pH, il n'y a pas de portlandite, mais des C-S-H, se sont donc eux qui vont réagir en premier suivis des sulfoalumineux.

La carbonatation atmosphérique semble produire des carbonates de calcium différents (calcite ou vatérite) selon la cristallinité des réactifs (portlandite ou C-S-H). Cependant, il s'agit d'essais en condition non saturée, ce qui n'est pas le cas de la carbonatation sous eau. Il est donc possible que la vatérite ne se forme pas et que seule la calcite se forme. Si tout de même de la vatérite se forme, elle se transformera en calcite car cette phase est plus stable thermodynamiquement. Les produits de l'attaque sulfatique ne devraient pas changer par rapport aux bétons classiques si les conditions de dégradations sont identiques. Cependant, les bétons avec substitution de laitier et de cendres volantes semblent plus résistants à l'attaque sulfatique que les bétons sans substitution. Les bétons FCH/bas-pH devraient donc montrer une résistance aux attaques sulfatiques similaire aux bétons avec substitution.

Il a aussi été montré l'importance des paramètres expérimentaux lors des dégradations : la concentration des ions agressifs a son importance dans la vitesse de dégradation et dans la nature des sulfoaluminates produits (l'ettringite se forme préférentiellement, mais au-delà de 10 mmol.kg⁻¹ de sulfates, c'est le gypse qui est plus stable et donc qui va se former). Enfin, comme il a été vu, un pH plus faible par rapport au pH de la solution interstitielle des bétons augmente la vitesse de dégradation des bétons (phénomène d'hydrolyse et de lixiviation des hydrates). Cependant, un pH trop faible et en dehors du domaine de stabilité des carbonates de calcium et des sulfoaluminates pourrait empêcher leur formation. La concentration des ions agressifs et le pH sont deux paramètres clés à bien paramétrer avant de réaliser des essais de dégradation. Enfin, la température qui influence la nature des carbonates de calcium (en dessous de 15 °C, la thaumasite peut se former pour la carbonatation). La température doit donc être surveillée afin de voir si elle descend en dessous de 15 °C.

Enfin, une partie de la recherche bibliographique a été réalisé sur les modèles de diffusions existants. Il apparaît que ces modèles sont basés sur la deuxième loi de Fick. D'après les analyses des différents auteurs étudiés, la porosité, l'humidité relative et la présence de granulats jouent un rôle dans la diffusion du CO₂ lors de la modélisation de la carbonatation de béton. Il faudra donc les prendre en compte pour le modèle réalisé dans le cadre de cette thèse.

CHAPITRE II : MATÉRIAUX, PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

Il a été vu dans l'état de l'art que la constitution des bétons (le ciment utilisé, la nature des additions et des granulats etc.) a une influence sur la réaction des bétons face aux attaques chimiques. Il est donc important d'établir la liste des matériaux utilisés dans la formulation du béton analysé afin de mieux comprendre et d'appréhender leur réaction lorsqu'ils sont mis en contact avec des solutions chimiques.

Un fois l'état de l'art analysé, il est possible d'établir un protocole expérimental permettant de répondre au mieux à la problématique posée. Pour rappel, la problématique est d'étudier la durabilité de béton FCH/bas-pH face aux eaux souterraines du CO_x. Cette eau, comme il a été vu dans l'état de l'art (cf. Chapitre I), est chargée en carbonates et en sulfates. Pour analyser la durabilité de ces bétons faces aux carbonates et aux sulfates il faut donc mettre des bétons FCH/bas-pH au contact de solution contenant ces ions agressifs. La métrologie des solutions chimiques est importante puisqu'elle va paramétrer la vitesse d'attaque et la force de celles-ci (attaques violentes ou non). La métrologie des solutions d'attaques sont définies dans ce chapitre.

Enfin, il a été permis de voir que les paramètres de durabilité qui nous intéressent ici sont les propriétés de transfert et mécaniques. Mais il a aussi été vu que ces propriétés sont liées à la porosité et aux phases présentes dans la matrice cimentaire des bétons. Il est donc important d'analyser la porosité à diverses échelles possibles ainsi que la minéralogie. Ce chapitre présente donc les essais de caractérisation minéralogique, microstructural, de transfert et mécanique.

1. Formulation et fabrication du béton FCH/bas-pH

La première partie présente les constituants de la formulation du béton FCH/bas-pH étudié. La composition chimique des matériaux (ciment, additions pouzzolaniques etc.) peuvent influencer les propriétés des bétons comme la chaleur d'hydratation, le retrait de dessiccation etc. qui font partie du cahier des charge de l'Andra (*Codina 2007; Garcia et Verdier 2009*). En effet, les additions pouzzolaniques telles que la fumée de silice ont pour effet de diminuer la chaleur d'hydratation, de diminuer le pH de la solution interstitielle, mais aussi d'affiner la porosité. La demande en eau est aussi plus importante avec l'ajout de particule fine comme la fumée de silice, ce qui peut influencer la maniabilité du béton, sa résistance etc. Deux ciments d'une même classe de résistance mais avec des constitutions chimiques différentes peuvent avoir un affaissement différents (*Garcia et Verdier 2009*). C'est pourquoi il est important de connaître la composition chimique des différents constituants du béton pour appréhender au mieux leurs propriétés (microstructure, de transfert et mécaniques) ainsi que leur réaction vis-à-vis d'attaque chimique.

La formulation de béton étudié comprend un ciment de type CEM I, de la fumée de silice, du laitier de haut fourneau, un superplastifiant, du sable et des gravillons. Ici, les constituants seront présentés succinctement, leurs fiches techniques sont consultables en annexe 1. Puis, la méthode de fabrication appliquée est détaillée et pour finir la cure sélectionnée.

1.1. Constituants du béton d'étude

1.1.1. Ciment

Pour choisir le ciment, les critères suivants sont considérés (*Codina 2007*) :

- teneur faible en C_3A et C_4AF (critère PM-ES selon la norme, résistance en eau sulfatée) ;
- teneur faible en alcalins (alcalinité la plus basse possible pour un ciment).

Ces critères permettent de pouvoir réaliser un béton présentant une chaleur d'hydratation significativement abaissée par rapport à des ciments courants – afin de limiter les dégradations des argilites en contact avec ce béton, comme vu dans le chapitre 1 – d'une diminution du pH de la solution interstitielle (diminution qui sera d'autant plus importante avec les additions pouzzolaniques), ainsi qu'une meilleure résistance et une diminution de l'affaissement par la diminution de la demande en eau (finesse comprise entre 0,3 et 0,35 $m^2.g^{-1}$). La diminution de l'affaissement et le maintien de la rhéologie est compensée par l'ajout d'un superplastifiant (voir partie correspondante 1.1.4 de ce chapitre).

Le choix s'est donc porté sur un CEM I 52,5 N PM-ES-CP2, provenant de l'usine du Teil de l'entreprise Lafarge (désigné par C dans la formulation). Il est constitué de 95% de clinker et de 5% de composant secondaire. Les tableaux II – 1, II – 2 et II – 3 présentent les caractéristiques du CEM I utilisé.

Tableau II - 1 : Constituants principaux et secondaires du CEM I.

	Constituants principaux				Constituant secondaires			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse	Calcaire	Fine de cuisson	Laitier de haut fourneau
Quantité (%)	67	17	4	7	2	3		
Somme (%)	95				5			

Tableau II - 2 : Propriétés physiques et mécaniques du CEM I.

Caractéristiques physiques et mécaniques	DP (min)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa)			M _v (g.cm ⁻³)	S _s (cm ² .g ⁻¹)	Demande en eau (%)
			1 j	2 j	28 j			
Valeur moyenne	190	1	19,8	33,4	67,4	3,18	3640	26,7

Tableau II - 3 : Propriétés chimiques du CEM I.

Caractéristiques chimiques	SO ₃ (%)	Cl (%)	Perte au feu 950 °C (%)	Insolubilité (%)	S ⁻ (%)	Alcalins équivalents* (%)	Alcalins actifs** (%)	V _c ***
Valeur moyenne	2,2	0,03	1,4	0,4	0	0,2	0,2	0,14

*Na₂O + 0.658 x K₂O **suivant la norme NF P 18-454 ***coefficient de variation des alcalins actifs

1.1.2. Fumée de silice

La présence de la fumée de silice dans la formulation du béton FCH/bas-pH permet d'apporter les matériaux pouzzolaniques nécessaires à la consommation de portlandite par réaction pouzzolanique. Cette consommation de portlandite permettant de diminuer le pH des bétons. La préparation de la fumée de silice Condensil S95 DM utilisée ici (désignée par FS dans la formulation) permet de limiter les amas de silice afin de pouvoir l'hydrater totalement, comme préconisé par Codina (2007). Sa surface spécifique BET est de 22 m².g⁻¹ et sa teneur en silice est de 95% ± 2%. Le tableau II – 4 présente les caractéristiques de cette fumée de silice.

Tableau II - 4 : Caractéristiques de la fumée de silice Condensil.

Densité apparente	0,45 ± 0,05
Densité réelle	2,24
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	22 ± 2
Teneur en SiO ₂ (%)	95 ± 2
Teneur en Si élémentaire (%)	0,14 ± 0,05
Teneur en Na ₂ O équivalent (%)	0,75 ± 0,5
Teneur en SO ₃ (%)	0,35 ± 0,50
Teneur en Cl (%)	0,01 ± 0,01
Indice d'activité à 28 j	≥ 103
Perte au feu (%)	2 ± 0,5
Teneur CaO (%)	0,8 ± 0,1

1.1.3. Laitier de haut fourneau

La présence de laitier dans la formulation FCH/bas-pH permet de réduire la quantité de ciment et donc d'alcalin dans la phase liante des bétons.

Le laitier de haut fourneau utilisé est produit par la société ECOCEM en France à Fos sur Mer (désigné L). Il répond à la norme européenne NF EN 15167-1 (2006). Son taux de vitrification est supérieur à 90%. Sa teneur en CaO est de 42,9%, en silice de 38,0% et en alumine de 10,8%. Ces caractéristiques en résistances sont données dans les tableaux II – 5, II – 6 et II – 7.

Tableau II - 5 : Composition chimique (%) du laitier de haut fourneau.

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	S ²⁻	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O eq.	Cl ⁻
42,9	38,0	10,8	6,6	0,7	0,7	0,1	0,7	0,28	0,35	0,51	0,01

Tableau II - 6 : Caractéristiques physique pour un mortier à 50% Laitier et 50% Ciment de référence.

Résistance en Compression (MPa)			Indice d'activité (%)			Temps de prise initial (min)
7 j	28 j	90 j	7 j	28 j	90 j	
32	56	69	69	97	111	174

Tableau II - 7 : Autres caractéristiques du laitier de haut fourneau.

Surface spécifique Blaine (cm ² .g ⁻¹)	4450 ± 250
Perte au feu (%)	< 1,5
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,90 ± 0,03
Densité apparente	0,8 ± 0,1

1.1.4. Superplastifiant

Un seul adjuvant est utilisé dans la formulation des bétons FCH/bas-pH : un superplastifiant réducteur d'eau provenant de l'entreprise Chryso : Chryso®Fluid Optima175 (désigné par SP dans la formulation). Il s'agit d'un défloculant composé à base de polycarboxylate et de phosphonate modifiés évitant les agglomérats de particules fines, comme la fumée de silice, par répulsion stérique, c'est-à-dire que le volume occupé par les molécules de superplastifiant empêche les particules fines de s'agglomérer comme le montre la figure II – 1.

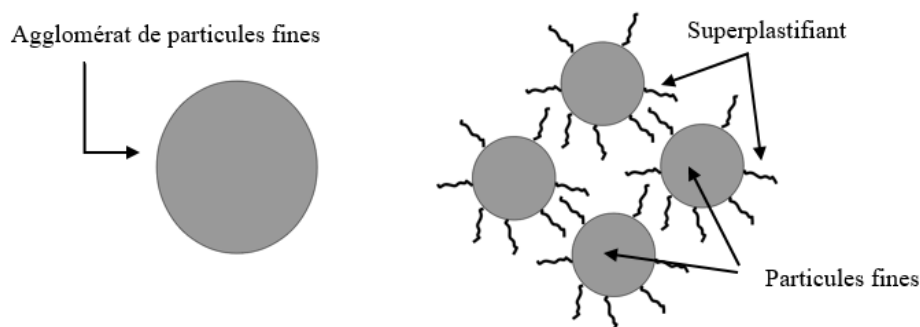


Figure II - 1 : Principe schématique du superplastifiant défloculant.

Avec cette répulsion stérique, la surface des particules au contact de l'eau est plus importante. Pour un même volume d'eau, et toutes les particules peuvent être hydratées comme le montre la figure II - 2 :

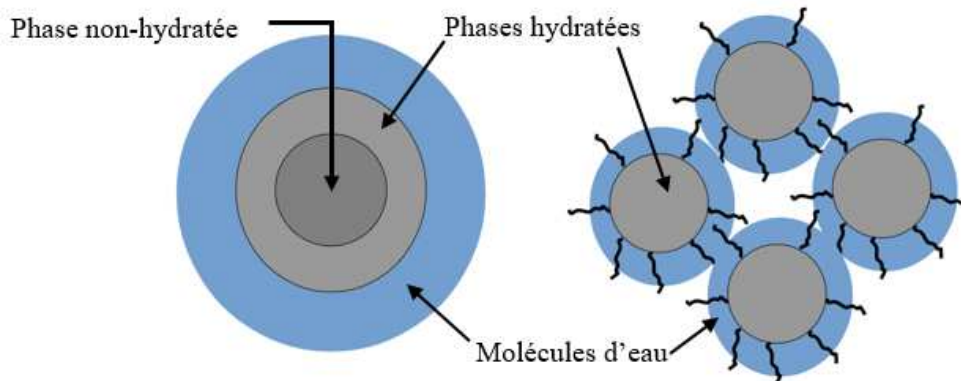


Figure II - 2 : Comparaison de l'hydratation sans et avec superplastifiant.

L'hydratation totale des particules avec le même volume d'eau permet de 1/ de ne plus avoir de spécificités liées aux particules non-hydratées. Les spécificités entraînent des points de fragilité au sein de la matrice cimentaire : les contraintes appliquées sur les bétons vont être concentrées en ces points et entraînent une diminution des résistances. Par conséquent, l'hydratation totale des particules permet aussi de 2/ augmenter la résistance pour une même quantité d'eau (*Baron - Olivier 1996*).

La formulation étudiée dans ce travail de thèse a une grande quantité de particule fine (47,5 % de laitier et 32,5% de fumée de silice en masse du liant total – somme de la masse de ciment, de la fumée de silice et du laitier de haut fourneau). C'est pourquoi un superplastifiant agissant par répulsion stérique est utilisé (*Garcia et Verdier 2009*).

La teneur préconisée de cet adjuvant dans la composition des bétons est entre 0,3% et 3,0% de la masse du ciment. Couramment, il est utilisé à 1,0% de la masse du ciment. Comme il sera indiqué dans la partie concernant la formulation du béton, pour cette thèse, l'utilisation du superplastifiant sera de 1,5% en masse totale de liant (somme des masses de ciment, de fumée de silice et de laitier).

1.1.5. Sable et gravillons

Le sable et les gravillons représentent les deux tiers du volume du béton (d'après la formulation). Ces matériaux peuvent avoir une interaction avec la matrice cimentaire (réaction alcali-granulat). Pour limiter ces interactions, les granulats sont choisis n'ayant pas de caractères alcali-réactifs.

La nature chimique des granulats permet une plus ou moins grande affinité avec la pâte de ciment.

L'adhérence entre les granulats et la phase cimentaire est importante dans la résistance du béton. Une meilleure adhésion va permettre une meilleure résistance (*Baron - Olivier 1996*). Il faut donc choisir des granulats de forme anguleuse et à surface propre (sans particule). Les granulats lavés et concassés offrent cette possibilité.

Pour résumé, les granulats choisis pour cette formulation de béton sont donc des granulats calcaires lavés et concassés.

Enfin, les granulats participent aussi à la résistance du béton par la résistance même des granulats. Le vide, à l'inverse ne participe en rien à la résistance des bétons. Pour optimiser la résistance des bétons, il faut diminuer le volume de vide et augmenter le volume des granulats. Pour cela, une optimisation du squelette granulaire est réalisée, ici, par la méthode de Dreux (Codina 2007). La distribution des tailles des granulats et du sable sont ainsi obtenues (figure II - 3) de même que leur tailles minimales et maximales respective : 0/4 pour le sable et 0/8 pour les gravillons.

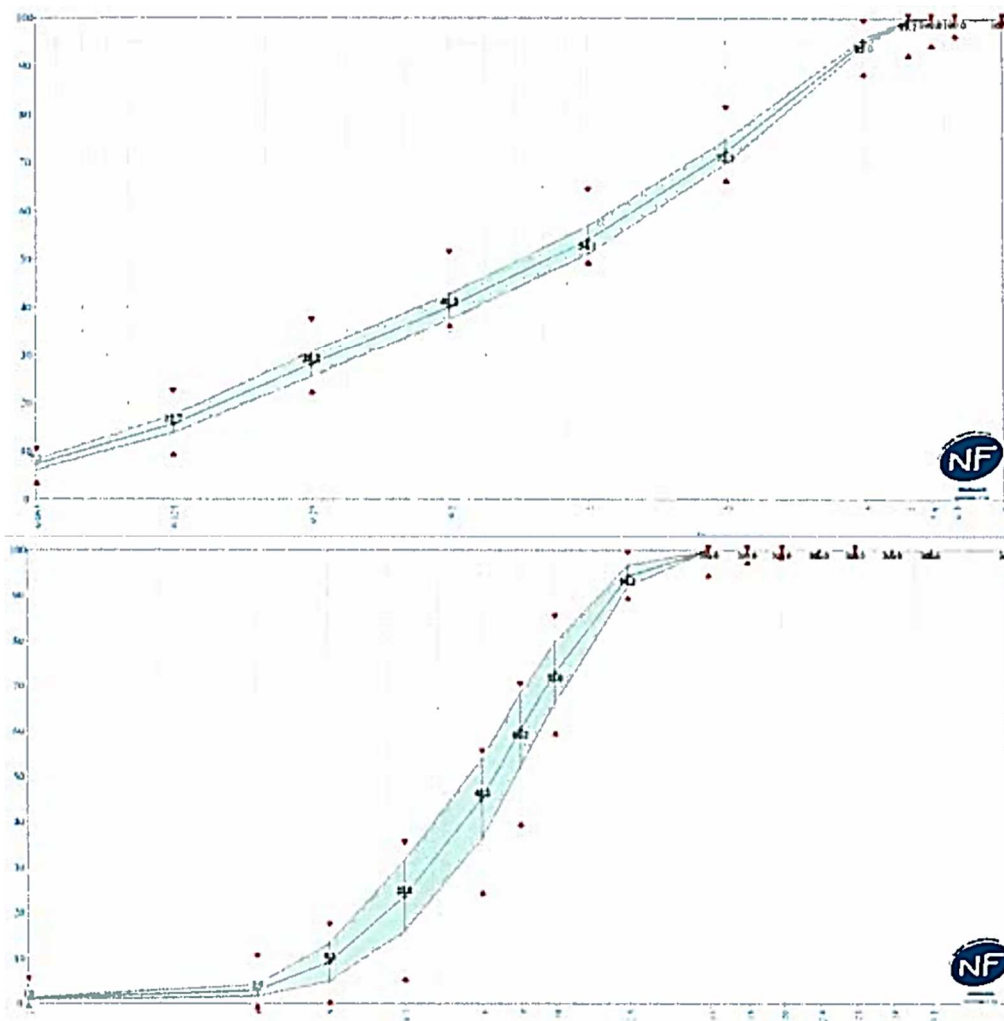


Figure II - 3 : Courbes granulométrique du sable (en haut) et du gravillon (en bas).

Les fiches techniques de tous les constituants sont données en annexe 1.

1.2. Fabrication du béton FCH/bas-pH

De par leur formulation différente des bétons classiques au ciment Portland (addition pouzzolanique importante), leur fabrication sort un peu de l'ordinaire. Cette partie présente la formulation ainsi que la façon dont les échantillons sont fabriqués.

1.2.1. Formulation du béton

Des travaux précédents menés dans le cadre de recherches en partenariat de l'Andra ont permis d'aboutir à la formulation suivante (Cau Dit Coumes et al. 2006; Codina 2007; Garcia and Verdier 2009; Leung Pah Hang 2015) :

Tableau II - 8 : Formulation T_L du béton FCH/bas-pH au laitier (Leung Pah Hang 2015).

	CEM I (kg)	FS (kg)	L (kg)	L_t (kg)	SP (%)*	S (kg)	G (kg)	E_{eff}^{**} (kg)	E_{eff}/L_t	G/S
Quantité pour 1 m ³ de béton	76,0	123,5	180,5	380	1,5	855	949	152	0,40	1,10

*indiqué en % de la masse de liant total (L_t) **Eeff désigne l'eau efficace

Le liant total (L_t) est constitué à 20% de CEM I, 32,5% de fumée de silice et de 47,5% de laitier de haut fourneau. Comme expliqué en début de manuscrit, le liant total correspond à la somme des masses des différents constituants de liant, ce qui est différent de la définition donnée dans la norme EN 206-1 (2014) où le liant (L) est défini comme étant la masse du ciment additionnée à la masse des additions multiplié par leur coefficient de réactivité k (cf. Glossaire et notations).

1.2.2. Cobroyage

Ce béton possède un pourcentage de fines important (47,5% de laitier et 32,5% de fumée de silice). Cependant, une si grande quantité de fines amène la formation d'agglomérat malgré la présence d'un superplastifiant. Il faut donc trouver un moyen de les limiter. Thierry Leung s'est penché sur le problème et a proposé une solution de cobroyage. Dans son travail de thèse (Leung Pah Hang 2015), il analyse l'optimisation du cobroyage à l'aide d'un broyeur à barre. Il étudie la taille et le nombre de barres qu'il faut ainsi que le temps de cobroyage nécessaire pour atteindre une homogénéité du mélange sec garantissant son hydratation correcte ensuite. Il réalise des essais avec différents types de barre ainsi que des essais avec des temps de cobroyage allant de 15 minutes à 2 heures. Après chaque essai la finesse Blaine est mesurée. D'après son étude l'optimum du temps de cobroyage est 30 minutes avec les barres suivantes :

- 2 barres de 2,5 cm de diamètre
- 4 barres de 3,5 cm de diamètre
- 2 barres de 4,5 cm de diamètre
- 2 barres de 5,5 cm de diamètre.



Figure II - 4 : Broyeur et ses barres d'après (Leung Pah Hang 2015).

Avec ce cobroyage, la finesse Blaine des constituants passe de $3500 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour le CEM I, $17500 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour la fumée de silice et $4500 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour le laitier à un mélange de finesse Blaine de $11800 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$. En plus de réduire la quantité d'agglomérat, le cobroyage permet aussi d'homogénéiser le mélange des liants. Mais afin de limiter l'adsorption de la fumée de silice sur les parois du broyeur, celle-ci est introduite entre le ciment et le laitier. Le broyeur a une capacité volumique de $0,105 \text{ m}^3$ et ne permet donc de broyer que 20 kg de liants à la fois, soit :

- 4 kg de ciment
- 6,5 kg de fumée de silice
- 9,5 kg de laitier.

Dans ce travail de thèse, les liants sont donc cobroyés pendant 30 minutes avec les barres préconisées par Leung (2015).

1.2.3. Fabrication des éprouvettes

Les éprouvettes ont été réalisées à l'aide d'un malaxeur d'une capacité maximale de 100l. Le protocole de malaxage de ce béton est adapté à la spécificité de ce liant et tiré de la thèse de Leung Pah Hang (2015) :

- humidification préalable du malaxeur ;
- introduction successive des graviers, de la moitié du sable, des liants cobroyés et de la seconde moitié du sable ;
- malaxage anhydre pendant 90 secondes ;
- introduction de la moitié de l'eau et malaxage pendant 60 secondes ;
- introduction de l'autre moitié de l'eau contenant le superplastifiant ;
- malaxage pendant 5 minutes.

L'introduction des liants entre les deux moitiés du sable permet de limiter l'éparpillement du liant (assez volatile de par sa finesse) dans l'air.

Ces bétons sont réalisés avec des granulats secs : ils absorbent donc une partie de l'eau dès qu'ils sont mis en contact. De ce fait, l'ajout de la première moitié de l'eau permet de saturer les granulats en eau sans que ceux-ci absorbent le superplastifiant.

Les échantillons sont issus de 4 gâchées (entre 50 l et 100 l).

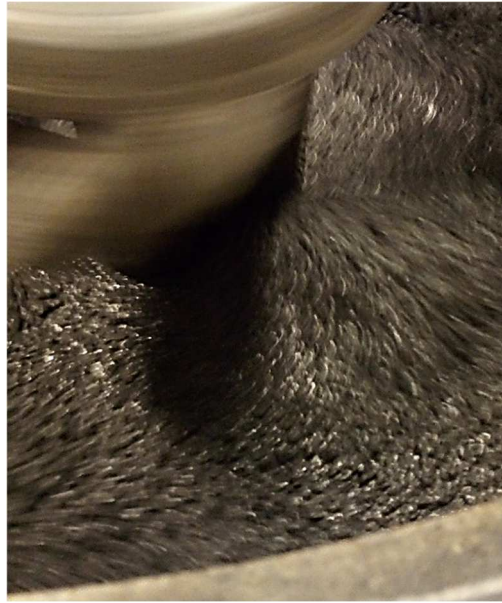


Figure II - 5 : Gâchage de la formulation de béton FCH/bas-pH

La figure II – 5 présente le béton FCH/bas-pH réalisé dans ce travail de thèse (caractérisé par sa couleur foncée due à la grande présence de fumée de silice dans sa formulation) lors de son malaxage.

1.2.4. Méthode de vibration

Une fois le béton malaxé, il est coulé dans les moules de dimensions et taille spécifique en fonction des essais à réaliser. Ces échantillons sont vibrés par aiguille vibrante. La dimension des échantillons va déterminer la façon dont ils sont remplis et vibrés et cela, pour transmettre la même quantité d'énergie dans l'ensemble des échantillons :

- remplissage en une couche et vibration en un point central pour les échantillons cylindriques 8 x10 cm ;
- remplissage en deux couches et vibration en 3 points équidistants pour les échantillons cylindriques 11 x 22 cm ;
- remplissage en deux couches et vibration en 10 points équidistants pour les échantillons parallélépipédiques de 10 x10 x 40 cm.

Pour chaque point de vibration, l'aiguille est plongée environ 5 secondes dans le béton puis ressortie à une vitesse constante. Les éprouvettes sont ensuite recouvertes d'une bâche pour éviter toute dessiccation pendant 24 heures jusqu'au démoulage.

1.2.5. Cure

Les échantillons démoulés sont stockés en cure humide (immersion dans un piscine d'eau à 20 ± 5 °C) pendant 90 jours comme le montre la figure II – 6. Communément, les bétons à base de CEM I subissent 28 jours de cure, ce qui permet d'atteindre au moins 80% de leur résistance mécanique finale en compression (*Baron - Olivier 1996*). Cependant, ce béton FCH/bas-pH possède un important pourcentage de matériaux pouzzolaniques. La cinétique d'hydratation sera beaucoup plus lente qu'un clinker seul. La période de cure est portée à 90

jours. Ce temps est plus faible que certains travaux étudiés dans le premier chapitre, la quantité de C-S-H est donc plus faible, mais suffisante pour que les échantillons atteignent 80% de leur résistance mécanique finale en compression (*Codina 2007*). Le rapport du volume d'eau de cure sur le volume des échantillons est tel que le pH de l'eau de la cure devient rapidement en équilibre avec le pH des échantillons, permettant l'affranchissement de la lixiviation des échantillons FCH/bas-pH.



Figure II - 6 : Échantillons mis sous eau pour 90 jours de cure.

2. Programme expérimental

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet d'enfouissement en profondeur des déchets radioactifs. Le béton analysé ici sera en contact avec des matériaux argileux (argile gonflante et/ou argilites) et comme vu dans le premier chapitre, des échanges chimiques vont avoir lieu entre les argilites et les bétons. La structure est prévue pour être en place pour au moins 300 ans (temps prévu de surveillance du centre de stockage). Il faut donc vérifier comment les échanges vont avoir lieu au sein de la matrice cimentaire des bétons et comment les propriétés surfaciques, mécaniques et de transfert de ces bétons vont être influencées. Pour répondre à cette problématique, un protocole expérimental mêlant expérience et modélisation a été mis en place.

Il est impossible de réaliser les essais en temps réel durant ce travail de thèse, la cinétique des processus étant particulièrement lente. Pour représenter l'attaque de l'eau du CO_x des attaques chimiques accélérées ont été mises en place : des bétons immergés en solution de carbonates et de sulfates. Pour comprendre l'effet de chaque attaque, deux attaques simples sont réalisées avant l'attaque couplée. De plus, afin d'avoir une attaque unidirectionnelle radiale, les surfaces planes des échantillons sont résinées. La figure II – 7 montre la résine sur les échantillons.

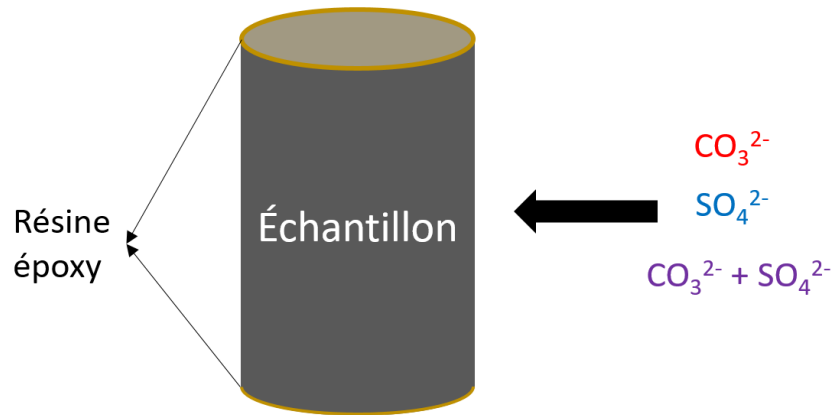


Figure II - 7 : Échantillon avec résine permettant une attaque radiale.

Le but est de comprendre l'évolution des propriétés chimiques et physiques dans le temps. Les échantillons de bétons sont donc placés dans les bancs de dégradation dans la durée et les propriétés analysées à plusieurs échéances.

Les propriétés de transfert et mécaniques sont directement liées à la microstructure et à la minéralogie. Pour bien comprendre l'origine des modifications des propriétés macroscopiques, il faut donc aussi étudier les modifications microscopiques. La porosité à différentes échelles et les phases cimentaires seront donc aussi étudiées à différentes échéances.

De plus, comme vu dans la première partie de ce chapitre, les granulats ont été choisis afin de ne pas réagir et donc seule la matrice cimentaire réagit face aux attaques chimiques. Pour mieux voir les effets sur la microstructure, des pâtes de ciment FCH/bas-pH ont été réalisées. Cependant, des amas de fumée de silice restant après cobroyage non hydratés ont provoqué des fragilisations importantes de ces pâtes rendant impossible la réalisation d'essais sur ces échantillons.

Enfin, des modèles numériques sont utilisés pour extrapoler la diffusion et les propriétés surfaciques au sein du béton FCH/bas-pH sur le long terme (sur plusieurs centaines d'années). Les résultats obtenus lors de la campagne expérimentale serviront de paramètres d'entrée aux modèles numériques.

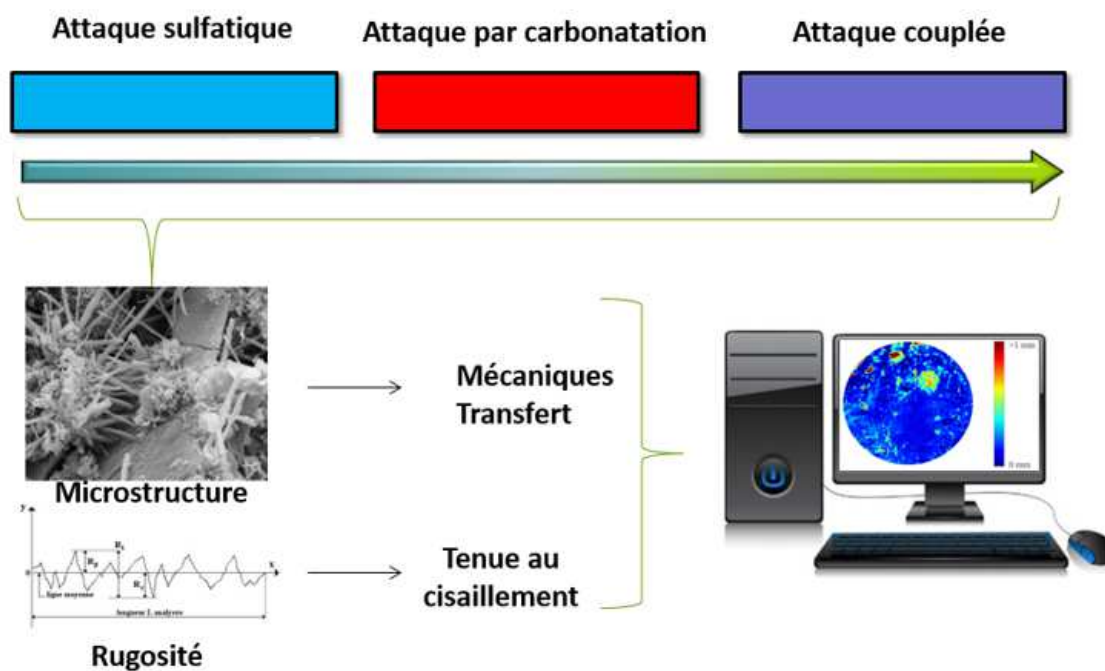


Figure II - 8 : Programme expérimental : attaque chimique dans le temps avec caractérisation des propriétés à plusieurs échéances et insertion des données dans des modèles numériques.

La figure II – 8 résume et représente schématiquement le protocole expérimental mis en place lors de ce travail de thèse.

Dans ce manuscrit, les échantillons seront nommés comme suit :

- Sain désigne les échantillons testés avant être mis sous attaque mais après avoir subi 3 mois de cure ;
- C désigne les échantillons ayant subi la carbonatation ;
- S désigne les échantillons ayant subi l'attaque sulfatique ;
- CS désigne les échantillons ayant subi l'attaque couplée ;
- les nombres suivants ces lettres désignent le nombre de mois passé dans les solutions d'attaques.

Les parties suivantes présentent la méthode de réalisation des bancs de dégradation chimiques ainsi que les essais de caractérisations (minéralogique, microstructure, mécaniques, transfert et surfacique).

3. Protocoles des attaques chimiques

Les attaques chimiques représentent ici l'attaque de l'eau du CO_x dans le temps sur les bétons FCH/bas-pH. Pour rappel, l'eau du CO_x est chargée en carbonates et en sulfates. Des attaques par carbonates et par sulfates en solution sont donc réalisées, tout d'abord sous forme d'attaques simples (un seul ion agressif par attaque) puis sous forme d'une attaque couplée. Les attaques simples sont réalisées avant l'attaque couplée afin de mieux comprendre la part de chacune dans cette dernière. Les échantillons de bétons seront donc soumis à trois attaques

différentes jusqu'à un an maximum avec des renouvellements afin d'avoir un apport d'ions constant.

Dans le chapitre sur l'état de l'art, on a vu que des paramètres tel que la concentration en ions agressifs, le pH de la solution d'attaque, la température etc. pouvaient influencer la vitesse des attaques. En effet, plus les ions agressifs sont présents dans la solution d'attaques plus l'attaque se fait rapidement. Il en va de même avec une diminution du pH et l'augmentation de la température. De plus, des concentrations élevées en carbonates ou en sulfates peuvent influencer les produits des attaques (précipitation de gypse au lieu d'ettringite pour l'attaque sulfatique par exemple). Il convient donc de définir la métrologie des attaques afin de mieux appréhender les modifications apportées sur les différentes propriétés (microstructure, minéralogie, de transfert et mécaniques) à la suite de ces attaques.

Les paramètres décrivant les solutions d'attaques sont la nature des sels les composants, le pH, la fréquence de renouvellement des solutions, le rapport entre les surfaces attaquées des échantillons de béton et la température des solutions durant les attaques. L'ensemble de ces paramètres est décrit dans cette partie. Enfin, les échéances de caractérisation permettant de caractériser les effets des attaques dans le temps sont aussi définies.

3.1. Détermination des solutions d'attaque

Afin d'avoir des attaques suffisamment profondes et voir des modifications, les attaques chimiques doivent être accélérées. Damidot et Glasser en 1992 puis Schmidt en 2009 (*Damidot et Glasser 1992; Schmidt et al. 2009*) montrent que pour accélérer les attaques chimiques, il faut augmenter la concentration. Toutefois, si les concentrations utilisées sont trop importantes, les produits formés changent : pour les sulfates, par exemple, au-dessus de 2.10^{-2} mol.l⁻¹, le gypse commence à apparaître au détriment de l'ettringite.

Pour fixer les concentrations, une étude préliminaire a été réalisée. Cette étude devant être rapide afin de respecter le planning des 3 ans de thèse, elle a été réalisée sur des pâtes de ciment FCH/bas-pH pendant 2 mois. La formulation de cette pâte de ciment maintient les proportions massiques de chaque constituant de liant par rapport à la masse totale de liant. Le taux de superplastifiant et le rapport E/L_t ont été déterminés par essais de maniabilité (2h après gâchage). Le tableau II – 9 donne la formulation de la pâte de ciment T_L.

Tableau II - 9 : Formulation de la pâte de ciment T_L.

Constituants	CEM I (%) [*]	FS (%) [*]	L (%) [*]	SP (%) [*]	E/L _t
Quantités	20	32,5	47,5	1,2	0,40

^{*}pourcentage massique de la masse de liant total

Des échantillons de pâte de ciment FCH/bas-pH ont été plongés dans une solution à 0,5 mol.l⁻¹ pendant 2 mois. Ces concentrations sont plus élevées que les travaux de carbonatation étudié en bibliographie afin de s'assurer d'un état suffisamment avancé après un an de dégradation sur béton. Après ces deux mois d'essais, la résistance à la compression ainsi que la minéralogie des pâtes ont été analysées. Les résultats ont montré que la résistance mécanique n'a pas évoluée et que les échantillons n'ont pas été endommagés, mais qu'il y a un début de

carbonatation comme le montre la figure II – 9 représentant les résultats DRX sur ces pâtes. C représente la calcite, V la vatérite et A de l'anckerite.

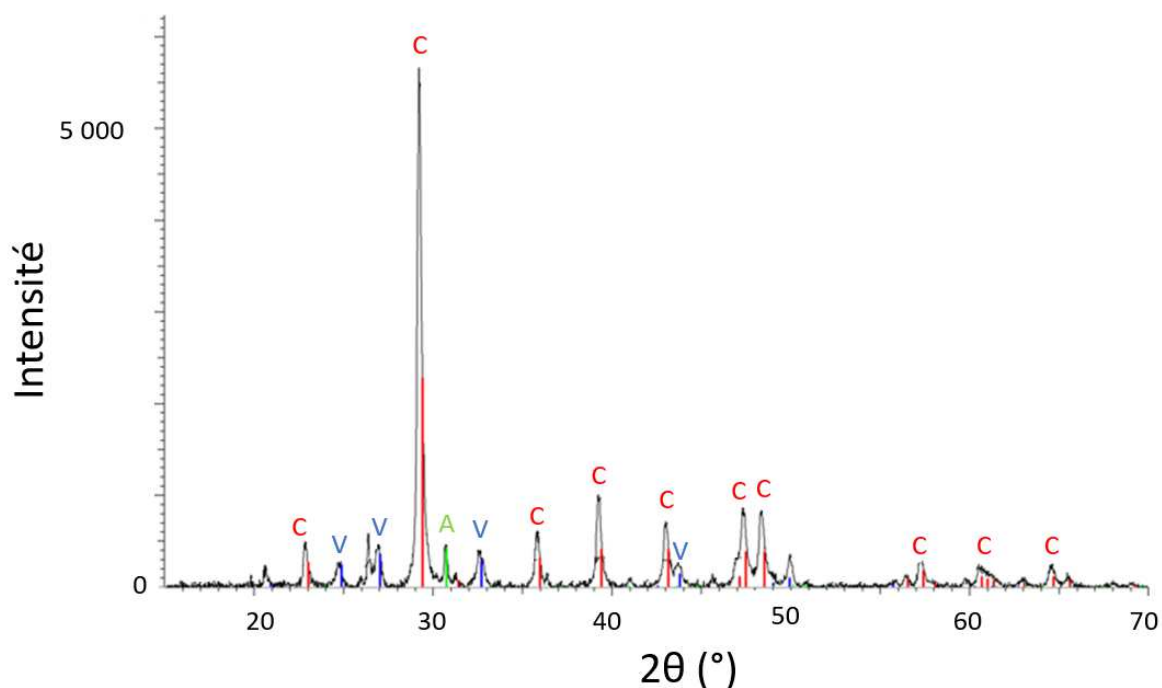


Figure II - 9 : Diffractogramme des pâtes de ciment T_L soumises à la carbonatation à 0,5 mol.l⁻¹ pendant 2 mois.

En supposant que les ions agressifs se propagent plus lentement dans les bétons que dans les pâtes de ciment, il a donc été choisi de réaliser les essais avec une concentration de 1 mol.l⁻¹ de carbonates pour les bétons.

Différents auteurs (*Gollop & Taylor 1996; Khelifa 2009; Ma et al. 2018; Rozière et al. 2009*) ont réalisé des attaques sulfatiques externes avec une concentration d'ions sulfates allant de 0,25 mmol.l⁻¹ à 5 mol.l⁻¹ dans leurs travaux. Cependant, afin de rester proche de la concentration de sulfates dans le milieu géologique, celles des attaques doit être du même ordre de grandeur que le milieu géologique. De plus, il a été choisi de rester en dessous de la limite de stabilité du gypse. La concentration utilisée sera donc de 0,1 mol.l⁻¹.

Les concentrations en ions carbonates (CO₃²⁻) et sulfates (SO₄²⁻) sont directement données par la quantité des sels de sodiums dissouts dans l'eau distillée formant ainsi la solution d'attaque. Le choix de ces sels a été fait selon : 1/ la réactivité du contre ion correspondant avec la phase cimentaire. 2/ Leur solubilité dans une solution aqueuse neutre. Le sodium, fait partie des contre ions qui montraient le moins de réactivité (*Arel & Thomas 2017*).

3.2. pH des solutions d'attaque

Le pH de la solution interstitielle des bétons FCH/bas-pH est proche de 11. Afin d'exacerber les réactivités vis-à-vis des carbonates et des sulfates, une différence de pH est appliquée (provoque une hydrolyse et un déséquilibre des hydrates cimentaires). Dans le cadre de ce travail de thèse, le choix de réaliser les essais à un pH de 7 (différence de pH entre les deux solutions de 4).

Ce pH sera régulé par un assemblage d'une pompe et d'une électrode comme le montre la figure II - 10 : une sonde pH est plongée dans la solution d'attaque et mesure en continu le pH de cette solution. Cette sonde est reliée à une pompe d'injection elle-même reliée à une réserve d'acide nitrique à 1 mol.l⁻¹. Lorsque la sonde enregistre un pH supérieur à la valeur cible de 7 (par l'équilibre avec la solution interstitielle), la pompe prélève de l'acide dans la réserve et l'injecte dans la solution d'attaque jusqu'à celle-ci voit son pH atteindre de nouveau la valeur de 7. L'homogénéisation des solutions a été réalisée par un bullage sous azote. Ce gaz étant été choisi car étant neutre vis-à-vis des bétons.

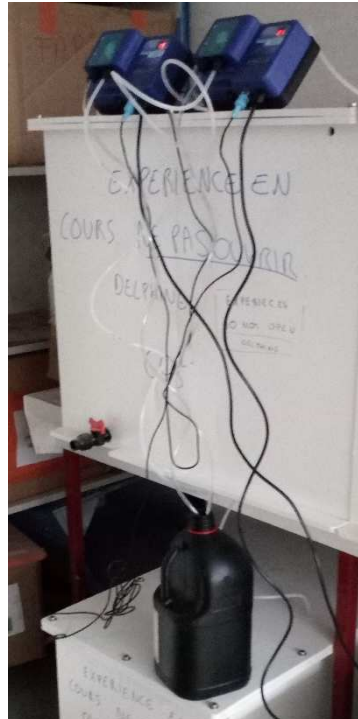


Figure II - 10 : Système de pompe régulatrice de pH.

3.3. Fréquence de renouvellement

Lors de l'immersion d'échantillons de matériaux cimentaires dans des solutions d'attaque chimique, ces solutions se chargent d'ions lixiviés depuis les matrices cimentaires, principalement alcalins ce qui a pour effet d'augmenter le pH de la solution. De plus, les ions agressifs (dans notre cas carbonates et sulfates) sont consommés par les réactions, leur concentration diminue donc au cours du temps, modifiant la réactivité et par conséquent la cinétique de l'attaque. Les différents auteurs Brown et Santhanam (*Brown 1981; Santhanam et al. 2002*) préconisent donc de mener des essais de attaque à pH et concentration en ions agressifs constants. La régulation du pH se fait comme exposé précédemment. Pour ce qui est de maintenir la composition de la solution d'attaque, cela est possible en injectant continuellement une solution nouvelle. Cependant, pour d'importants volumes comme c'est le cas ici, l'injection continue ne permet pas une homogénéisation rapidement. En effet, la concentration serait plus importante à l'endroit de l'injection comparé au reste du banc de dégradation. Garder les concentrations en ions constantes se fait ainsi par renouvellement complet des solutions d'attaques. Idéalement, la diffusion de la solution d'attaque dans la matrice cimentaire suit les lois de Fick et évolue donc en fonction de

la racine carrée du temps. La fréquence des renouvellements doit ainsi être plus élevée au début des essais. *Schmidt et al. (2009)* réalisent quant à eux des renouvellements calés sur la vitesse de attaque. Leur solution d'attaque est renouvelée au bout de 1 semaine, 2 semaines, 1 mois, 2 mois, 3,5 mois, 6 mois, 9 mois et 1 an. *Ma et al. (2018)* proposent des renouvellements toutes les deux semaines jusqu'au bout de 8 mois, puis des renouvellements tous les mois. Cependant, cette fréquence de renouvellement n'est pas possible à mettre en place dans le cadre de nos essais du fait du nombre de renouvellements et des volumes impliqués. En effet, ceci impliquerait un stockage très important de produits chimiques et des volumes de solution à conserver et analyser, très significatifs. *Gollop et Taylor (1996)* réalisent des renouvellements après 3, 6, 12 et 24 mois, ce qui n'est pas en accord avec la vitesse de attaque. La fréquence de renouvellement choisie est donc celle de *Schmidt et al (2019)*.

3.4. Rapport $\frac{S}{V}$

Le rapport de la surface attaquée totale d'échantillons (S , m^2) sur le volume de la solution d'attaque (V , m^3) joue sur la vitesse d'attaque (*Perlot 2005*). Un rapport faible, soit un grand volume de solution d'attaque par rapport à la surface à dégrader, va augmenter la vitesse d'attaque (nombre important d'ions carbonates et/ou sulfates par unité de surface). *Adenot et Aspart (1997)* recommandent un rapport S/V compris entre 5 et 100 m^{-1} et *Yokozeke et al. (2004)* préconisent un rapport le plus petit possible. Or le rapport le plus petit (de 5 m^{-1}) il faudrait une quantité de solution d'attaque de 510 l. Ce grand volume de solution est problématique car : 1/ la place occupée par des bacs de cette capacité ne permet pas de multiplier les essais ; 2/ le stockage des produits chimiques nécessaires pour réaliser ce volume de solution pour chaque renouvellement et attaque pose un problème de place et de sécurité. De ce fait, le volume de solution d'attaque ne doit pas être trop élevé (inférieur à 250 l). Le rapport $\frac{S}{V}$ le plus bas possible avec cette contrainte est 10 m^{-1} .

Enfin, le but de réaliser les deux attaques simples est de voir les effets de chacune d'elles sur les bétons. Or, si la solution contenant que les sulfates est au contact de l'air atmosphérique, elle va se charger en carbonates (dissolution du CO_2 de l'air, soit une concentration de CO_2 de 7 $mmol.l^{-1}$) et il s'agira d'une attaque couplée. Pour l'éviter, de l'azote est injecté, par bullage, dans le bac contenant les sulfates afin d'évacuer l'air. Une fois fait, le bac est fermé hermétiquement.

3.5. Température

La température est un facteur cinétique pour les réactions chimiques. Plusieurs auteurs montrent qu'une augmentation de la température favorise la attaque des matériaux cimentaires (*Santhanam et al. 2002; Pipilikaki et al. 2008; Andra 2012; Lin et al. 2015*).

Chaque composé chimique existe dans un domaine précis de température et de pression. Ceci est expliqué par la thermodynamique, particulièrement par l'énergie nécessaire à leur formation. Les précipités dus aux attaques sulfatiques et à la carbonatation sont donc régis par la température des solutions d'attaques. Par exemple, pour l'attaque sulfatique, une température inférieure à 15 °C va favoriser la formation de la phase expansive la thaumasite (*Pipilikaki et al. 2008*) et au-delà de 80 °C, l'ettringite se forme en gypse puis en monosulfoaluminate. Pour

l'attaque par carbonatation, la solubilité des carbonates de calcium est rétrograde avec la température, ils sont donc d'autant plus stables que la température augmente.

La température ambiante est comprise entre 25 °C et 15 °C, comme la recherche bibliographique ne montre pas d'effet visible sur les bétons FCH/bas-pH entre ces deux températures, les solutions d'attaques seront laissées à cette température.

3.6. Échéances de caractérisation

Pour pouvoir suivre l'évolution des matériaux dans le temps, des échéances de caractérisation doivent être définies en rapport avec la cinétique de propagation des espèces agressives dans les matériaux, soit selon la loi de Fick, et avec les évolutions chimiques et physiques qui en résultent. En plus des caractérisations à l'état sain, et à l'état final, c'est-à-dire lorsque les attaques sont finies, des caractérisations à l'état intermédiaire, à la moitié des attaques, sont réalisées

Le tableau II – 10 récapitule les paramètres choisis pour les attaques chimiques :

Tableau II - 10 : Récapitulatif des paramètres choisis pour réaliser les attaques chimiques.

Paramètre	Choix
Concentration des solutions	1 mol.l ⁻¹ pour les carbonates 0,1 mol.l ⁻¹ pour les sulfates
pH des solutions	7 (comparaison avec l'eau)
Fréquences de renouvellement	Renouvellement à 1 semaine, 2 semaines, 1 mois, 2 mois, 3,5 mois, 6 mois et 9 mois.
Température	Température ambiante : 20 °C
Échéances de caractérisation	T ₀ , T _{f/2} et T _f

Après avoir exposé la méthode d'attaque chimiques, les essais de caractérisation du béton à l'état frais puis à l'état durci sont présentés. Pour l'état durci, ces essais sont regroupés selon les caractéristiques mesurées : la minéralogie, la microstructure, les propriétés de transfert, les propriétés mécaniques et enfin les propriétés de surfaces.

4. Caractérisation à l'état frais

Les caractérisations à l'état frais sont les premières caractéristiques à pouvoir être analysées. Elles sont réalisées juste après le gâchage des bétons et avant la réalisation des éprouvettes. Elles permettent de savoir dès la fin du gâchage si la formulation de béton réalisée est conforme au cahier des charges et de vérifier sa répétabilité.

La formulation des bétons réalisés dans le cadre de cette thèse est identique à celle de Leung (2015) et les valeurs qu'il obtient à l'état frais (présentées dans les paragraphes respectifs) sont donc attendues pour les gâchages des bétons dans ce travail de thèse.

Au cours de cette thèse, 4 gâchages de 50 l à 100 l sont réalisés, il est donc important de s'assurer de la répétabilité des gâchages afin d'avoir les mêmes propriétés à l'état sain pour l'ensemble des échantillons de béton FCH/bas-pH.

Les propriétés à l'état frais analysées sont l'affaissement et l'air occlus. Les essais permettant de caractériser ces propriétés sont présentés dans cette partie ainsi que les résultats obtenus.

4.1. Affaissement

Pour le cas de cette thèse, cette propriété est regardée après chaque gâchage afin de vérifier la répétabilité de la formulation.

Le principe de cet essai est basé sur la gravité. En effet, tout corps est soumis à la force induit par son propre poids. Pour un matériau comme le béton frais où les granulats sont cohérents entre eux par la pâte de ciment pas encore durcie, cette force amène une quantité normée (cône d'Abrams du nom de l'inventeur et dont les dimension sont données dans la norme *NF EN 12350-2 (2012)*) de béton à s'affaisser sur elle-même. La hauteur de l'affaissement de cette quantité normée est régie par la consistance du béton, qui se comporte comme un fluide visqueux à l'état frais : un béton ferme, plus « solide » va très peu s'affaisser : la pâte est suffisamment rigide pour pouvoir se maintenir sur elle-même alors que l'inverse va se produire pour un béton plus fluide où la pâte est trop « liquide » pour se maintenir en place. Ainsi, la hauteur d'affaissement, noté h dans la figure II – 10, permet de connaître la consistance du béton réalisé. La norme *NF EN 12350* classe les bétons en 5 classes de consistance :

Tableau II - 11 : Différentes classes de consistance du béton selon la norme *NF EN 12350 (2012)*.

Classe	Définition	Affaissement h (mm)
S1	Béton ferme	10 à 40
S2	Béton plastique	50 à 90
S3	Béton très plastique	100 à 150
S4	Béton fluide	160 à 210
S5	Béton très fluide	≥ 220

La figure II – 11 représente comment la mesure de l'affaissement est réalisée :

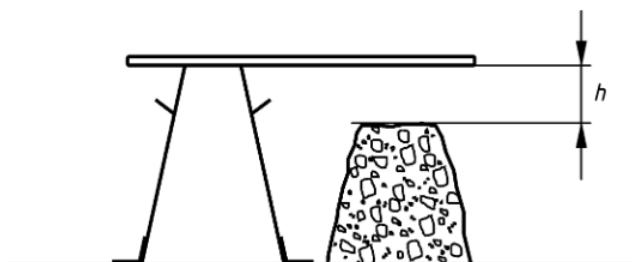


Figure II - 11 : Mesure de l'affaissement (*NF EN 12350-2 2012*).

Pour réaliser cet essai, le béton est d'abord introduit dans le cône en deux couches. Chacune des couches est tassée, vibré par 25 coups de tige métallique. Cela permet de faire ressortir des bulles d'air qui pourraient être enfermées dans la matrice cimentaire et participer à l'affaissement du béton.

Le tableau II – 12 présente les résultats obtenus pour les différents gâchages comparés à la valeur moyenne trouvée par Thierry Leung dans sa thèse :

Tableau II - 12 : Affaissements des gâchages réalisés dans le cadre de cette thèse comparés à la valeur moyenne de Thierry Leung (2015).

Gâchage	Leung (Rèf)	G1	G2	G3	G4
Affaissement (mm)	230 ± 10	198	222	221	220

L'affaissement obtenu pour le gâchage G1 n'était pas en accord avec les résultats obtenus par Leung. Cette différence vient du fait que le malaxeur n'a pas été correctement humidifié avant l'introduction des composants du béton. Après rectification, les autres gâchages obtiennent des valeurs d'affaissements identiques à celle de référence. La formulation est donc reproductible.

4.2. Air occlus

Connaître le pourcentage d'air occlus dans une formulation de béton permet aussi de vérifier sa bonne reproductibilité.

Cette méthode repose sur le fait que l'air est considéré comme un gaz parfait. Suivant la loi des gaz parfaits, et, pour le cas d'une quantité invariant, la loi de Boyle-Mariotte :

$$PV = cst \quad \text{Eq. II - 1}$$

Avec :

P : la pression [Pa] ;

V : le Volume [m^3].

En ajustant la pression dans un sas au contact avec le béton avec celle de l'air contenue dans le béton, il est alors possible d'en tirer le volume d'air occlus dans le béton frais.

Le pourcentage d'air occlus dans les bétons frais est mesuré par un aéromètre de 5 litres et conformément à la norme *NF EN 12350-7 (2012)*. Le béton est placé dans l'aéromètre en deux couches et vibré par 15 coups de tige métallique avant d'être placé au contact du sas permettant la mesure.

Le tableau II – 13 présente les résultats obtenus pour cette thèse comparés à la valeur de référence : la valeur moyenne d'air occlus obtenue par Leung (2015).

Tableau II - 13 : Air occlus des gâchages de cette thèse comparé à la référence.

Gâchage	Leung (Rèf)	G1	G2	G3	G4
Air occlus (%)	$2 \pm 0,2$	0,4	0,5	0,5	0,8

L'air occlus obtenus pour les différents gâchages sont cohérentes les unes avec les autres, mais sont plus basses que celle obtenus par Thierry Leung (2015). N'étant pas des valeurs discriminantes, il a été décidé de poursuivre la réalisation des éprouvettes avec ces gâchages.

5. Caractérisation minéralogique par DRX

La caractérisation de la minéralogie permet d'analyser les phases présentes au sein de la matrice cimentaire des bétons avant et après les attaques chimiques. Ainsi, il est possible de savoir quelles phases se sont dissoutes et à l'inverse lesquelles ont précipités. Dans le cadre de cette thèse, une seule méthode est utilisée afin d'étudier la minéralogie cristalline des échantillons de béton FCH/bas-pH : la diffraction de rayons-X.

Les analyses par DRX servent à déterminer les phases cristallisées présentes dans un matériau. À partir des résultats obtenus sous forme de diffractogrammes, il est aussi possible de réaliser une analyse qualitative des phases présentes.

Ces diffractogrammes sont obtenus à partir de diffractomètres, dispositifs se composant de 3 grandes parties :

- la partie émission de rayons-X (tube à rayons-x dans la figure II – 12) ;
- la partie échantillon ;
- la partie détection des rayons diffractés.

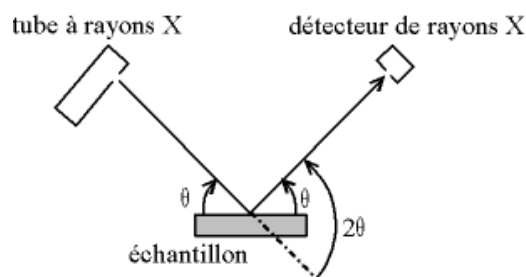


Figure II - 12 : Schéma explicatif d'un diffractomètre à rayons-X.

L'analyse se fait à différents angles θ . Pour chaque pas d'angle, le détecteur quantifie le nombre de rayons-X diffractés par l'échantillon. L'arrangement ordonné des atomes dans un cristal (ici pour un plan réticulaire hkl) a pour conséquence qu'il n'y a diffraction que si le trajet entre les deux rayons est égal à un nombre entier de longueur d'onde (Scrivener et al. 2016). L'équation II – 2 est la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{Eq. II - 2}$$

Avec :

d_{hkl} : la distance interréticulaire du plan réticulaire (hkl) [\AA] ;

θ_{hkl} : l'angle de diffusion du plan réticulaire (hkl) [$^\circ$] ;

n : un nombre entier ;

λ : la longueur d'onde du rayon incident [\AA].

Chaque cristal ou phase cristalline diffracte les rayons selon des angles précis. Une base de données standard (PDF pour Powder Diffraction File) répertorie les diffractogrammes propres à chaque phase cristallisée. Il est ainsi possible d'identifier la composition minéralogique en éléments cristallins d'après un diffractogramme.

Cette méthode d'analyse permet seulement de quantifier les phases cristallines. Dans le cas des bétons FCH/bas-pH, à l'état sain, il n'y a pas de phase cristallines (les C-S-H étant amorphes, ils ne sont pas détectables par la DRX et la portlandite est consommée par les réactions pouzzolaniques). Pour les échantillons mis sous attaque il s'agit seulement de l'ettringite et des carbonates de calcium.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'appareil utilisé est un appareil de la société Bruker. La longueur d'onde utilisée pour réaliser les essais est la raie K_α du cuivre à 1,5405 \AA . L'ouverture de la fente d'incidence (où sort les rayons-x) est de 1 mm et la fente du détecteur des rayons-X est quant à elle ouverte à 8 mm. Les mesures se font tous les 0,5 s pour des pas de 0,02 θ compris entre 6 $^\circ$ et 50 $^\circ$, permettant ainsi d'avoir tous les pics nécessaires à la caractérisation des phases qui peuvent précipiter sous forme cristallisée (ettringite et carbonates de calcium par exemple).

Enfin, les analyses se font sur poudre sèche. Des morceaux de bétons secs (séchés à l'étuve à 40 $^\circ\text{C}$ jusqu'à masse constante) sont broyés en triant au possible les morceaux contenant seulement des bouts de gravillons et de sable mais n'étant pas parfait puisque réalisé à la main. Des pics relatifs à la présence de granulats peuvent donc être attendus. La sélection des morceaux se fait dans la zone attaquée, il s'agit donc d'une moyenne de ce que l'on peut trouver comme éléments cristallin dans cette zone. La poudre obtenue est passée au tamis de 315 μm permettant ainsi d'avoir une poudre homogène en taille de grain. Les poudres obtenues sont ensuite stockées dans des piluliers hermétiques jusqu'aux essais. La carbonatation atmosphérique pouvant avoir lieu est considérée comme négligeable face aux attaques subit par les échantillons.

6. Caractérisation microstructurale

En complément de la caractérisation minéralogique, la microstructure est aussi analysée. Il s'agit principalement d'analyse de la porosité à différents ordres de grandeur. La figure II – 13 représente les différents types de pores présents dans un échantillon de béton.

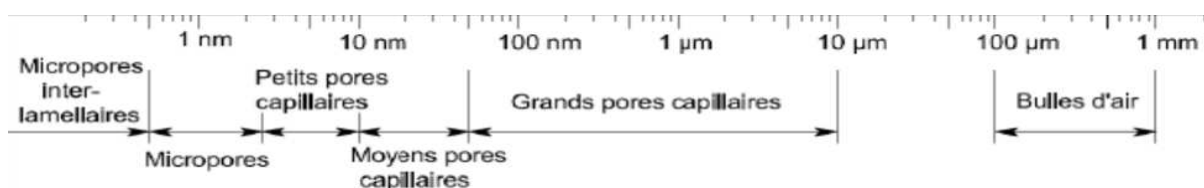


Figure II - 13 : Tailles et types de pores, d'après (Stephant 2015).

Pour analyser l'ensemble de la porosité, il faut donc utiliser plusieurs méthodes d'analyses. L'absorption de gaz, les imbibitions capillaires, la méthode de la triple pesée permettant de mesurer la porosité accessible à l'eau et la microtomographie à rayons X, permettant d'observer la porosité inter-hydrate et les bulles d'air entraînées. Cette partie présente ces méthodes de caractérisation de la porosité de la plus petite à la plus grande.

6.1. Adsorption de gaz

C'est une méthode de mesure de surface poreuse via l'adsorption de gaz qui consiste à mesurer la quantité d'un gaz introduit dans le matériau à chaque pas de pression relative $\frac{P}{P_0}$ et à température constante, ici 77 K, température de liquéfaction du diazote. La figure II - 14 représente schématiquement un appareil d'adsorption.

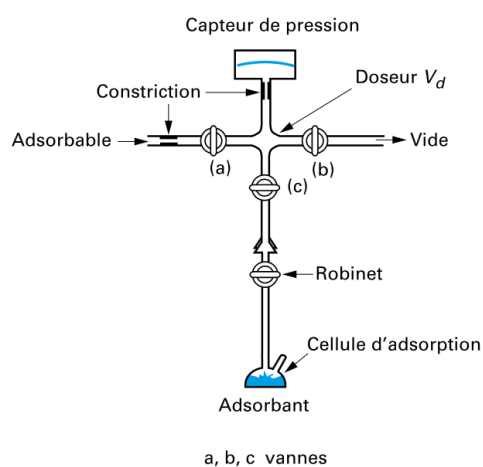


Figure II - 14 : Schéma d'un appareil de manométrie d'adsorption (Rouquerol et al. 2017).

Le matériau à analyser est placé dans la cellule d'adsorption. Le gaz adsorbable (N_2) est introduit au fur et à mesure dans la cellule. Le volume de ce gaz étant constant dans la cellule, c'est en mesurant la différence de pression de gaz dans cette cellule à l'aide de capteur que le volume de gaz adsorbé est calculé.

Cependant avant de faire les mesures, plusieurs paramètres doivent être vérifiés et pris en compte (Rouquerol et al. 2017) :

- le matériau à analyser ne doit pas contenir d'éléments dans ses pores (eau par exemple) ;
- la masse de l'échantillon doit être suffisamment élevée pour permettre une adsorption mesurable par l'appareil (surface spécifique BET supérieure à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ;
- il faut définir la nature du gaz adsorbable et la température ainsi que le temps de dégazage ;
- il faut définir le nombre de points de mesure et le temps de stabilisation entre chaque pas de pression ;
- il faut choisir la pression à partir de laquelle l'appareil va réaliser une désorption qui est le retrait du gaz de l'échantillon.

Les résultats obtenus par cette méthode se présentent sous forme d'isothermes et renseignent sur la taille des pores et sur leur distribution. Plusieurs types d'isothermes sont observables (Figure II – 15) :

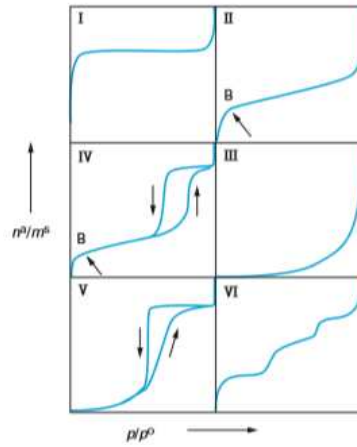


Figure II - 15 : Visuel des différents types d'isothermes d'adsorption existant (Rouquerol 2003).

A partir de ces isothermes d'adsorption ainsi que de la transformée BET (équation II – 3), la surface spécifique de l'échantillon peut être calculée. La distribution de la taille des pores se trouve à partir des hystérésis des isothermes et par le modèle numérique BJH (Rouquerol 2003).

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \frac{p}{p_0} \quad \text{Eq. II - 3}$$

Avec :

$\frac{p}{p_0}$: la pression relative ;

n^a : la quantité adsorbée [mol] ;

n_m^a : la quantité adsorbée pour une monocouche [mol] ;

C : la constante lié à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction E_l et à la température T .

$$C \sim \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right) \quad \text{Eq. II - 4}$$

En connaissant la quantité absorbée pour une monocouche et le volume occupé par une molécule adsorbée, il est aussi possible de remonter à la surface occupée par cette monocouche, soit à la surface spécifique BET (a , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) décrite par l'équation II – 5 :

$$a = n_m^a N_A \sigma_m \quad \text{Eq. II - 5}$$

Avec :

N_A : la constante d'Avogadro ;

σ_m : l'aire occupée par une molécule adsorbée.

L'estimation de σ_m , se fait à partir de la relation d'Emmett et Brunauer décrite par l'équation II – 6 :

$$\sigma_m = f \left(\frac{M}{\rho_l N_A} \right)^{2/3} \quad \text{Eq. II - 6}$$

Avec :

f : le facteur qui tient compte de l'arrangement des molécules dans la monocouche ;

M : la masse molaire de l'absorbable ;

ρ_l : la masse volumique de l'absorbable liquide.

Comme dit en introduction, l'avantage de cette méthode est la quantification des pores de l'ordre du nanomètre, des pores des hydrates et de l'ITZ pour le cas des bétons ce qui n'est pas possible avec les autres méthodes d'analyses utilisées dans ce travail de thèse.

Les essais sont réalisés par un appareil Tristar II de la marque Micromeritics permettant d'analyser 3 échantillons en même temps.

Les échantillons sont analysés par cette méthode proviennent d'échantillons de béton de 80 mm de diamètre et de 100 mm de hauteur. Ces échantillons sont cassés et les petits bouts d'un diamètre inférieur à 5 mm de diamètre sont prélevés manuellement dans la zone attaquée pour réaliser cet essai. Les résultats obtenus sont donc une moyenne sur la zone attaquée. Pour plus de précision, une sélection en fonction de la profondeur attaque (entre 0 et 3 mm, puis entre 3 et 6 mm par exemple) permettrait de voir l'évolution en fonction de la profondeur d'attaque. Les échantillons doivent être secs lors des essais comme dit précédemment, ils sont donc séchés à l'étuve à 40°C avant d'être préparés à 49°C et sous vide jusqu'à 13 Pa. Cet essai permettant de mesurer la porosité la plus fine, il a été choisi de réaliser un séchage à une température plus faible que pour les essais permettant la mesure de grandeur de transfert (60 °C).

6.2. Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est la partie connectée des pores capillaires en contact avec l'extérieur et où l'eau peut y accéder. Cette méthode donne une précision sur l'accessibilité de la matrice cimentaire aux solutions d'attaque. Les mesures de porosité accessible à l'eau se font sur les échantillons utilisés pour la caractérisation de la perméabilité au gaz et de la diffusion des chlorures. Les mesures de masses des échantillons saturés sont réalisées tout de suite après la sortie des échantillons des bancs de d'attaque. Les masses sèches sont quant à elles mesurées après séchage à 60 °C.

Pour rappel, la porosité correspond à la fraction du volume des vides sur le volume total d'un matériau et s'écrit selon l'équation II – 7 :

$$n = \frac{V_v}{V_t} \times 100 \quad \text{Eq. II - 7}$$

Avec :

n : la porosité (%);

V_v : le volume des vides [cm^3];

V_t : le volume total de l'échantillon [cm^3].

Cette porosité se calcule par la méthode de la triple pesée et est très utilisée en Génie Civil (*NF EN 12390-7 2019*) pour mesurer la porosité ouverte accessible à l'eau des matériaux cimentaire ou des roches.

Les trois pesées nécessaires à la méthode sont les suivantes :

- la masse sèche, notée m_{sec} [g] ;
- la masse saturée en eau et à surface sèche notée m_{sat} [g] ;
- la masse saturée dans l'eau, notée m_{eau} [g].

Les deux premières masses peuvent se mesurer avec une balance classique alors que la dernière ne peut être mesurée que par une balance à pesée hydrostatique.

Le volume des vides peut être calculé en soustrayant la masse sèche à la masse saturée à surfaces sèches :

$$\mathbf{m_{sat} - m_{sec} = m_s + m_{eau} - m_s = m_{eau}} \quad \text{Eq. II - 8}$$

Avec :

m_s : la masse de solide de l'échantillon [g].

Le volume des vides se calcul en multipliant la masse d'eau contenue dans les pores par la masse volumique de l'eau :

$$\mathbf{V_v = \rho m_{eau}} \quad \text{Eq. II - 9}$$

Avec :

ρ : la masse volumique de l'eau prise à 998.08 kg/m³ à 20 °C.

Le volume total de l'échantillon se calcule à partir de la pesée hydrostatique de la masse saturée dans l'eau, dans laquelle intervient la poussée d'Archimède, et la masse saturée à surfaces sèches. Pour rappel, le théorème d'Archimède indique que tout corps plongé dans un fluide subit une force verticale, dirigée vers le haut, et dont l'intensité est égale au poids du volume de fluide déplacé.

Cette force est appelée poussée d'Archimède (*Miller P et al. 2010*) et s'écrit selon l'équation II - 10 :

$$\mathbf{\vec{P}_A = - m_f \vec{g}} \quad \text{Eq. II - 10}$$

Avec :

\vec{P}_A : la poussée d'Archimède [N] ;

m_f : la masse du fluide déplacé [g] ;

\vec{g} : l'accélération de la pesanteur [N.g⁻¹].

La masse mesurée par la pesée hydrostatique correspond donc à la masse saturée de l'échantillon soustrait de la masse du fluide déplacé :

$$\mathbf{m_{eau} = m_{sat} - m_f} \quad \text{Eq. II - 11}$$

Le volume total de l'échantillon peut être calculé par la différence entre m_{sat} et m_{eau} :

$$\mathbf{m_{sat} - m_{eau} = m_{sat} - (m_{sat} - m_f) = m_f} \quad \text{Eq. II - 12}$$

La masse volumique de l'eau est considérée comme étant constante et uniforme. Le volume d'eau déplacé vaut donc :

$$V_f = \rho m_f = V_t \quad \text{Eq. II - 13}$$

D'après les équations précédentes, la porosité se retrouve selon la formule suivante :

$$n = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{hyd}} * 100 \quad \text{Eq. II - 14}$$

6.3. Microtomographie par rayons X

La microtomographie par rayons X est une technique d'analyse non destructive. Le principe de cette méthode est de reconstruire une image en trois dimensions à partir d'association d'images de coupe 2D d'un échantillon prises sous différents angles. Les images sont des représentations points par points de la densité de la matière (figure II – 12). Cela permet d'observer toute anomalie dans les échantillons, que ce soit des vides ou des inclusions présents dans l'objet (*Cazaux and Despujols 1992*). Les détails observés sont de l'ordre du micromètre.

La production des rayonnements X se fait par tubes scellés ainsi qu'une anticathode, la plupart du temps en tungstène : établissement d'une tension électrique entre la cathode et l'anticathode et donc il y a création d'un courant d'électrons vers l'anticathode. Ces électrons (appelés primaire par la suite) viennent frapper les électrons des atomes de l'anticathode (appelés électrons cibles par la suite). Il y a transmission d'énergie de l'électron primaire vers l'électron cible. Ces derniers sont alors éjectés du nuage électronique des atomes cibles laissant ainsi une lacune électronique dans le nuage électronique. Une des solutions pour la combler est la désexcitation d'un électron d'une couche supérieure à la lacune libérant ainsi un photon-X (*Ruste 2009*).

La détection des photons-X restant peut se faire par deux types de détecteurs différents et la figure II – 16 montre un exemple de multi-détecteur :

- compteur proportionnel : ionisation d'un gaz par les photons-X absorbés ;
- cristal scintillateur : conversion des photons-X en photons visibles.

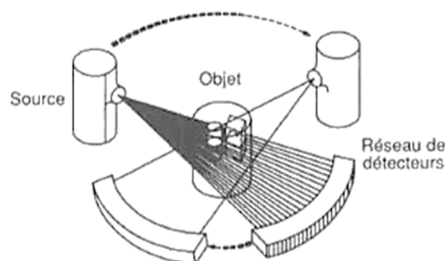


Figure II - 16 : Exemple de multi-détecteur (*Cazaux and Despujols 1992*).

La reconstruction de l'image se fait par association d'un coefficient d'absorption à un pixel. Ces coefficients sont trouvés grâce à toutes les mesures qui ont été faites sous différents angles. Les détecteurs ne reçoivent que la partie des photons-X qui n'a pas été absorbée par l'échantillon analysé.

Cette méthode d'analyse utilise la loi de Beer qui donne l'atténuation de l'intensité du faisceau transmis par une matière d'épaisseur t (Thiery 2013) :

$$I_t = I_0 e^{-\mu t} \quad \text{Eq. II - 15}$$

Avec :

I_0 : intensité incidente [A] ;

μ : le coefficient linéaire d'absorption [cm^{-1}].

A partir de cette équation, on peut faire intervenir la densité du matériau :

$$I_t = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho t} \quad \text{Eq. II - 16}$$

Avec :

$\frac{\mu}{\rho}$: le coefficient massique d'absorption [$cm^2.g^{-1}$].

L'intensité des photons décroît aussi avec l'épaisseur du matériau. Il est donc important d'ajuster l'énergie des photons incidents selon la nature de l'échantillon à analyser.

En croisant les données captées sous différents angles, il est alors possible de trouver le coefficient d'absorption et donc la densité associée à chaque pixel comme le montre la figure II – 17. Les variations de densité se traduiront par des nuances de gris à l'écran.

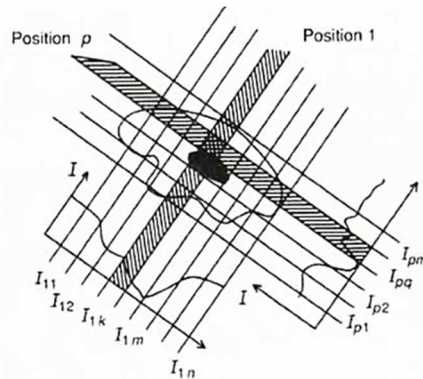


Figure II - 17 : Exemple de reconstruction d'image (Cazaux and Despujols 1992).

Cette méthode a l'avantage de visualiser la porosité totale des échantillons à la condition que ceux-ci ne soient pas trop épais (jusqu'à la centaine de micromètre). Avec des logiciels de traitement d'images, il est possible de calculer le nombre de pixels ayant une nuance de gris correspondant aux pores et ainsi calculer la porosité.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette thèse est un ZWEISS Xradia 510 Versa permettant de réaliser des images à 2000x2000 pixels et 2000 images par scan. La précision de l'appareil est de l'ordre du dixième de micromètre et la taille des voxels de 50 micromètres.

Cette analyse est non destructive, c'est pourquoi les essais peuvent être réalisés sur les mêmes échantillons pour toute la durée des attaques. La taille des échantillons dimensionne la précision des mesures. En étant petits, les échantillons sont plus proches de la source de rayons-x et les détails plus fins peuvent être détectés. C'est pour cette raison que les échantillons sont des carottes de 10 mm de diamètre pour 40 mm de hauteur issus d'échantillons cylindriques de

80 mm de diamètre et 100 mm de hauteur. Avant attaque, les échantillons sont scannés et des repères sont placés afin de pouvoir faire les scans suivants aux mêmes endroits. Les repaires sont des singularités dans la structures de l'échantillon de béton. Une fois les premières analyses réalisées, les échantillons sont mis dans les bancs de attaques et sont ressortis aux échéances. Le temps entre la sortie et la remise en place des échantillons dans les bacs ne dépassant pas trois jours.

7. Caractérisation des propriétés de transfert

Les propriétés de transfert sont des paramètres de durabilité lorsque les bétons sont en contact avec des solutions chimiques, mais donnent aussi d'autres indications sur la microstructure, et principalement sur les pores capillaires (*Baroghel-Bouny 1994*). La taille du rayon moyen des pores capillaires, leur tortuosité ainsi que leur constrictivité peuvent être analysés à partir des mesures des propriétés de transfert. Les propriétés de transfert analysées dans le cadre de cette thèse sont l'imbibition et l'absorption capillaire, la perméabilité au gaz ainsi que la diffusion des chlorures.

Pour les différents essais, les échantillons sont soumis à des attaques radiales.

7.1. Imbibition et absorption capillaire

L'imbibition et l'absorption capillaire sont deux essais qui permettent d'analyser les pores capillaires utilisés principalement pour la diffusion.

Le principe de ces deux méthodes d'analyses est presque identique et utilise le même principe physique : la capillarité. La capillarité est un phénomène d'interaction qui agit aux interfaces liquide/gaz ou liquide/surface solide. Elle est due aux forces de tension capillaire entre les différentes phases du système.

La pression ou tension capillaire peut être définie comme la différence de pression de deux fluides non miscibles à l'intérieur d'un capillaire. La pression capillaire peut s'écrire par la relation II - 17 :

$$P_c = P_0 - P_l \quad \text{Eq. II - 17}$$

Avec :

P_c : la pression capillaire [Pa] ;

P_0 : la pression du gaz = P_{atm} pour l'air [Pa] ;

P_l : la pression du liquide [Pa] ;

R : le rayon de courbure du ménisque [m] ;

r : le rayon du capillaire [m] ;

α : l'angle de contact liquide/solide [°].

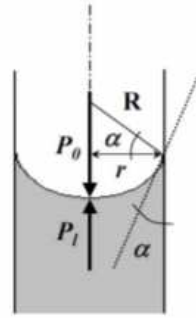


Figure II - 18 : Pression capillaire dans un tube de rayon r (Roux 2008).

La figure II – 18 représente schématiquement les différentes grandeurs nécessaires au calcul de la pression capillaire.

Si on prend par exemple un tube capillaire de rayon r, plongé partiellement dans un liquide mouillant, en négligeant les effets de la gravité, l'équation de Laplace (équation II – 18) permet de relier la pression capillaire aux rayons de courbure du ménisque R_1 et R_2 (Roux 2008) :

$$P_c = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. II - 18}$$

Avec :

γ : la tension capillaire [$N.m^{-1}$].

Pour le cas d'un tube cylindrique de petit diamètre, il n'y a plus qu'un rayon de courbure R qui est égal au rayon capillaire, l'équation II – 18 devient donc :

$$P_c = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Eq. II - 19}$$

Or, R est relié à r par la relation II – 20 :

$$R = \frac{r}{\cos \alpha} \quad \text{Eq. II - 20}$$

P_c devient donc :

$$P_c = \frac{2\gamma}{r} \cos \alpha \quad \text{Eq. II - 21}$$

L'imbibition capillaire est une méthode qui permet de mesurer le rayon moyen du rayon capillaire. Il est donc possible de connaître la porosité ouverte et connectée si la saturation est complète. Cette méthode repose sur les déplacements d'un fluide d'un point à un autre du milieu poreux, induite par les tensions capillaires qui existent dans un matériau insaturé où coexistent au moins deux fluides : l'eau et l'air.

Lorsque la base d'un matériau poreux est plongée dans de l'eau, la tension capillaire permet la formation de ménisque et l'ascension du fluide dans les réseaux capillaires. Pour cet essai, deux paramètres sont pris en compte (Roux 2008) :

- la frange capillaire qui est facilement observable dont la progression de son déplacement x est en fonction de la racine du temps t :

$$x = B\sqrt{t} \quad \text{Eq. II - 22}$$

- le volume d'eau absorbée peut être connu par la variation de masse dW par rapport à la masse sèche. Tant que la frange capillaire n'a pas atteint le sommet, le rapport $\frac{dW}{S}$, avec S la surface de la base plongé dans l'eau, évolue en fonction du temps suivant la relation suivante :

$$\frac{dW}{S} = A\sqrt{t} \quad \text{Eq. II - 23}$$

Les coefficients A et B sont exprimés et calculés en fonction des relations de Washburn :

$$x = \sqrt{\frac{r\gamma \cos \alpha}{2\eta} t} \quad \text{Eq. II - 24} \quad \text{et} \quad v = \pi x^2 \sqrt{\frac{r\gamma \cos \alpha}{2\eta} t} \quad \text{Eq. II - 25}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{dW}{S} = \frac{\pi r^2}{S} \sqrt{\frac{r\gamma \cos \alpha}{2\eta} t} \quad \text{Eq. II - 26}$$

Avec :

η : la viscosité dynamique du fluide [Pa.s].

Ces équations ont été établies pour un système idéal : sans rugosité, sans changement de rayon et sans interaction chimique entre le fluide et la surface. Le modèle étant peu réaliste pour des échantillons de béton, il faut donc en tenir compte lors des interprétations.

Les coefficients A et B peuvent donc être exprimés comme suit :

$$A = \frac{\pi x^2}{S} \sqrt{\frac{r\gamma \cos \alpha}{2\eta}} \quad [\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}] \quad \text{Eq. II - 27} \quad \text{et} \quad B = \sqrt{\frac{r\gamma \cos \alpha}{2\eta}} \quad [\text{cm.h}^{-1/2}] \quad \text{Eq. II - 28}$$

En traçant les courbes de la hauteur de la frange capillaire et la variation de masse en fonction de la racine carrée du temps, il est alors possible de calculer les deux coefficients qui sont les pentes des courbes et de remonter au rayon moyen du réseau capillaire.

Afin d'avoir des courbes aussi précises que possible, les mesures se font toutes les 4 à 10 minutes pendant 80 minutes, puis toutes les 30 minutes jusqu'à 4h d'essai, enfin, toute les heures jusqu'à 7 heure d'essai. Les jours suivants, 3 mesures sont réalisées par jour, les temps pour chaque mesure sont donnés dans l'annexe 2.

De plus, afin d'avoir seulement une surface d'absorption de l'eau, les échantillons de béton sont posés sur un tissu de microfibre imbibé d'eau distillé. Ce tissu est en contact avec un réservoir d'eau et par capillarité, celui-ci est toujours imbibé malgré la prise d'eau des échantillons.

Enfin, afin d'avoir une continuité dans l'imbibition des échantillons même pendant la mesure de masse, celles-ci sont réalisé sur un papier absorbant saturé d'eau distillée. La figure II – 19 montre la table d'expérimentation lors d'un essai d'imbibition capillaire.

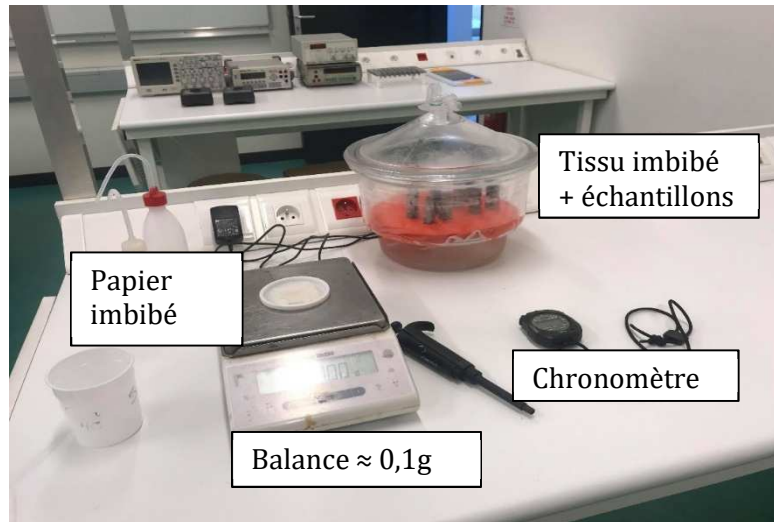


Figure II - 19 : Table d'expérimentation lors d'un essai d'imbibition capillaire.

L'essai d'absorption capillaire se fait selon les recommandations de l'*AFGC – AFREM (1997)*.

Les corps d'essais sont des échantillons cylindriques de 11 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur. Les échantillons sont séchés à l'étuve à 80 °C et sont considérés comme secs lorsque la variation de masse est inférieure à 0,1%. Les échantillons sont ensuite sortis de l'étuve et une fois à température ambiante, leur surface latérale est résinée, ainsi, seule une surface plane est au contact avec l'eau. Les échantillons sont placés sur 3 supports cylindrique de 5 mm de diamètre permettant à la surface inférieure d'être au maximum au contact avec l'eau. La masse sèche avec résine est mesurée avant que les échantillons soient placés dans l'eau. Les masses imbibées sont mesurées au bout de 15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 4 heures, 8 heures et 24 heures d'absorption.

Les coefficients d'absorption capillaire à 1 heure, 4 heures, 8 heures et 24 heures sont calculés par la formule suivante :

$$C_a = \frac{M_x - M_0}{A} \quad \text{Eq. II - 29}$$

Avec :

M_x : la masse de l'éprouvette à une échéance donnée [kg] ;

M_0 : la masse sèche de l'échantillon avant essai [kg] ;

A : la section de l'éprouvette [m²].

Cependant, cet essai ne permet pas de remonter à la taille des pores capillaire.

7.2. Essais de perméabilité au gaz

Les essais de perméabilité au gaz permettent de décrire la tortuosité du réseau poreux d'un échantillon de béton. Le principe de cet essai est simple, on mesure le débit du gaz qui passe au sein de la porosité de l'échantillon dû à une différence de pression.

Dans le béton, on considère que les écoulements de fluides sont laminaires et peuvent donc être décrits par la loi de Darcy :

$$Q = KA \frac{\Delta H}{L} \quad \text{Eq. II - 30}$$

Avec :

Q : le débit volumique [$m^3.s^{-1}$] ;

K : le coefficient de perméabilité [$m.s^{-1}$] ;

A : la surface de la section étudiée [m^2] ;

ΔH : la différence de hauteur piézométrique en amont et en aval de l'échantillon [m] ;

L : la longueur de l'échantillon [m].

Or, cette loi est donnée pour un liquide incompressible, ce qui n'est pas le cas de l'air ou de l'azote. Il faut donc passer par l'équation de continuité (débit massique constant) pour faire l'intégration de la loi différentielle (Khaddour 2014) :

$$Q_m = \rho v S = cste \quad \text{Eq. II - 31}$$

Avec :

Q_m : débit massique [$kg.s^{-1}$] ;

ρ : masse volumique du fluide [$kg.m^{-3}$] ;

v : vitesse du fluide [$m.s^{-1}$] ;

S : section traversée par le fluide [m^2].

Si l'on considère le fluide comme étant un gaz parfait, on peut définir la masse volumique comme égale à :

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad \text{Eq. II - 32}$$

Avec :

P : pression du fluide [Pa] ;

M : masse molaire du fluide [$28,0134 \cdot 10^{-3} kg.mol^{-1}$] ;

R : constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;

T : température du fluide [K].

En combinant ces deux dernières équations à la loi de Darcy et après intégration, on obtient une expression du débit volumique pour le cas d'un écoulement isotherme dans un milieu poreux de dimension L et de section S sous un différentiel de pression :

$$Q = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{K_a S (P_1^2 - P_2^2)}{\eta L P_2} \quad \text{Eq. II - 33}$$

Avec :

K_a : perméabilité apparente [m^2] ;

η : viscosité dynamique du fluide [$kg.m^{-1}.s^{-1}$].

Remarque : la perméabilité est dépendante de la pression dans ce cas. Elle n'est plus intrinsèque au matériau.

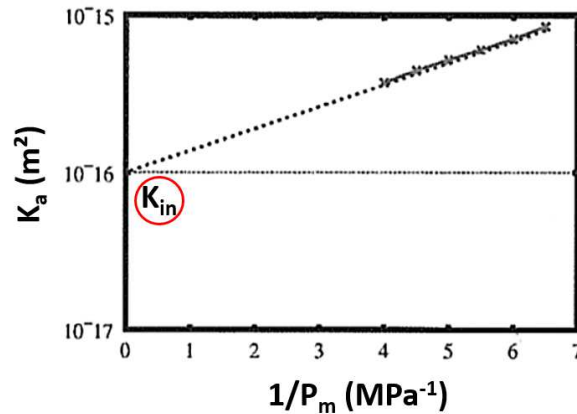


Figure II - 20 : Exemple de droite obtenue pour la perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression d'après *Khaddour (2014)*.

La perméabilité trouvée directement par les mesures réalisées est la perméabilité apparente. Cependant, elle est dépendante de la pression (figure II – 20). De plus, dans l'hypothèse d'écoulement laminaire, les molécules du liquide proches de la paroi des pores sont freinées par celle-ci, ce phénomène est nommé effet Klinkenberg. Il y a donc un effet dit de glissement entre les couches de gaz qui se produit. Avec ce glissement ainsi que les interactions gaz/solide, les molécules de gaz passent plus facilement à travers le milieu poreux et la perméabilité mesurée est plus grande et augmente si la pression augmente. Cette valeur obtenue est la perméabilité apparente.

Il faut alors trouver la perméabilité intrinsèque qui elle ne dépend que du matériau testé. Il est possible de trouver cette perméabilité à partir de plusieurs résultats de perméabilités apparentes mesurées à différentes valeurs de pression. Ces valeurs forment une droite et par extrapolation, on peut trouver la valeur de la perméabilité intrinsèque pour une pression infinie à l'ordonnée à l'origine (sur une courbe donnant la perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression).

La relation entre la perméabilité apparente permanente et la perméabilité intrinsèque est donnée par l'équation II – 34 :

$$K_a = K_{in} \left(1 + \frac{\beta}{\bar{p}} \right) \quad \text{Eq. II - 34}$$

Avec :

K_a : perméabilité apparente [m²] ;

K_{in} : perméabilité intrinsèque [m²] ;

β : coefficient de Klinkenberg, représentant le glissement [Pa] ;

\bar{p} : pression moyenne [Pa].

Pour ce travail de thèse, le protocole expérimental suivi pour réaliser les mesures de perméabilité longitudinale est celui de l'*AFPC-AFREM (1997)*. Les échantillons cylindriques de dimension 110 mm de diamètre et 50 mm de hauteur sont séchés à l'étuve à 60°C pendant 15 jours. Leurs surfaces longitudinales sont par la suite enrobées d'un papier d'aluminium adhésif, d'un tube de caoutchouc et est aussi confiné dans une chambre à air pressurisée à 8 bar, limitant les fuites radiales et imposant un flux gazeux longitudinal unidirectionnel.

La perméabilité apparente est mesurée à 3 pressions différentes (entre 0,5 bar et 4 bars) à l'état sec pour chaque échantillon, étant l'état qui nous intéresse dans ce travail de thèse. Le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre d'une capacité maximale de 300 ml.min⁻¹.

7.3. Essais de diffusion des chlorures

Cet essai a pour objectif de comprendre le processus de transfert sous l'effet d'un gradient de concentration. Le coefficient de diffusion des chlorures est mesuré par le LMDC test (*Perlot 2005*). Cet essai consiste à réaliser une migration forcée des ions par application d'un champ électrique dans un milieu saturé. Ce champ qui parcourt l'échantillon est créé à partir d'une anode et d'une cathode qui sont placées de part et d'autre de l'échantillon. Les cellules qui contiennent les échantillons et la solution de chlorures (compartiment amont) sont placées dans des bacs en plastiques (compartiment aval) comme il est présenté dans la figure II – 21, représentant schématiquement le principe de la cellule de migration du LMDC test. La concentration en chlorures de la solution en amont est suivie par analyse de prélèvements qui sont réalisés régulièrement (*Perlot 2005*).

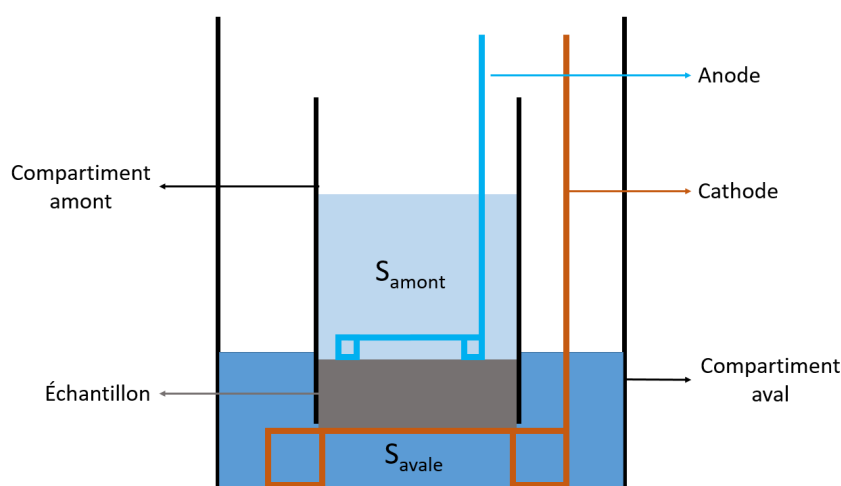


Figure II - 21 : Schéma de principe de la cellule de migration du LMDC test.

Le dosage des concentrations dans des prélèvements réguliers permet de déterminer le flux de chlorures J (mol.s⁻¹.m⁻²) qui passent du compartiment amont au compartiment en aval :

$$J = \frac{C_0V - C_fV}{St} \quad \text{Eq. II - 35}$$

Avec :

C_0 : concentration de chlorures dans la solution en amont au début de l'essai [mol/m³] ;

C_f : concentration de chlorures dans la solution en amont à la fin de l'essai [mol/m³] ;

V : volume de la solution en amont [m³] ;

S : surface de l'échantillon exposé à la solution en amont [m²] ;

t : durée de l'essai [s].

Le coefficient de diffusion des chlorures D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) se calcule à partir de la formule :

$$D = \frac{RTJ}{C_0FE} \quad \text{Eq. II - 36}$$

Avec :

R : la constante des gaz parfaits [$8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$] ;

T : la température de la salle au moment de l'essai [K] ;

F : la constante de Faraday [96500 C.mol^{-1}] ;

E : le champ électrique [V.m^{-1}].

Les échantillons soumis à cet essai sont les mêmes que ceux utilisés pour la perméabilité. L'enrobage métallique est retiré et les échantillons sont placés dans la partie inférieure de manchons en caoutchouc de diamètre intérieur de 11 cm et de 15 cm de hauteur. Afin d'assurer l'étanchéité du système, un serre-joint métallique est placé autour du système manchon-échantillon et un joint d'étanchéité est placée de part et d'autre de l'échantillon. Après séchage du joint d'étanchéité, de l'eau distillée est placée dans la partie supérieurs du manchon (au-dessus de l'échantillon), pendant 30 minutes afin de s'assurer de la bonne étanchéité du système. Après vérification, l'essai peut être lancé : les solutions en amont et en aval sont versées dans les compartiments prévus à cet effet et les générateurs branchés aux cathodes et aux anodes. Une tension de 30 V est appliquée pour faire passer le courant.

8. Caractérisation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont des indicateurs de durabilité vis-à-vis des contraintes physiques et mécaniques appliquées sur les bétons. Ces propriétés donnent plus des indications quant à la cohésion et le désordre de la matrice cimentaire.

La résistance à la compression est un des paramètres clé dans la caractérisation mécanique des bétons, puisque c'est à partir de cette grandeur que les bétons sont classés (bétons ordinaires, béton à haute performance, bétons à très hautes performance etc.). Le cahier des charges de l'Andra impose un béton avec une résistance en compression au bout de 90 jours de cure de 70 MPa, la mesure de cette résistance permet de savoir si les bétons réalisés dans le cadre de cette thèse répondent à ce critère.

Enfin, les propriétés mécaniques sont nombreuses et seuls la résistance à la compression, le module d'Young, la résistance à la flexion et l'énergie de fissuration sont caractérisés durant ce travail de thèse. Cette partie décrit ces propriétés et comment elles sont mesurées.

8.1. Mesure du module d'Young

Le module d'Young (E) est mesuré à l'aide d'éprouvettes qui serviront par la suite aux essais de compression. En effet, l'essai pour déterminer le module d'Young n'est pas destructif puisqu'il est réalisé dans le domaine de comportement élastique du béton. La zone élastique est une zone où les déformations sont encore réversibles comme le montre la figure II – 22 qui représente la courbe contrainte-déformation obtenue lors d'un essai de compression. Les essais sont réalisés sous une pression de force maximale 3000 kN et pilotée par déformation.

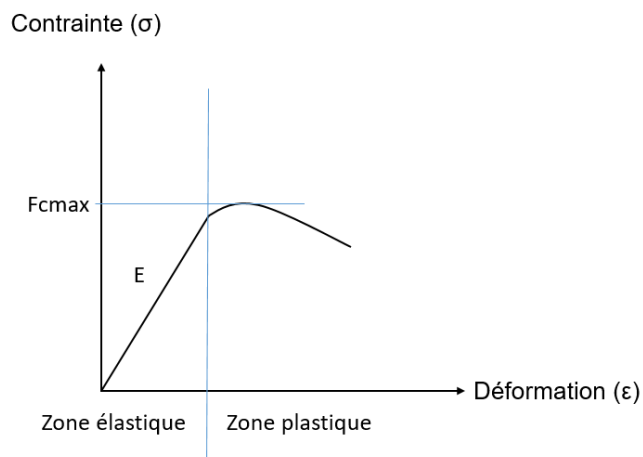


Figure II - 22 : Courbe contrainte-déformation lors d'un essai de compression.

La contrainte appliquée étant un effort de compression, les échantillons se déforment comme indiqué dans la figure II – 22.

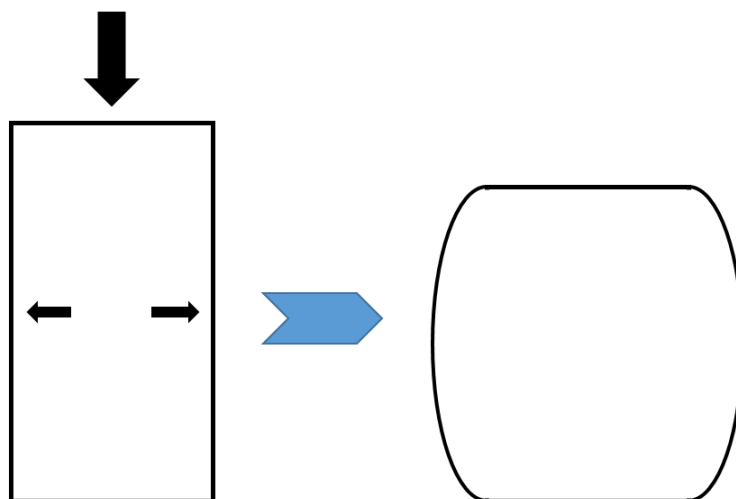


Figure II - 23 : déformation d'un échantillon sous contrainte de compression.

Le module de Young est déterminé par mesure des déformations longitudinales de l'éprouvette lors d'essais cycliques de compression et de décompression d'échantillons cylindriques de diamètre 11 cm et de hauteur 22 cm. Le module d'Young représente la pente de la courbe contrainte/déformation dans le domaine élastique et peut être calculé selon l'équation II – 37. Le fait de réaliser des cycles de compression/décompression dans ce domaine permet de faire une moyenne sur les valeurs trouvées. Le module de Young d'un béton au ciment Portland) est compris entre 20 GPa et 40 GPa (d'un béton ordinaire à un béton à haute performance respectivement).

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Eq. II - 37}$$

Avec :

σ : la contrainte appliquée [MPa] ;

E : le module de Young [MPa] ;

ε : la déformation induite par la contrainte σ [∅].

Pour ce travail de thèse, les déformations longitudinales, sont mesurées à l'aide de trois capteurs de déformation répartis sur le pourtour de l'échantillon. La déformation selon l'axe de chargement équivaut au déplacement du piston. Enfin la force appliquée par le piston est aussi mesurée ce qui permet de calculer la contrainte appliquée si on ramène la force à la surface de l'échantillon. Enfin, un nombre total de 10 cycles est réalisé pour chaque échantillon.

8.2. Résistance à la compression

La résistance à la compression dépend de la surface de reprise d'effort. Or les échantillons sont soumis à une attaque radiale. La surface des échantillons attaqués est donc composée d'une partie saine entourée d'une partie attaquée. La figure II – 24 représente schématiquement la surface de reprise d'effort lors d'un essai de compression.

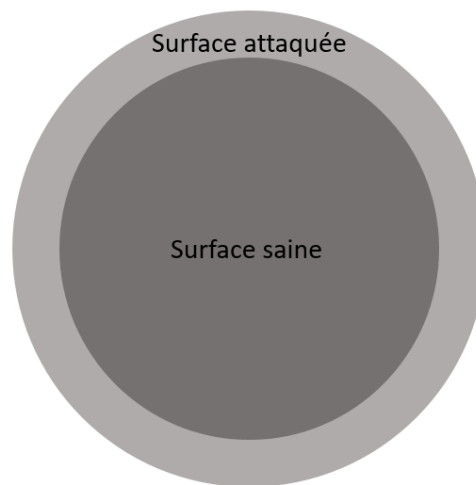


Figure II - 24 : Surface de reprise d'effort lors d'un essai de compression.

Les essais de compression sont réalisés selon la norme *NF EN 196-1 (2016)* par une presse hydraulique de capacité maximale 3000 kN mais sur des échantillons cylindriques de diamètre 11 cm et de hauteur 22 cm (à la place d'échantillon 16 cm de diamètre et 32 cm de hauteur pour des raisons de quantité de matière) à surface planes parallèles (nécessité de rectifier pour en être certain). Le chargement se fait à vitesse constante de 0,5 MPa.s⁻¹ jusqu'à rupture de l'échantillon. La résistance à la compression correspond à la force maximale qu'il a fallu fournir avant rupture rapportée à la surface d'épreuve :

$$f_{cm} = \frac{F_{cmax}}{S} \quad \text{Eq. II - 38}$$

Avec :

f_{cm} : la résistance à la compression d'un béton [MPa] ;

F_{cmax} : la force maximale qu'une éprouvette d'un matériau cimentaire peut éprouver avant rupture [N] ;

S : surface d'épreuve de l'échantillon [mm²].

8.3. Résistance à la flexion et énergie de fissuration

Les essais de flexion permettront de mesurer indirectement la résistance à la traction des échantillons. Un équipement spécifique, comportant des capteurs de déplacement, permet, lors de ces essais, de mesurer aussi leur énergie de fissuration.

Les échantillons soumis à la flexion trois points comporte une zone soumise à la compression et une zone soumise à la traction. La figure II – 25 représente schématiquement ces zones sur une poutre soumise à la flexion trois points.

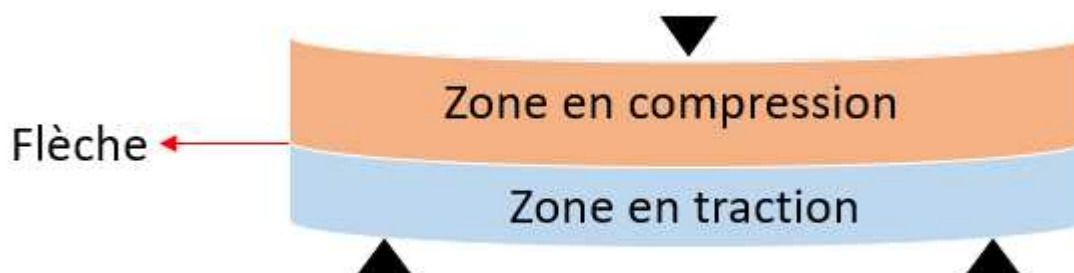


Figure II - 25 : Représentation schématique d'un échantillon soumis à la flexion trois points.

Les essais de flexion sont réalisés sur des échantillons pré-entaillés (afin d'initier la fissuration de l'échantillon) parallélépipédiques de dimension 10x10x40 cm. La taille de l'entaille correspond à un cinquième du côté de la surface sous les appuis (entaille d'une profondeur de 2 cm). Les essais de flexion trois points seront réalisés sur une presse de capacité maximale de 600 kN. La résistance à la flexion se calcule selon l'équation suivante présentée dans la norme *EN 196-1 (2016)* :

$$R_f = \frac{1,5 \times F_{fmax} \times l}{b^3} \quad \text{Eq. II - 39}$$

Avec :

R_f : résistance à la flexion [MPa] ;

F_{fmax} : force maximale en flexion que peut reprendre le corps d'épreuve avant rupture [N] ;

l : distance entre les appuis [mm] ;

b : longueur de la section carrée des prismes non entaillée [mm].

L'essai de flexion permet aussi de calculer l'énergie de fissuration.

L'énergie de fissuration représente l'énergie accumulée à la propagation de fissure lors d'un essai de flexion. Cette énergie dépend de la surface à fissurer comme le montre la figure II – 26.

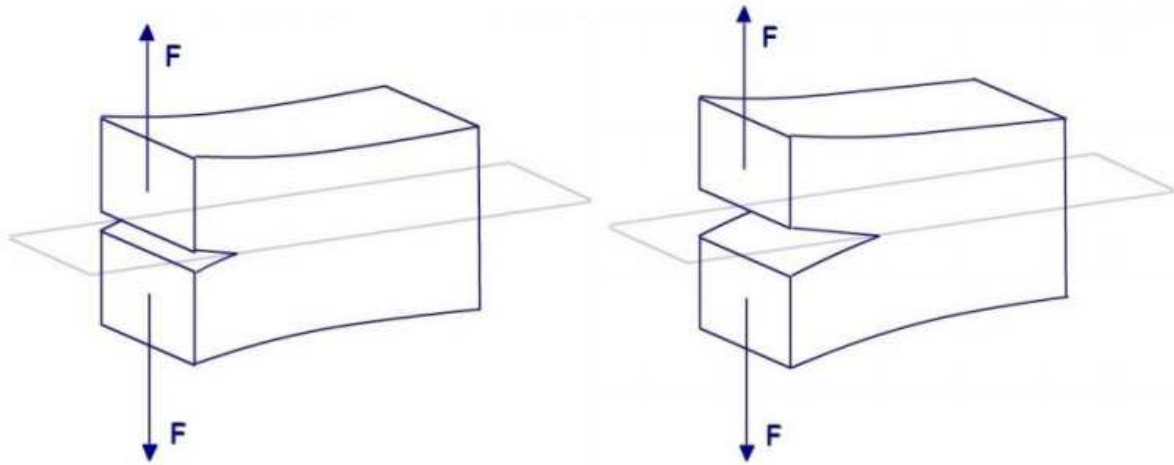


Figure II - 26 : Fissuration d'une surface par ouverture d'après (Grange and Prensier 2007).

L'énergie de fissuration est l'énergie nécessaire à la création de fissures pour une surface donnée, et est définie comme suit (Kallel 2016) :

$$G_f = \frac{W_0}{A_{lig}} \quad \text{Eq. II - 40}$$

Avec :

G_f : énergie de fissuration [$J.m^{-2}$] ;

A_{lig} : aire du ligament non entaillé de l'éprouvette [m^2] ;

W_0 : aire sous la courbe contrainte/déformation au niveau du point d'application de la force [J] :

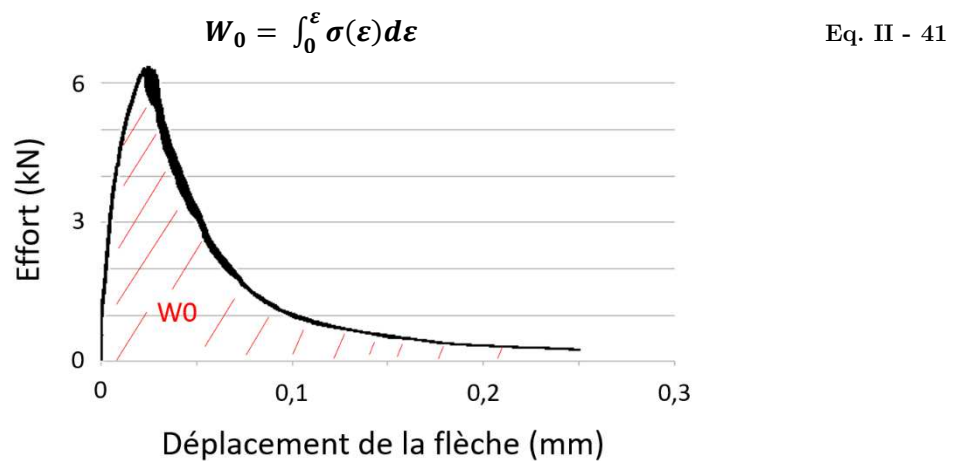


Figure II - 27 : Courbe obtenue lors d'un essai de flexion 3 point jusqu'à rupture de l'échantillon.
W0 est l'aire sous la courbe.

La figure II - 27 montre une courbe obtenue lors d'un essai de flexion 3 point jusqu'à rupture de l'échantillon. À partir de cette courbe, il est possible de calculer l'aire sous la courbe puis l'énergie de fissuration.

Dans ces travaux de thèse, les essais de flexion trois points seront pilotés par vitesse d'ouverture de fissure constante afin de limiter la dissipation d'énergie au niveau du pic modifiant l'énergie de fissuration. Pour ce faire, un capteur d'ouverture de fissure est placé dans l'entaille et mesure en permanence l'ouverture de l'entaille. Pour tracer la courbe contrainte/déplacement,

des capteurs LVDT seront mis en place durant l'essai de flexion afin de mesurer le déplacement de la flèche. La figure II – 27 représente schématiquement l'explication de la mesure du déplacement de la flèche et de l'ouverture de la fissure.

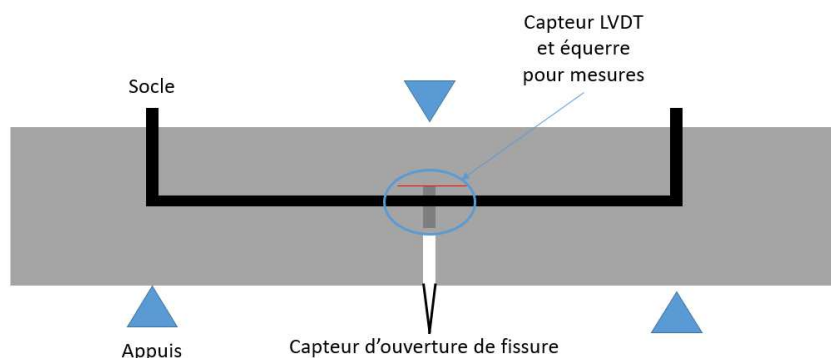


Figure II - 28 : Schéma explicatif de la mesure du déplacement de la flèche et de l'ouverture de la fissure.

9. Rugosité et tenue au cisaillement

La caractérisation des propriétés de surface telles que la rugosité et la tenue au cisaillement permet de comprendre comment les bétons FCH/bas-pH vont se comporter à l'interface, au contact des argilites.

Les échantillons préparés pour cette campagne d'essais sont issus d'un gâchage réalisé par (Leung Pah Hang 2015) durant sa thèse car les essais nécessitent des échantillons matures. Les essais de caractérisation des propriétés de surface ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Sherbrooke. Les échantillons sont dégradés durant 6 semaines au sein des laboratoires de Génie Civil d'Anglet.

Cette partie est la description de ce programme expérimental de l'obtention des éprouvettes à l'interprétation d'un résultats type des essais de cisaillement en passant par la caractérisation de la rugosité.

9.1. Éprouvettes

Les éprouvettes proviennent d'une gâchée de béton FCH/bas-pH réalisée durant la thèse de Thierry Leung. La formulation de béton est identique à celle utilisée dans ce travail de thèse, mais avec des lots de matières premières différents, ce qui explique les différences de résultats obtenus entre les deux thèses (cf. caractérisation à l'état frais). Les éprouvettes, au nombre de deux, sont de dimensions $7 \times 7 \times 28$ cm³.

De plus, le nombre total d'attaque est de 4 : une référence qui n'est constituée que d'eau et trois attaques chimiques : deux attaques simples, de carbonate et de sulfate, et une attaque couplée de ces deux ions. Il faut donc au minimum 4 échantillons. Les éprouvettes de 28 cm de long ont donc été sciées en deux afin d'obtenir 4 échantillons de 14 cm de long.

La détermination de la rugosité ainsi que les essais de cisaillement se font sur des fractures fraîches. Les 4 échantillons ont donc été fracturés par flexion trois points formant ainsi 4 couples d'éponte (appelée par la suite éponte inférieure et supérieure) de 7 cm de long dont une surface

est une fracture fraîche. Hormis la surface rugueuse, les 5 autres surfaces lisses des épontes sont résinées, comme le montre la figure II – 29, afin d’avoir une attaque unidirectionnelle. Les éprouvettes sont ainsi plongées dans des solutions d’attaques et une solution de référence d’eau distillée pendant 6 semaines.

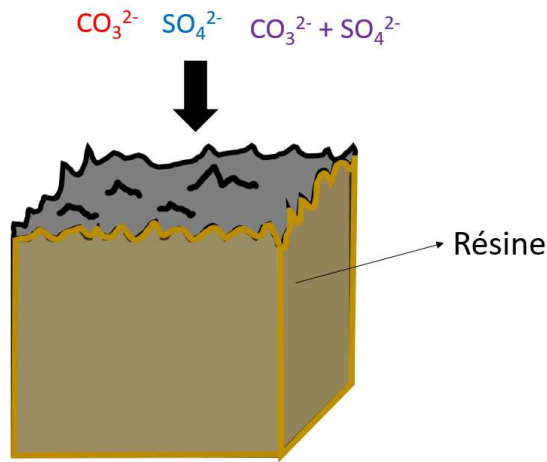


Figure II - 29 : Méthode de résinage des épontes pour la caractérisation surfacique.

Afin d’avoir un apport constant d’ions agressifs (pour les raisons évoquées dans la partie 3.3 de ce chapitre), les solutions sont renouvelées régulièrement : au bout de 1 semaine, 2 semaines, et 4 semaines.

Enfin, à la fin de ces 6 semaines d’attaque, les échantillons ont été conditionnés pour être transportés des laboratoires d’Anglet à l’Université de Sherbrooke. Le conditionnement consiste à sortir les échantillons de leur solution d’attaque puis de les laver à l’eau distillée afin d’arrêter les attaques. Par la suite et avant qu’ils ne sèchent, ils ont été emballés successivement dans du tissu humide, du papier cellophane et enfin du papier adhésif afin d’être complètement imperméable et éviter toute évaporation de l’eau contenue dans le système poreux des échantillons de béton.

La figure II – 30 récapitule l’ensemble des étapes nécessaires à la préparation des échantillons ainsi que les étapes des différents essais subis.

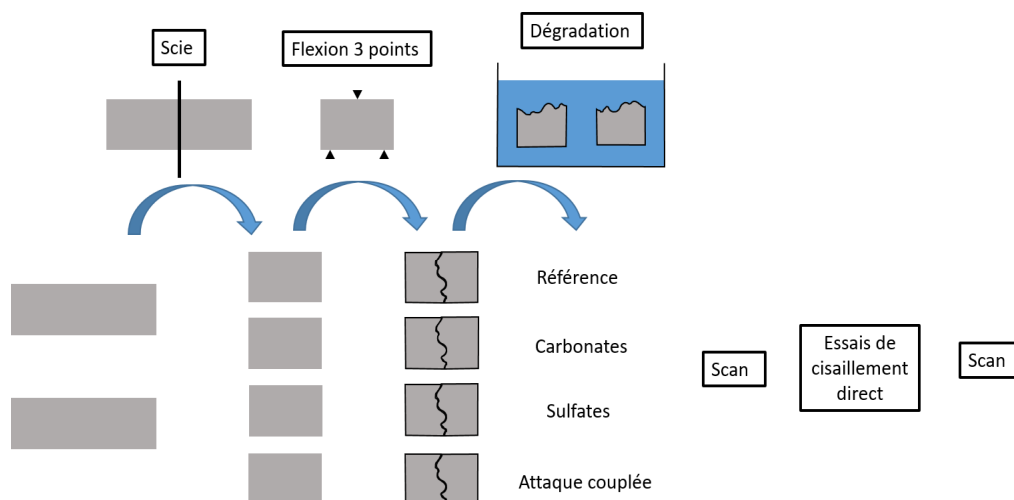


Figure II - 30 : Récapitulatifs des étapes pour les essais de caractérisation de la surface.

Le scan des surfaces rugueuses avant les essais de cisaillement permet deux choses : 1/ Voir s'il y a des différences entre les épontes (inférieures et supérieures) qui ont subi une même attaque. Cela permet de voir si les attaques chimiques ont un effet sur la rugosité des béton FCH/bas-pH. 2/ De comparer la surface rugueuse avec la surface après essai de cisaillement. En effet, afin de comprendre l'effet du cisaillement sur la rugosité, les surfaces rugueuses des échantillons sont scannées avant et après essais de cisaillement. Des repères placés sur les échantillons permettent de superposer les deux scans d'une même surface avant et après essais de cisaillement et rendant possible la comparaison entre les deux.

9.2. Détermination de la rugosité

Toute surface présente des aspérités et selon sa définition, la rugosité décrit l'irrégularité d'une surface. Cependant, d'après (Indraratna *et al.* 2002), c'est aussi un aspect ondulatoire de la surface comportant des irrégularités. Enfin, d'après (Marache 2002), il s'agit de la différence de hauteur entre le profil d'une discontinuité et d'un plan de référence. La figure II – 31 représente numériquement une surface rugueuse :

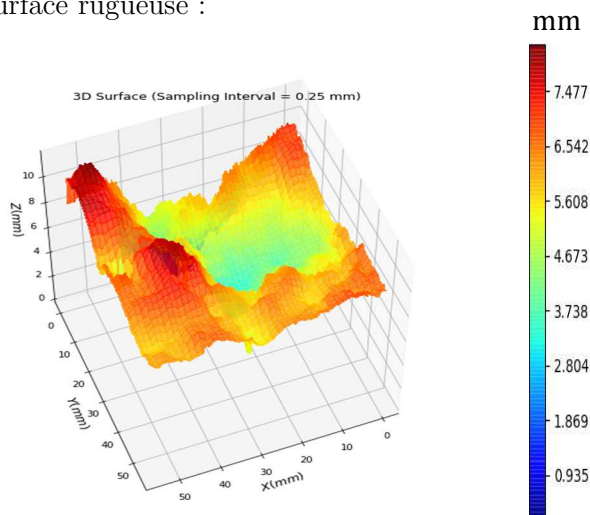


Figure II - 31 : Numérisation d'une surface rugueuse.

De par les différentes définitions qu'il existe, il y a aussi différentes façons de caractériser la rugosité : des approches descriptives, des approches par fractales et des approches statistiques.

- Approches descriptives :

Les approches descriptives, utilisées en géologie, consistent à classer les surfaces selon leur profil rugueux. Pour cela il existe des profils rugueux types (10 en géologie par exemple) (Barton 1976). La figure II – 30 représente les profils rugueux et les valeurs du coefficient « JRC » (pour Joint Roughness Coefficient). Ce coefficient est l'un des plus importants paramètres utilisés pour déterminer la résistance au cisaillement d'un joint. Ce coefficient peut être estimé à partir des profils types comme sur la figure II – 32, mais peuvent aussi être calculés à partir d'un autre coefficient Z2, caractérisant la pente de la rugosité de manière statistique (la description de ce paramètre se fera donc dans le paragraphe correspondant).

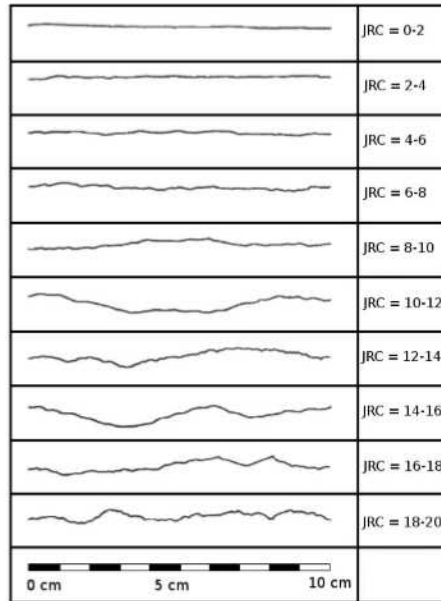


Figure II - 32 : Profils types de rugosité selon (Barton 1976).

Le calcul de JRC à partir de Z_2 peut se faire à partir de l'équation II - 42, trouvée de manière empirique :

$$JRC = 56,15\sqrt{Z_2} - 16,99 \quad \text{Eq. II - 42}$$

- Approches par fractales :

Les approches par fractales (Legrain 2007) consistent à dire qu'une surface rugueuse peut se décrire à l'aide d'une forme qui se retrouve à tous les niveaux de d'analyses. Avec des calculs mathématiques, on remonte au profil rugueux de la surface.

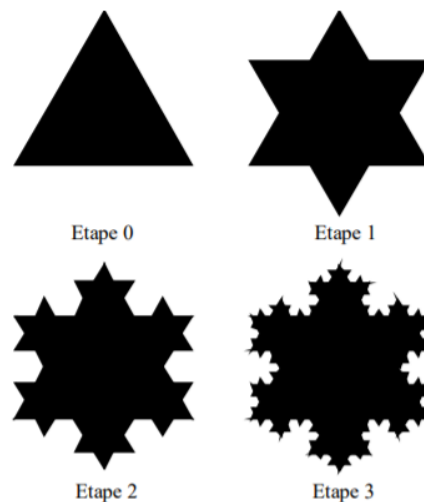


Figure II - 33 : Exemple de fractale : île de Von Koch de (Pellet 2013).

La figure II - 33 montre un exemple de fractale. Ici, il n'y a que 4 niveaux d'analyses qui sont représentés, mais il peut y en avoir bien plus.

• Approches statistiques :

Les approches statistiques consistent à déterminer des paramètres globaux ou directionnels. Pour cela un plan de référence est déterminé (un peu comme les axes d'un graphique).

Les paramètres globaux sont la hauteur moyenne des pics et la profondeur moyenne des creux par rapport à ce plan. On peut ainsi définir la rugosité moyenne arithmétique R_a , la rugosité moyenne quadratique R_q (Nouailletas 2013) :

- paramètres d'amplitude : ils définissent les hauteurs maximales du profil (R_z) et des pics (R_p), les hauteurs moyennes arithmétiques (R_a) et des éléments (R_c) ainsi que la profondeur maximale des vallées (R_v) et la hauteur totale du profil (R_t) ;
- paramètre spatial : définit la largeur moyenne des éléments du profil (R_{Sm}) ;
- paramètre hybride : définit la pente moyenne du profil ($R_{\Delta q}$) ;
- paramètres fonctionnels : définissant les taux de longueur portante ($R_{mr(c)}$) et de longueur portante relative (R_{mr}), les courbes du taux de longueur portante (BAC) et de distribution d'amplitude (ADF) ainsi que la différence de hauteur de coupe du profil ($R_{\delta c}$).

Les paramètres directionnels prennent en compte la direction du cisaillement qui a pu avoir lieu avant la mesure de la rugosité. Ces paramètres sont développés par (Gentier 1986) :

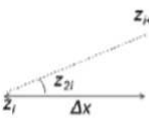
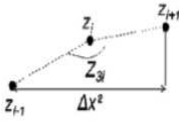
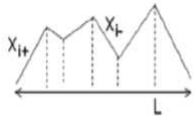

	$Z2 = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_{i+1} - Z_i}{\Delta x} \right)^2}$
	$Z3 = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_{i-1} - 2Z_i + Z_{i+1}}{\Delta x^2} \right)^2}$
	$Z4 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n x_i}{L}$
	$RL = \frac{\text{longueur réelle du profil}}{\text{longueur projetée du profil}}$

Figure II - 34 : Formulation discrète des paramètres Z2, Z3, Z4 et RL d'après (Gentier 1986).

La figure II – 34 représente géométriquement ainsi que les formules des paramètres directionnels :

- Z_2 représente la pente topographique des aspérités : c'est la racine carrée de la moyenne quadratique de la dérivée première des hauteurs ;

- Z_3 représente l'angle de courbure des aspérités : c'est la racine carrée de la moyenne quadratique de la dérivée seconde des hauteurs ;
- Z_4 représente le volume du matériau mobilisé lors du cisaillement et donc sensible à la direction du cisaillement. C'est la proportion de pentes (négatives ou positives) non compensées par la longueur du profil ;
- RL représente le rapport de la longueur réelle sur la longueur projetée.

Dans ce travail de thèse, les surfaces sont numérisées par une méthode laser afin d'en caractériser la rugosité.

Cette méthode utilise la dispersion et la réfraction de la lumière sur une surface rugueuse. Cette méthode a été mise au point par Beckmann et Spizzichino en 1987 (*Nouailletas 2013*). Un laser est émis puis est réfléchi au contact de la surface rugueuse. Un détecteur détecte les rayons réfléchis. Les rayons sont dispersés selon l'angle de la rugosité. Lorsque beaucoup de rayons ont capté par le détecteur, il s'agit alors d'un pic au niveau de la surface rugueuse. Ainsi, il est alors possible de remonter aux coordonnées en chaque point de la surface.

Lors du scan de la surface rugueuse, les coordonnées de plusieurs points peuvent être scannés plusieurs fois. Afin de supprimer les doublons, un algorithme de traitements de données est utilisé et un maillage de la surface rugueuse peut être modélisé.

L'appareil utilisé à Sherbrooke, présenté dans la figure II – 33 pour mesurer la rugosité est un profilomètre laser Kréon Zéphir 25 (*Rousseau 2010*). Cet appareil est constitué d'un bras articulé ce qui permet de tourner tout autour de l'échantillon.

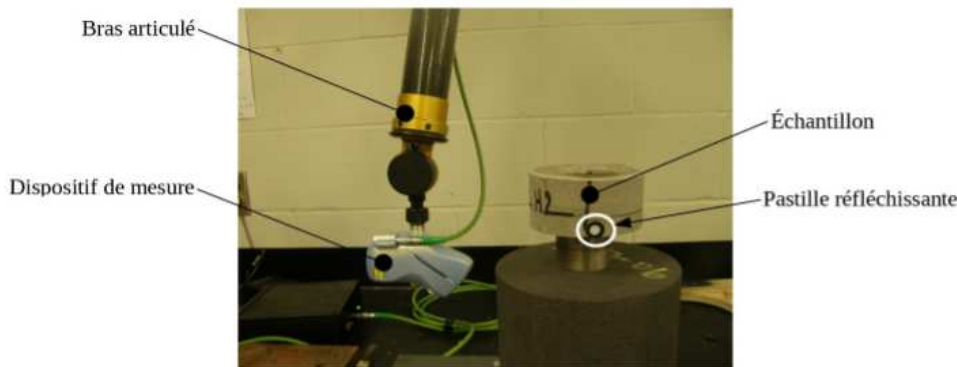


Figure II - 35 : Profilomètre laser Kréon Zéphir 25 (*Nouailletas 2013*).

L'émission et la détection du laser se fait toutes les 0,2 secondes et le logarithme de traitement de données utilisé réalise une surface maillée avec une distance de 0,1 mm entre chaque point du maillage.

9.3. Essais de cisaillement direct

Le cisaillement est une contrainte qui est appliqué dans la direction tangentielle du matériau qui subit le cisaillement, contrairement aux contraintes comme la compression, la traction et même la flexion qui s'appliquent selon la direction normale au matériau comme le montre la figure II – 36.

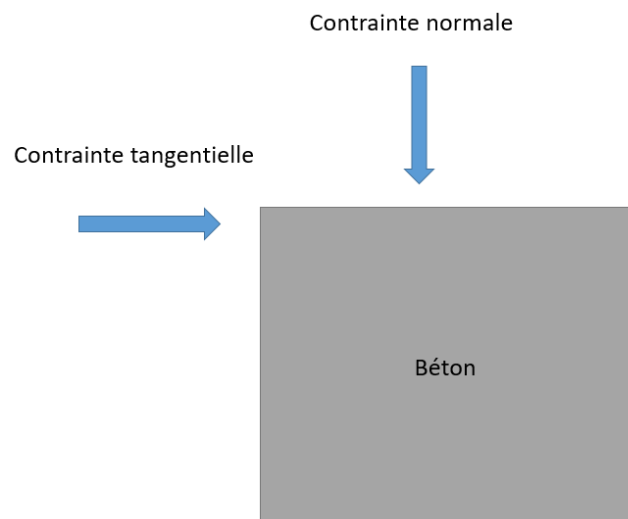


Figure II - 36 : Différence entre les contraintes normales et tangentielles.

La résistance à cette contrainte est la résistance au cisaillement. Elle est évaluée par un système de deux demie-boîtes qui peuvent bouger l'une par rapport à l'autre :

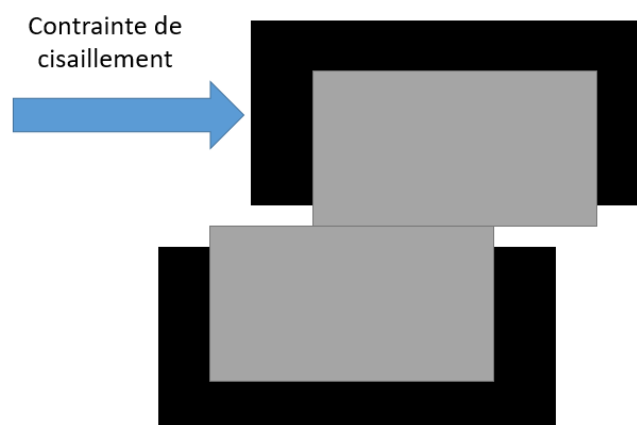


Figure II - 37 : Schéma d'un essai de cisaillement direct.

La figure II – 37 montre une boîte de cisaillement direct qui permet de mesurer la résistance au cisaillement. Les deux demie-boîte contiennent un échantillon de béton. Une des demie-boîte vas bouger (ici la partie supérieure) par rapport à la deuxième (partie inférieure). Des capteurs non représentés dans ce schéma mesurent les déplacements tangentiels (dans le sens de la contrainte de cisaillement) et les déplacements normaux (dans le sens perpendiculaire à la contrainte de cisaillement). La force appliquée pour réaliser la contrainte de cisaillement est aussi mesurée. Lorsque qu'elle atteint sa valeur maximale, alors la résistance au cisaillement du matériau est atteinte.

Des paramètres peuvent influencer la résistance en cisaillement :

- la valeur de la contrainte normale : (*Engelder and Scholz 1976*). Une contrainte normale peut être appliquée sur les demie-boîtes afin qu'elles ne se séparent pas lors de l'essai ;
- la résistance, les propriétés mécaniques même des matériaux (*Flamand 2000*) ;

- l'interface entre les deux épontes : l'eau peut jouer le rôle de lubrifiant et les aspérités glissent plus facilement les unes par rapport aux autres. Cela diminue les dégâts liés à cela. D'autres matériaux peuvent être utilisés. Leurs effets dépendent de leurs natures ;
- effet d'échelle : *Bandis (1981)* montre que la résistance au cisaillement et le taux de dilatation sont inversement proportionnels à la taille de l'échantillon.

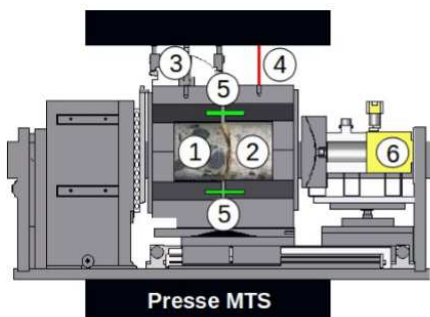
L'essai de cisaillement direct est un des essais qui permet de caractériser la résistance au frottement d'un matériau contre un autre ou contre lui-même et donc du maintien de celui-ci en place.

Le cisaillement d'un matériau est obtenu en mettant en contact deux épontes l'une sur l'autre et d'en faire déplacer une horizontalement par rapport à l'autre. Les deux épontes sont placées dans des demi-boîtes de cisaillement (de 9cm de côté) et pour les maintenir dans ceux-ci, un coulis classique à prise rapide est réalisé et placé autour des épontes.

Dans ce travail de thèse, un effort normal constant est appliqué (trois essais avec une contrainte normale de 0,5 MPa, 1,0 MPa et 2,0 MPa) afin que les deux épontes ne bougent pas dans deux directions (à la fois dans la direction de l'essai : déplacement tangentiel et dans la direction perpendiculaire : la direction normale).

Pour ce travail de thèse, les essais sont réalisés par une presse MTS de capacité maximale de 3500 kN. Les essais se font verticalement : les échantillons sont placés de telle sorte que le déplacement tangentiel se fait selon l'axe verticale. Les contraintes normales et tangentielles appliquées ainsi que les déplacements normaux et tangentiels des épontes seront enregistrés par des capteurs. Afin de voir l'influence de la force normale appliquée sur la résistance au cisaillement, plusieurs essais de cisaillement à différentes charges se feront sur un même échantillon. Les essais se feront de la charge la plus petite jusqu'à la charge la plus grande (0,5 MPa, 1,0 MPa et 2,0 MPa).

Au début de l'essai, les deux épontes sont placées l'une en face de l'autre. Puis un déplacement à vitesse constante de $0,1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ est appliqué sur l'éponte supérieure. Au fur et à mesure que l'éponte mobile bouge, la surface de contact entre les deux épontes diminue. Cette diminution est à prendre en compte. Les déplacements tangentiels et normaux sont mesurés tout le long des essais à l'aide de capteurs LVDT.



Avec :

- 1 : éponte fixe ;
- 2 : éponte mobile ;
- 3 : cellule de charge ;
- 4 : capteur de déplacement tangentiel ;
- 5 : capteurs de déplacement normal LVDT ;
- 6 : piston qui applique la force normale.

Figure II - 38 : Schéma représentatif de la presse MTS (*Rousseau 2010*).

Lors d'une sollicitation en cisaillement, deux courbes sont utilisées en post-traitement : la courbe des contraintes : contrainte tangentielle en fonction du déplacement tangentiel ; et la courbe de dilataance : déplacement normal en fonction du déplacement tangentiel. Ces deux courbes sont représentées dans la figure II – 39.

La courbe de contrainte montre 5 phases distinctes (Nouailletas 2013) :

- phase I : les aspérités se remboîtent. La surface de contact augmente. La courbe de dilataance diminue et peut même être négative. Il y a emmagasinement de l'énergie, les déformations sont toujours élastiques et la courbe contrainte est linéaire ;
- phase II : les aspérités glissent les unes par rapport aux autres, la surface de contact diminue. La courbe des contraintes devient non linéaire et la courbe dilataance augmente ;
- phase III : les aspérités les plus importantes se cassent. La surface de contact diminue. La courbe des contraintes augmente jusqu'à obtenir un pic qui correspond à la résistance au cisaillement puis diminue. L'angle de dilataance en est à son maximum ;
- phase IV : le nombre des aspérités qui se cassent augmente. Le matériau est broyé et arraché. Il y a une chute de la courbe des contraintes ;
- phase V : la surface du matériau peut être comparée à une surface lisse : toutes les aspérités sont détruites.

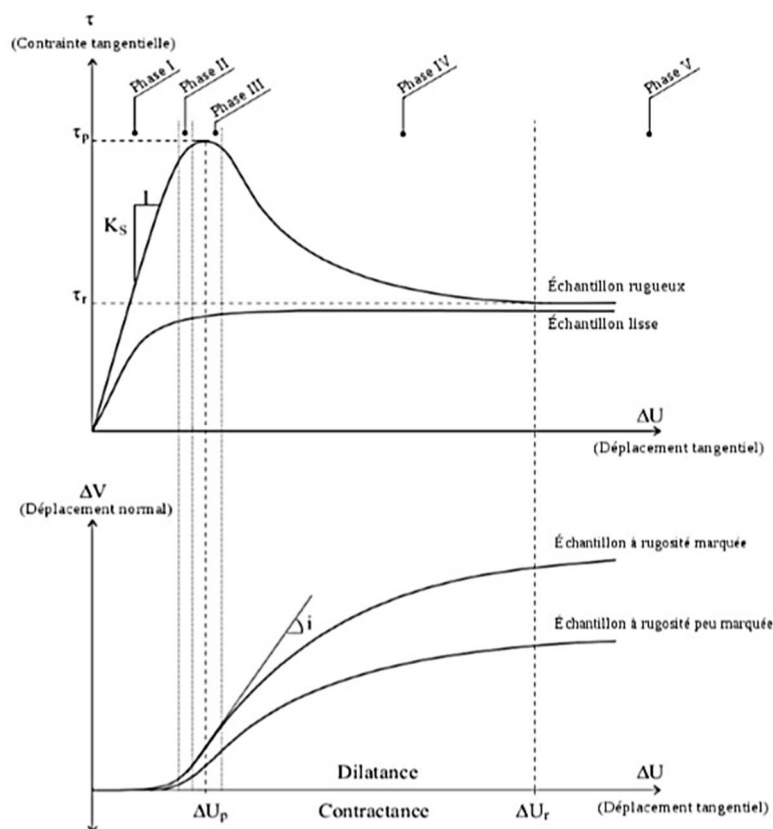


Figure II - 39 : Courbes de contrainte et de dilataance (Nouailletas 2013).

Conclusions

Pour répondre à la problématique, des échantillons de bétons FCH/bas-pH vont donc être soumis à trois attaques différentes, soit deux attaques simples (carbonatation et attaque sulfatique) et une attaque couplée pendant au moins 6 mois. Pour chacune des solutions d'attaques, une métrologie a été fixée : le pH est régularisé grâce à une pompe régulatrice de pH. Les concentrations des carbonates et des sulfates sont fixés à 1 mol.l^{-1} et à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ respectivement, les bancs de attaque sont laissés à température ambiante, enfin, les solutions sont renouvelées afin d'avoir un apport constant d'ions agressifs.

Afin de comprendre les modifications des propriétés de transfert et mécaniques induites par ces attaques, les propriétés minéralogiques, microstructurales, de transfert, mécaniques et surfaciques ont été analysées à trois échéances différentes : à l'état sain (avant attaque), à la moitié des attaques et à la fin des attaques. Au total, 13 essais différents ont été réalisés pour chaque attaque pour chaque échéance. De plus, des essais à l'état frais ont permis de vérifier la reproductibilité de la formulation.

Maintenant que les caractéristiques des matériaux de base composant le béton ainsi que les paramètres de chaque essai ont été présentés, il est possible de présenter les résultats pour chaque essai. Le chapitre suivant présente les résultats obtenus pour la microstructure.

CHAPITRE III : EFFETS DES ATTAQUES SUR LA MINÉRALOGIE ET LA MICROSTRUCTURE

Ce travail de thèse consiste à analyser la durabilité de béton FCH/bas-pH face à l'eau du CO_x, chargée en carbonates et en sulfates. Afin d'évaluer la potentielle évolution des propriétés de transfert et des propriétés mécaniques (indicateurs de durabilité) des échantillons de béton FCH/bas-pH sont analysés après immersion dans des solutions de carbonates (carbonatation), de sulfates (attaque sulfatique) et de carbonates et sulfates (attaque couplée). Les modifications de ces propriétés peuvent être reliées aux changements dans la minéralogie et la microstructure des matériaux attaqués.

Dans ce chapitre, l'analyse des variations de la minéralogie et de la microstructure des échantillons FCH/bas-pH induites par les attaques simples et l'attaque chimique couplée est exposée. Dans le premier chapitre consacré à l'état de l'art, il a été montré que les déséquilibres chimiques au sein de la matrice cimentaire induits par la carbonatation et l'attaque sulfatique entraînent une décalcification et/ou une dissolution partielle des hydrates afin de rétablir ces équilibres. Les hydrates se décalcifient et/ou se dissolvent dans l'ordre suivant : portlandite, C-S-H et sulfoaluminates. La portlandite n'étant pas présente dans les bétons FCH/bas-pH (car entièrement consommée par les réactions pouzzolaniques), ce sont les C-S-H qui réagissent en premiers. Leur décalcification et/ou dissolution partielle entraîne une augmentation de la porosité. La décalcification et/ou dissolution est suivie par la précipitation des produits d'attaque chimique. Ces précipitations peuvent contribuer à la diminution de la porosité (cf. Chapitre I, § 3.3.1., 3.3.2 et 4.3.1). Le suivi des modifications minéralogiques et de la porosité peut donc renseigner sur l'état d'avancement de l'attaque.

Le mécanisme réactionnel de chaque attaque prise séparément est connu dans le cas des bétons ordinaires (cf. Chapitre I, § 3.2 et 4.2), mais ce n'est pas le cas pour l'attaque couplée carbonatation/attaque sulfatique. Les mécanismes de chaque attaque peuvent être concomitants comme successifs, voire modifiés en présence d'un autre mécanisme d'attaque. L'étude de la microstructure et la minéralogie des échantillons soumis à l'attaque couplée permet donc aussi d'apporter des connaissances sur les mécanismes mis en jeu.

L'évolution de la minéralogie est traitée dans la première partie de ce chapitre. La composante cristallisée de la matrice cimentaire des échantillons sain et attaqués (par carbonatation, attaque sulfatique et attaque couplée) est analysée par diffraction des rayons-X (DRX).

La microstructure est caractérisée à plusieurs échelles : du nanomètre (par l'adsorption de gaz) jusqu'au cm (par la porosité accessible à l'eau et la microtomographie). Les résultats des essais sont présentés par ordre croissant d'étude de tailles de pores : adsorption de gaz (de 1 nm à 100 nm), porosité accessible à l'eau (de 1 µm à 1 mm) et la microtomographie de rayons-X (de 1 µm à 1 cm).

Pour rappel, l'ensemble des essais sont réalisés sur un échantillonnage prélevé dans la zone attaquée. La figure III - 1 présente où les prélèvements ont lieu dans la zone attaquée.

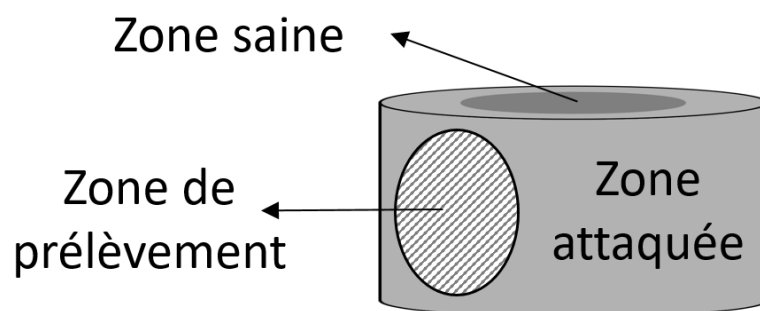


Figure III - 1 : Prélèvement des échantillons pour l'analyse de la minéralogie et de la microstructure.

1. Étude de composante cristallisée par DRX

Pour rappel, la méthode de diffraction de rayons-X permet d'analyser les phases cristallines d'un échantillon solide, ici sous forme de poudre. Des fractions des échantillons attaqués sont prélevées dans la zone dégradée (entre 0 et 10 mm de profondeur depuis la surface externe attaquée) et dans l'ensemble de l'échantillon sain. Puis, ces fractions sont broyées en poudre à l'aide d'un mortier. Afin d'assurer une homogénéité des tailles de grains dans la poudre obtenue, celle-ci est passée au tamis d'ouverture 100 μm . Le refus (fraction de grains dont le diamètre est supérieur à 100 μm) est de nouveau broyé jusqu'au passage complet de l'échantillon par ce tamis. Les essais de DRX sont réalisés sur des échantillons secs (cf. Chapitre II, § 5.).

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de diffractogramme (courbe des intensités des rayons-X diffractés en fonction des angles d'incidence). En cas de présence de phases amorphes, la ligne de base de ce diffractogramme est déformée (présence de bosses). Chaque élément cristallin diffracte selon des angles particuliers, traduit par la formation de pics d'intensité à ces angles. C'est en caractérisant chaque pic et l'associant à une structure cristalline qu'il est possible d'identifier les phases présentes dans les échantillons. Le traitement des diffractogrammes est réalisé par le logiciel EVA qui permet une analyse semi-quantitative des phases cristallines présentes : il est possible d'identifier les phases, de comparer leur teneur, mais pas de les quantifier. L'indexation automatique des pics est faite sur les principaux et la vérification est réalisée sur les pics secondaires, moins intenses. Les phases cristallines de la pâte de ciment hydraté, des reliquats de granulats et des produits issus des attaques (carbonates de calcium et sulfoaluminates) sont ici attendus. Pour un béton à base de ciment Portland et sans additions réactives (CEM I ou CEM II), les hydrates cristallins principaux sont la portlandite et l'ettringite. Dans le cas des bétons FCH/bas-pH préparés à base de liant ternaires (CEM I, fumée de silice et laitier), la portlandite est consommée par les réactions pouzzolaniques au fur et à mesure de l'hydratation des additions pouzzolanique (cf. Chapitre I, § 1.2.). L'analyse des phases cristallines présentes permet donc de renseigner sur l'état de consommation de la portlandite dans ces bétons, de l'état d'hydratation du ciment, et d'identifier quels hydrates réagissent en présence des ions agressifs et quels sont les produits issus des attaques.

Pour chaque attaque, deux échéances sont considérées afin de suivre l'évolution de ces phases dans le temps. Les résultats sont présentés dans l'ordre suivant des attaques : carbonatation, attaque sulfatique, puis attaque chimique couplée, ordre de présentation conservé tout au long de ce manuscrit.

Le graphique de la figure III – 2 représente le diffractogramme obtenu pour le béton FCH/bas pH à l'état sain, après 3 mois de cure sous eau (cf. Chapitre II, § 1.2.5.). Le diffractogramme présente une ligne de base déformée, signifiant la présence de phases amorphes dans l'échantillon (certainement des C-S-H). L'intensité des pics présents est faible, inférieure à 2 000 coups. La différenciation de ces pics avec la ligne de base est délicate. Les phases cristallisées correspondant à ces pics sont donc présentes en faible quantité. Les seuls pics clairement identifiés sont ceux de la calcite et de l'ettringite, bien qu'en faible quantité. La calcite provient à la fois d'un reliquat de carbonatation atmosphérique dû à la réalisation des essais sous atmosphère et des granulats calcaires utilisés (cf. Annexe 1) qui, malgré un triage manuel effectué pour séparer

la pâte des granulats, reste en partie présents. L'ettringite est l'un des hydrates cristallins des bétons (cf. Chapitre I, § 1.1.2.).

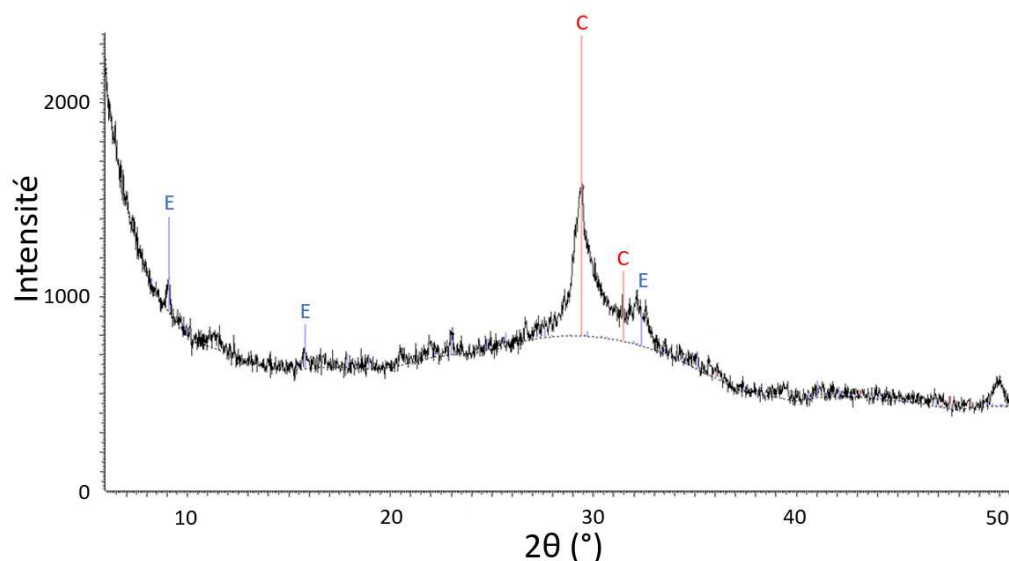


Figure III - 2 : Diffractogramme du béton FCH/bas-pH à l'état sain (sain). Avec C = calcite, E = ettringite.

Sur ce diffractogramme, on peut noter l'absence d'un hydrate cristallin : la portlandite. Son absence suggère qu'elle a été totalement consommée après 3 mois de cure par les réactions pouzzolaniques de la fumée de silice qui forment des C-S-H secondaires (cf. Chapitre I, § 1.2.). Les seuls hydrates susceptibles de se décalcifier et/ou réagir lors des attaques s'avèrent donc être les C-S-H et l'ettringite (en faible quantité).

La figure III - 3 représente les diffractogrammes des échantillons soumis à la carbonatation à différentes échéances : six mois pour C6 (en haut) et 12 mois de carbonatation pour C12 (en bas). Dans les diffractogrammes de ces échantillons, les pics sont intenses mais la ligne de base reste autant déformée que pour l'état sain. En effet, en regardant les échelles d'intensité, les lignes de bases des échantillons C6 et C12 sont du même ordre de grandeur que celles de l'échantillon sain (autour de 800 coups). La déformation observable dans les petits angles (de 6 à 9° en valeur de 2θ) est due à un artefact de l'appareil.

Le diffractogramme de l'échantillon C6 (en haut) contient des pics représentatifs de la calcite en grande intensité (pic principal dépassant les 20 000 coups en intensité). Aucune autre forme de carbonates de calcium n'est présente dans l'échantillon. Des pics caractéristiques de la dolomite (en bleu) et du quartz (en vert) sont aussi présents, mais en plus faible intensité (leurs pics ne dépassant pas les 3 000 coups en intensité). La dolomite est une forme cristalline carbonatée que l'on retrouve lorsqu'il y a du magnésium. Le magnésium est un composant du laitier (cf. Chapitre II, § 1.1.3.). Enfin, le quartz provient des grains de sable des bétons FCH/bas-pH.

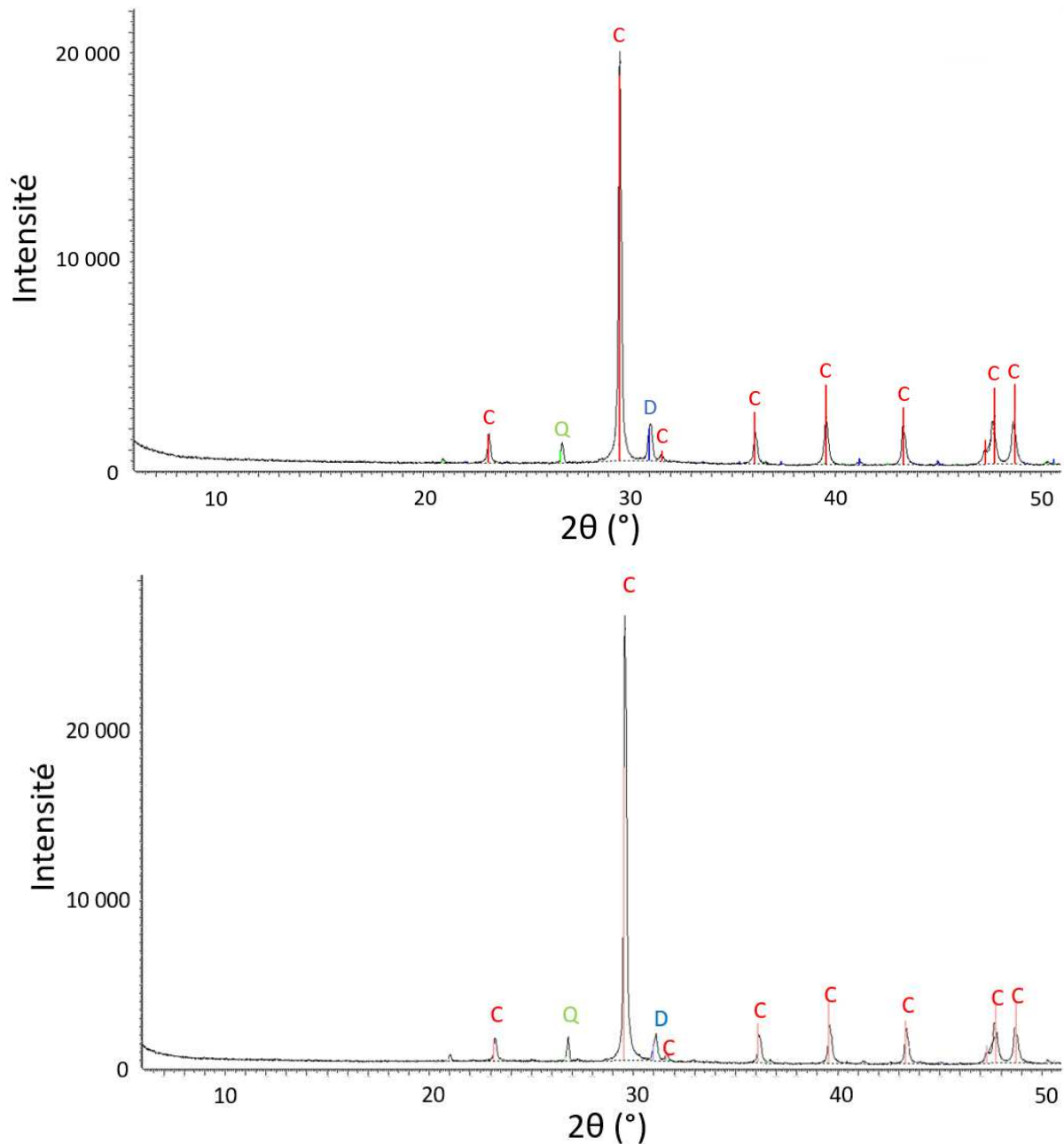


Figure III - 3 : Diffractogramme des échantillons soumis à la carbonatation à différentes échéances C6 (en haut) et C12 (en bas). Avec C = calcite, Q = quartz et D = dolomite.

Le diffractogramme de l'échantillon C12 (en bas) présente des pics caractéristiques de la calcite (en rouge) en grande intensité. Les intensités (proche de 27 000 coups pour le pic principal) sont supérieures à l'intensité des pics de calcite pour l'échantillon C6. Le front de dégradation observé visuellement (zone plus claire) n'est cependant pas plus profond. Ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par Auroy et al et Wu et Ye (*Auroy et al. 2015; Wu and Ye 2017*) qui ont une concentration de calcite constante à partir de 100 jours. La précipitation de la calcite continue donc pendant les 6 mois d'attaques supplémentaires. Des pics caractéristiques de dolomite (en bleu) et de quartz (en vert) sont aussi présents pour l'échantillon C12. L'intensité de ces pics est identique à ceux de l'échantillon C6. Ces deux éléments sont présents par la présence de magnésium et de sable comme expliqué précédemment.

Pour conclure sur les résultats de carbonatation, les produits issus de cette attaque sont principalement de la calcite et un peu de dolomite dû à la présence de magnésium induit par le laitier. L'attaque forme de la calcite dont la quantité augmente avec la carbonatation. La présence de quartz est due par la présence du sable du béton.

La figure III - 4 représente les diffractogrammes des échantillons soumis à l'attaque sulfatique à différentes échéances, 3 mois pour S3 et 6 mois pour S6. Les pics présents sur les diffractogrammes sont intenses.

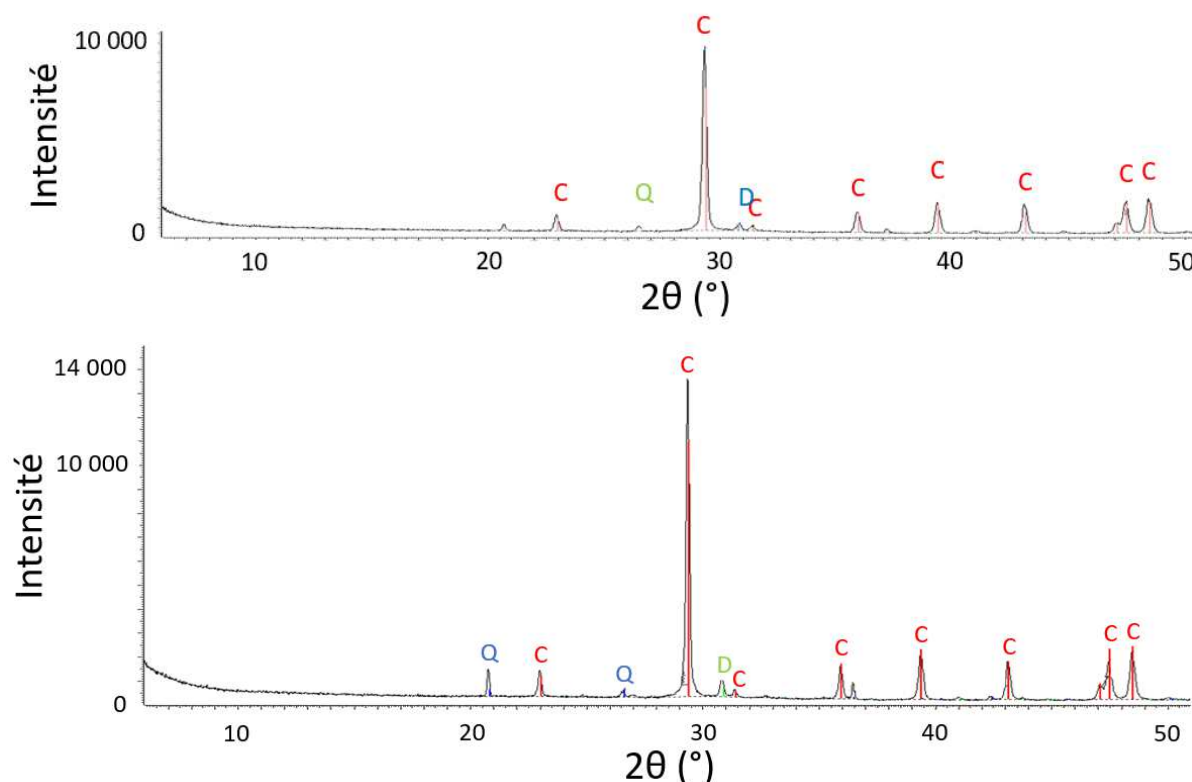


Figure III - 4 : Diffractogramme des échantillons soumis à l'attaque sulfatique et à différentes échéances S3 (en haut) et S6 (en bas). Avec C = calcite, Q = quartz et D = dolomite

Le diffractogramme de l'échantillon S3 présente des pics caractéristiques de la calcite. L'intensité du pic principal de la calcite atteint les 10 000 coups. L'échantillon est donc carbonaté, mais pas autant que les échantillons ayant subi la carbonatation sous eau. Il s'agit ici d'un reliquat de la carbonatation atmosphérique induit par la présence d'air atmosphérique présent lors des essais DRX et pendant le stockage des poudres mais aussi de la présence des granulats calcaires restant après triage pâte/granulat. Le diffractogramme présente aussi des pics caractéristiques de dolomite (en bleu) et du quartz (en vert) en plus faible intensité (les pics ne dépassant pas 2 000 coups). On peut noter l'absence de pic représentatifs d'ettringite ou de gypse, phases expansives produites à la suite de l'attaque sulfatique, fréquemment observées dans les bétons ordinaires soumis à l'attaque sulfatique (*Brown and Badger 2000; Li et al. 2018; Deng et al. 2020*). Les bétons FCH/bas-pH semblent résister à cette attaque.

Tout comme pour l'échantillon S3, le diffractogramme de l'échantillon S6 présente des pic de calcite (en rouge) de grande intensité (proche de 13 000 coups). Cette phase est aussi induite par la carbonatation atmosphérique qui a lieu lors des essais DRX. Des pics de quartz

(en bleu) et de dolomite (en vert) sont présents mais sont de plus faible intensité par rapport à la calcite (intensité inférieure à 2 000 coups). Le quartz provient du sable des bétons alors que la dolomite est un autre carbonate qui se forme en présence de magnésium. L'ettringite est toujours absente même après 6 mois d'attaque sulfatique, confirmant la résistance des bétons FCH/bas-pH à cette attaque.

Pour conclure sur les échantillons S3 et S6 : l'absence d'ettringite semble indiquer une résistance à l'attaque sulfatique de des bétons FCH/bas-pH. Pour vérifier où et sous quelle(s) forme(s) les sulfates dans la matrice cimentaire des échantillons S3 et S6 ont précipité, des études complémentaires doivent donc être menées. Une perspective peut être l'emploi de méthodes de spectroscopie, comme la spectroscopie Raman, qui permet d'analyser l'état de vibration des molécules, et donc d'identifier les natures des liaisons chimiques entre les éléments. En compléments, des images par MEB et cartographies EDS préciseraient la localisation des sulfates au sein des échantillons attaqués.

Pour finir, après les résultats obtenus pour les deux attaques simples, la figure III – 4 montre les résultats obtenus pour les échantillons soumis à l'attaque couplée à différentes échéances, 3 mois pour CS3 et 6 mois pour CS6.

Sur le premier diffractogramme CS3, on peut constater la présence de pics relatifs à la présence de calcite (en rouge) assez intenses (pic principal proche de 20 000 coups en intensité). La calcite doit provenir de l'attaque de l'échantillon par les carbonates, l'intensité du pic étant trop importante pour ne provenir que du reliquat de carbonatation atmosphérique lors de l'essai. En moindre proportions (pics d'intensité inférieure à 5 000 coups), des pics de quartz (en bleu) et de dolomite (en vert) sont présents. La silice provient du sable et la dolomite du magnésium des laitiers. Aucun sulfoaluminate n'est identifié dans cet échantillon, ce qui suggère que les sulfates présents dans la solution d'attaque n'ont pas précipité sous forme cristalline, ce qui confirme une résistance à l'attaque sulfatique des bétons FCH/bas-pH, même lors d'une attaque couplée. Pour conclure sur cet échantillon, seuls les carbonates de calcium, sous forme de calcite ont précipité suite à l'attaque couplée.

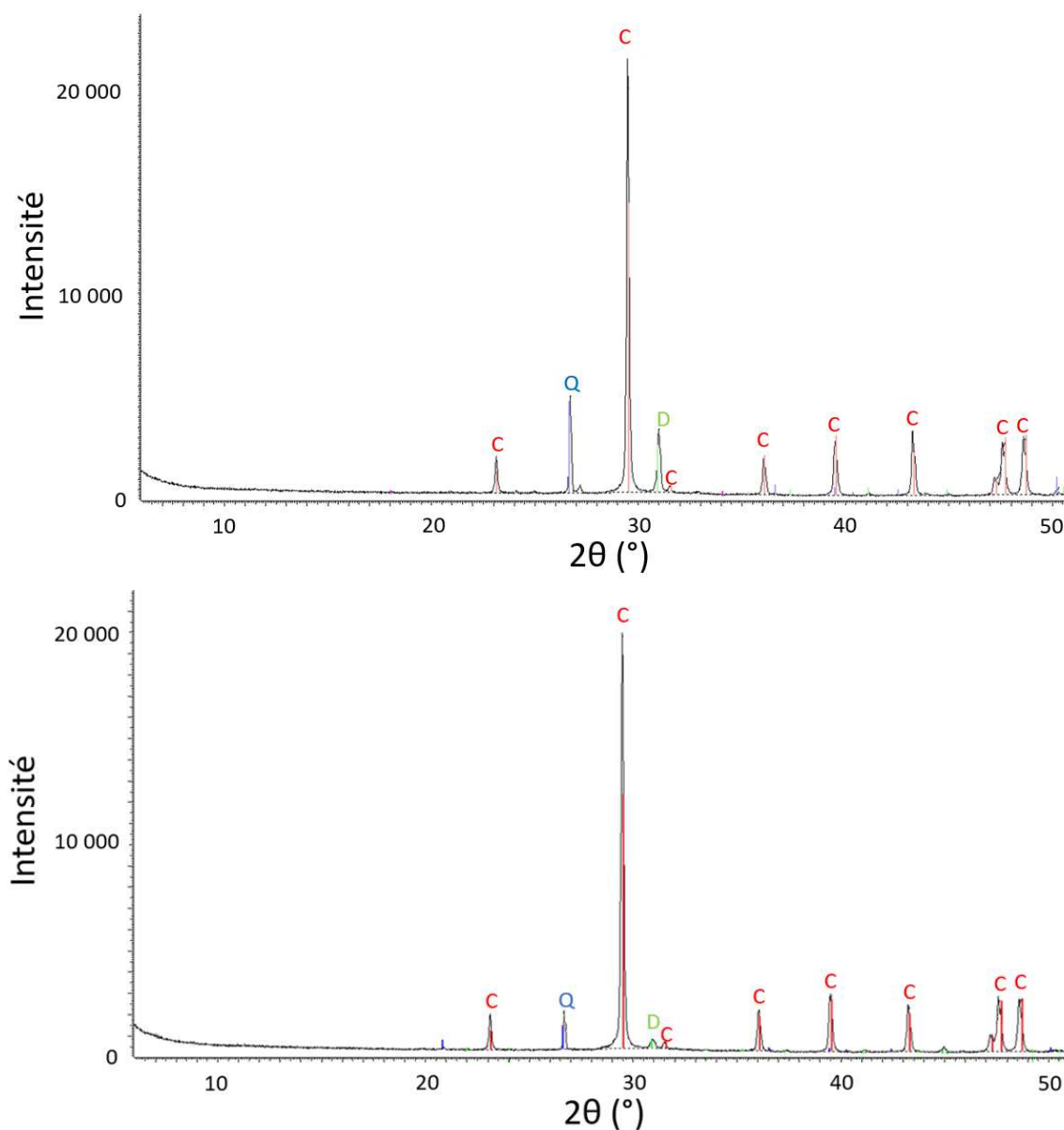


Figure III - 5 : Diffractogrammes des échantillons soumis à l'attaque couplée à différentes échéances CS3 (en haut) et CS6 (en bas).

Pour le diffractogramme CS6, des pics de calcite (en rouge) intenses (pic principal d'intensité proche de 20 000 coups) sont aussi présents. La calcite provient de l'attaque de l'échantillon par les carbonates. Des pics moins intenses (pics d'intensité inférieure à 2 000 coups) de dolomite (en vert) et de quartz (en bleu) sont présents. On peut souligner une nouvelle fois l'absence de sulfoaluminates dans ce diffractogramme. L'intensité des pics de calcite sont proches pour les deux échéances, il semble que la quantité de calcite évolue peu entre 3 et 6 mois.

Pour conclure sur cette attaque, seuls les carbonates de calcium sous forme de calcite sont présents dans ces échantillons, cette phase apparaît être le seul produit cristallin formé suite à l'attaque couplée. Contrairement à Dauzères et al, (*Dauzères et al. 2014*), qui réalise une attaque du COx, il n'y a pas d'ettringite produit par l'attaque couplée. Puisqu'il n'y a pas de formation de sulfoaluminate, il semble que la carbonatation prenne le dessus sur l'attaque sulfatique, et/ou

que les bétons FCH/bas-pH soient résistants à l'attaque sulfatique. Il est possible que les sulfates forment d'autres phases amorphes, comme évoqué précédemment, et d'autres analyses complémentaires doivent être conduites.

Pour conclure sur cette analyse des phases cristallisées :

- la carbonatation induit une précipitation de la calcite, certainement suite à la dissolution partielle/décalcification des C-S-H dans les bétons FCH/bas-pH. Aucune autre phase de carbonate de calcium n'est détectée ;
- l'attaque sulfatique pour la concentration ionique fixée ne semble pas avoir d'effet sur les bétons bas-pH : il n'y a pas de précipitation de sulfoaluminates expansifs, souvent responsables de l'endommagement de bétons à base de ciment Portland soumis à cette attaque ;
- pour l'attaque couplée, seuls les effets de la carbonatation sont observés ce qui laisse supposer la prédominance de cette attaque sur l'attaque sulfatique.

L'analyse par DRX ne permet que la caractérisation des phases cristallisées dont la teneur est supérieure à 5% en volume. Les phases cristallines de teneur inférieure et les phases amorphes ne sont donc pas visibles et des études complémentaires par microsonde électronique (de Castaing) sur ces échantillons ont été réalisées pour cartographier la composition élémentaire des zones saines et dégradées et ainsi compléter les analyses DRX. Pour réaliser ces essais, les échantillons doivent être coulés dans de la résine. Or l'état de dégradation des échantillons était tel que la résine était absorbée par ceux-ci, empêchant les électrons du MEB d'atteindre la matière à analyser. Les tentatives de mesures n'ont pas été concluantes.

Après ces premiers résultats sur la minéralogie, l'étude de la microstructure est présentée. Celle-ci précisera l'impact de la décalcification/dissolution des C-S-H, mais aussi de la précipitation de calcite sur la microstructure suite aux attaques.

2. Étude de la microstructure

L'étude de la microstructure décrit l'organisation spatiale des matériaux. Celle-ci est conditionnée par la composition des matériaux, mais aussi par leur vécu (solllicitations mécaniques, immersion dans des solutions agressives, par exemple). Une partie de l'analyse de la microstructure consiste donc à étudier la porosité et comment celle-ci est modifiée en fonction des attaques chimiques et leur durée. La porosité se modifie suite aux décalcifications et dissolutions des hydrates, à la précipitation des produits de réaction et microfissurations induites par les précipitations de phases expansives.

La porosité complète peut être décrite à partir d'un ensemble d'essais complémentaires (cf. figure II – 14 du Chapitre II). Plusieurs méthodes sont donc utilisées pour caractériser au mieux la porosité sur les différentes gammes de pores (du nanomètre au centimètre). Les résultats sont présentés ci-dessous par taille graduelle de porosité.

2.1. Adsorption de gaz

Comme présenté dans le Chapitre II (§ 6.1.), le principe des essais d'adsorption de gaz est de mesurer la quantité de matière adsorbée par un échantillon pour différents pas de pression relative lors de l'adsorption, puis lors d'une désorption à température constante. Les courbes de la quantité adsorbée relative (en mmol.g^{-1}) en fonction de la pression relative (P/P_0 , sans unité), sont tracées. D'après les isothermes d'adsorption du gaz (montée en pression), il est possible de calculer la surface spécifique développée selon la méthode BET, et lors de la désorption (diminution de la pression), la distribution de taille des pores peut être obtenue. L'essai d'adsorption de gaz permet de quantifier la distribution des pores de l'ordre du nm à la centaine de nm. Jusqu'à 10 nm, cette gamme de pores correspond à l'intra-porosité des hydrates. Les changements correspondants à la décalcification et/ou dissolution des hydrates sont donc visibles dans cette gamme. Les pores capillaires les plus fins de rayons entre 10 et 100 nm sont aussi analysés par cette méthode. Les modifications de ces pores capillaires les plus fins peuvent être reliées à la présence de précipités induits par les attaques chimiques (cf. Chapitre I, § 3.3.2. et 4.3.1.). Pour explorer le reste de la porosité capillaire (entre 10 nm et 1 μm), d'autres méthodes doivent être employées.

Les échantillons testés sont prélevés dans les parties dégradées des éprouvettes attaquées (entre 0 et 1 cm de la surface externe) et à différents endroits dans les éprouvettes saines. Pour les échantillons attaqués, la porosité s'avère très développée ce qui allonge la durée des essais, à tel point que l'azote liquide contenu dans l'appareil (cf. Chapitre II, § 6.1.) finit par totalement s'évaporer avant la fin des essais, empêchant une redescente totale en désorption. Les résultats présentés ici ne montrent donc que les courbes d'adsorption et l'évaluation des surfaces BET.

La figure III – 6 regroupe les isothermes d'adsorptions de gaz pour les deux attaques simples (carbonatation et attaque sulfatique) à différentes échéances (C6, C12, S3 et S6) et dans l'échantillon sain. Les échantillons CS3 et CS6 issus de l'attaque couplée ont aussi été analysés par adsorption de gaz, cependant les résultats indiquent que les conditions de validité du calcul de la surface spécifique par la méthode BET ne sont pas satisfaites, donc le calcul inapplicable (cf. Chapitre II, § 6.1.). La taille des pores des matériaux soumis à l'attaque couplée dépasse la gamme de mesure de cette méthode d'analyse, soit sont supérieure à 100 nm.

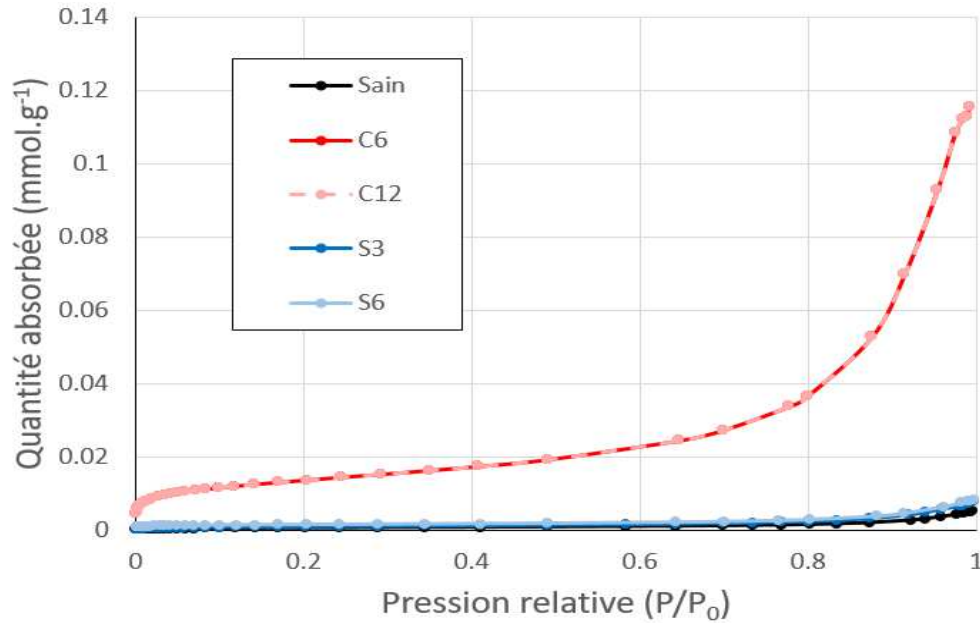


Figure III - 6 : Adsorption de gaz des échantillons sain et soumis aux attaques simples.

La forme de tous isothermes permet de les classer en type II, ce qui indique une adsorption prépondérante en une multicouche (cf. Chapitre II, § 6.1.), correspondant à la présence de pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm ou non poreux du point de vue de cette méthode d'analyse (soit aucun pore de diamètre compris entre 1 nm et 100 nm).

La courbe d'adsorption de l'échantillon sain est faible : l'échantillon absorbe peu de gaz. La quantité adsorbée cumulée à la pression relative de 1 est environ de 0,01 mmol.g⁻¹. Cette quantité est très faible, pour des bétons ordinaires, les valeurs de la littérature sont proches de 0,07 mmol.g⁻¹ (Baroghel-Bouny 1994). D'après la littérature (Allen et al. 2007; Skinner et al. 2010) les C-S-H primaires issus de l'hydratation du clinker présentent un rapport C/S plus élevé et sont moins denses que les C-S-H secondaires (formés par les réactions pouzzolaniques, comme dans les bétons FCH/bas-pH). Ceci expliquerait la plus faible adsorption de gaz dans la nanoporosité des bétons FCH/bas-pH.

Les isothermes des échantillons S3 et S6 s'apparentent à celui de l'échantillon sain, signe qu'il n'y a pas d'évolution de la nanoporosité à la suite de cette attaque, quelle que soit l'échéance.

Les quantités de gaz adsorbées par les échantillons C6 et C12 sont plus importantes que celles pour les échantillon sain, S3 et S6 : à la pression relative de 1, environ 0,175 mmol.g⁻¹ ont été adsorbés, soit plus de 17 fois plus que pour l'échantillon sain. Cela corrobore l'augmentation de la nanoporosité de diamètre supérieur à 50 nm, déterminée par le type (II) d'isotherme. Cette augmentation peut être induite par la décalcification et/ou dissolution des hydrates, et/ou encore à la segmentation des pores de diamètre supérieur à 100 nm par précipitation de calcite, produisant des pores de diamètre compris entre 50 et 100 nm. Les deux isothermes (C6 et C12) d'adsorption se confondent, il n'y a donc pas d'évolution de la nanoporosité entre les deux échéances. Cela peut traduire une attaque qui évolue dans la profondeur au lieu d'évoluer sur place. En effet, au regard des équilibres chimiques, il est plus facile de décalcifier et de former de la calcite au niveau de C-S-H encore non décalcifié qu'au niveau de C-S-H déjà décalcifié (où se trouve déjà de la calcite).

À partir des isothermes d'adsorption, les surfaces spécifiques BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) peuvent être calculées (cf. Chapitre II, § 6.1.) et dont les résultats sont présentés dans le graphique de la figure III – 7 et dans le tableau III – 1 :

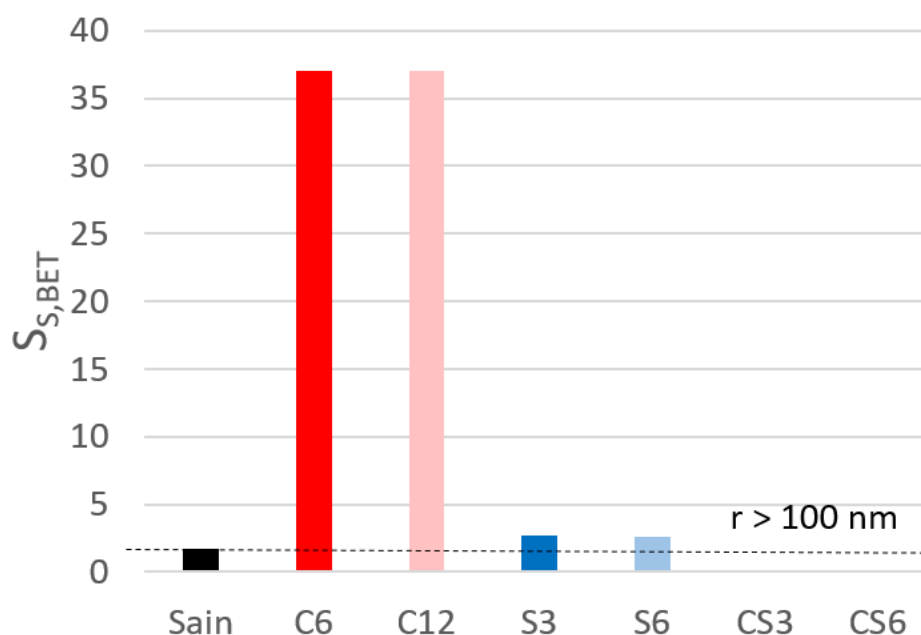


Figure III - 7 : Surfaces spécifiques BET des échantillons sain et soumis aux attaques simples.

Tableau III - 1 : Surfaces spécifiques BET des échantillons sain et soumis aux attaques simples.

Échantillon	Sain	C6	C12	S3	S6
S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	1,72	37,05	37,05	2,68	2,59

On retrouve la même tendance pour les surfaces spécifiques BET que pour les isothermes d'adsorption :

- les échantillons sain, S3 et S6 présentent les surfaces spécifiques les plus faibles et inférieures à $3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ($1,72 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $2,68 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $2,59 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement) ;
- les échantillons C6 et C12 ont des surfaces spécifiques supérieures environ égales à $37,05 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

L'échantillon sain a une surface spécifique BET comparable à celles de la littérature (*Baroghel-Bouny 1994*). Les échantillons S3 et S6 ont des surfaces spécifiques proche de l'échantillon sain, signifiant que cette porosité n'a pas évolué avec l'attaque sulfatique. Ce qui est cohérent avec les isothermes d'adsorptions obtenues et les résultats DRX.

Les surfaces spécifiques plus importantes des échantillons soumis à la carbonatation par rapport à l'échantillon sain montrent une augmentation de la porosité. Or comme il a été vu dans le chapitre I sur l'état de l'art, la carbonatation des bétons est un phénomène chimique induisant tout d'abord une dissolution des hydrates puis une précipitation des carbonates de calcium (ici la calcite, d'après les analyses DRX). L'augmentation de cette porosité peut être donc due à la dissolution des C-S-H ainsi qu'à la segmentation des pores par précipitation de calcite (cf. tableaux I – 5 et I – 6 du Chapitre I).

Pour conclure sur les résultats d'adsorption de gaz, l'attaque sulfatique ne semble pas influencer la nanoporosité à cette échelle (porosité de 1 nm à 100 nm) alors que la carbonatation modifie cette porosité. Il serait intéressant d'étudier l'évolution de la porosité en fonction de la profondeur des échantillons analysés, en compartiment plus le VER en fonction de la profondeur attaquée des échantillons.

2.2. Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente

Dans cette méthode, la porosité accessible à l'eau concerne les pores de diamètre compris entre 1 μm à 1 cm. De 1 μm à 10 μm , ils correspondent à une partie des gros pores capillaires. Au-delà, il s'agit de bulles d'air entraînées et de microfissures (cf. Chapitre II, § 6.). Ces mesures s'effectuent selon les recommandations de la norme *NF EN 12390-7 (2019)*.

Les échantillons sont testés juste à leur sortie des bancs de dégradation aux différentes échéances, puis sont ensuite utilisés pour les propriétés de transfert (6 cylindriques de 11 cm de diamètre et 5 cm de hauteur). Pour des raisons d'occupation des bancs d'attaque, la carbonatation a été appliquée à des échantillons après 3 mois de cure sous eau, alors que les échantillons S3, S6, CS3 et CS6 ont subi 1 an de cure sous eau supplémentaire avant attaque. Pour évaluer l'impact de cette prolongation de la cure sur la formation des hydrates et donc de la porosité, la porosité accessible à l'eau et la masse volumique ont été mesurés et pour ces échantillons (avec un an de cure) et la masse volumique sont de $11\% \pm 0,1\%$ et $2179 \text{ kg.m}^{-3} \pm 23 \text{ kg.m}^{-3}$ respectivement alors qu'ils sont de $13,8\% \pm 1,8\%$ et de $2012 \text{ kg.m}^{-3} \pm 50 \text{ kg.m}^{-3}$ pour les échantillons ayant subi que 3 mois de cure. Ces résultats indiquent que la formation de nouveaux hydrates diminue la porosité et augmente la masse volumique des échantillons. Ces modifications seront prises en compte lors de l'interprétation des résultats. L'étude de l'état de l'art (Chapitre I) a mis en avant des évolutions contradictoires de la porosité pour la carbonatation. Certaines études relatent d'une augmentation liée à la décalcification/dissolution des hydrates, d'autres d'une diminution consécutive à la précipitation de calcite. Pour l'attaque sulfatique, une diminution de la porosité accessible à l'eau lors de la précipitation des sulfoaluminates de calcium est observée avant une augmentation lors de la fissuration induite par les phases expansives (cf. Chapitre I, § 4.3.1.).

Les comparaisons des valeurs de la porosité accessible à l'eau (ε , %) et de la masse volumique apparente (ρ , kg.m^{-3}) pour les échantillons sain et attaqués sont présentées respectivement dans les figures III – 8 et III – 9), alors que le tableau III – 2 récapitule les valeurs moyennes ainsi que leurs écarts-types.

D'après la figure III – 8, deux groupes se distinguent :

- un premier groupe avec les échantillons sain, C6 et C12 qui ont une porosité supérieure à 12% et dont la dispersion des mesures est élevée ;
- un second groupe avec les échantillons S3, S6, CS3 et CS6 de porosité inférieure à 8% et dont les mesures sont proches.

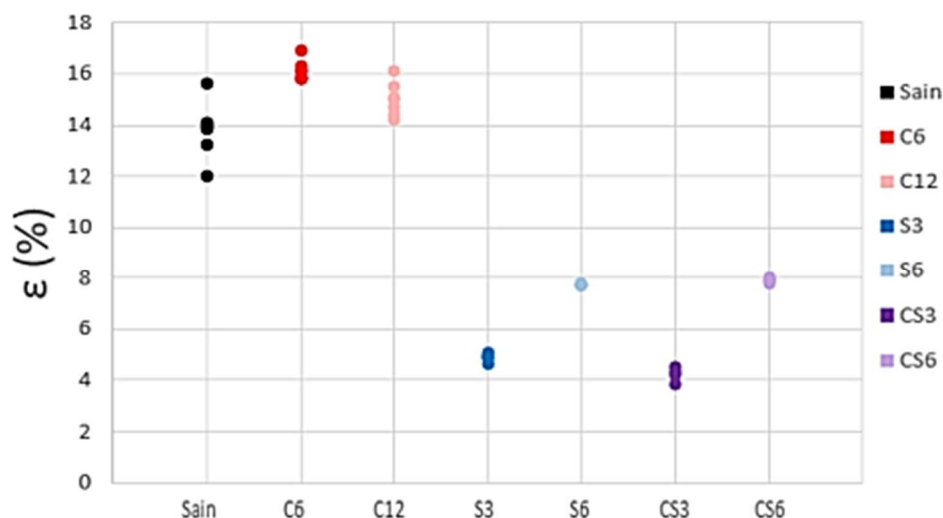


Figure III - 8 : Porosité accessible à l'eau ϵ (%) pour les échantillons sain et attaqués.

L'échantillon sain a une porosité accessible à l'eau de $13,8\% \pm 1,8\%$, ce qui équivaut à la porosité classique de bétons ordinaires comprise entre 11% et 16% (*Baron - Olivier 1996*).

La porosité de l'échantillon C6 ($16,2\% \pm 1,0\%$) se révèle plus importante que celle de l'échantillon sain. Durant les premiers mois de carbonatation, la réaction entre les carbonates et la matrice cimentaire tendent à ouvrir la porosité. Il semblerait que lors des 6 premiers mois d'attaque la décalcification et/ou la dissolution partielle des hydrates ne soit pas compensée par la précipitation de calcite. Après 6 nouveaux mois d'attaque, la porosité tend à diminuer ($\epsilon = 15,0\% \pm 1,2\%$ pour l'échantillon C12). Le phénomène d'ouverture de porosité semble donc s'inverser pour les 6 derniers mois d'attaque. La précipitation de calcite comblerait une partie de la porosité ouverte (confirmant les résultats qui envisageaient une segmentation de la porosité capillaire). Cette précipitation dans la zone externe dégradée limiterait la pénétration des carbonates et limitant ainsi la poursuite de l'attaque. L'augmentation de la porosité n'est donc pas aussi visible que pour Wu et al. (*Wu and Ye 2017*) dont les résultats montrent une augmentation de 30%.

La porosité accessible à l'eau des échantillons S3 et S6 s'avère significativement plus faible que celle de l'échantillon sain, respectivement $4,9\% \pm 0,1\%$ et à $7,7\% \pm 0,1\%$. La prolongation de la cure n'explique pas entièrement la diminution observée entre l'état sain et les échantillons attaqués par les sulfates. Cette variation peut être attribuée à une précipitation obstruant une partie des pores ouverts. Enfin, la porosité augmente (de $4,9\% \pm 0,1\%$ à $7,7\% \pm 0,1\%$) entre les échantillons S3 et S6, soit pour trois mois d'attaque supplémentaire. Le précipité formé peut, avec le temps et l'établissement d'autres équilibres, devenir instable et commencer à se décomposer. Contrairement aux résultats obtenus par Rozière en 2009 et Li et al. en 2018, aucune fissurations n'est visible à la suite de cette attaque (*Rozière et al. 2009; Li et al. 2018*), traduisant une résistance à l'attaque sulfatique du béton FCH/bas-pH.

Les mêmes observations que pour l'attaque sulfatique peuvent être formulées au sujet de la porosité des échantillons ayant subi l'attaque couplée : $4,2\% \pm 0,2\%$ pour l'échantillon CS3 et $7,9\% \pm 0,1\%$ pour l'échantillon CS6. Ces résultats sont contradictoires avec ceux obtenue par Dauzère en 2014 avec l'attaque de l'eau du COx sur des bétons FCH/bas-pH : il obtient une augmentation de la macroporosité suite à la décalcification des hydrates (*Dauzères et al. 2014*). Les diffractogramme ont montré une précipitation de calcite, donc une partie des hydrates se

sont bien décalcifier. D'après les résultats de porosité accessible à l'eau après 3 mois et 12 mois de cure pas si différents, on peut conclure que cette diminution observée, n'est donc pas entièrement induite par la prolongation de l'hydratation. Cependant, elle peut aussi être expliquée par la présence d'un précipité qui bouche la porosité ouverte et se dissoudrait avec le temps.

La figure III – 9 présente les valeurs de la masse volumique apparente (en kg.m^{-3}) des échantillons sain et attaqués.

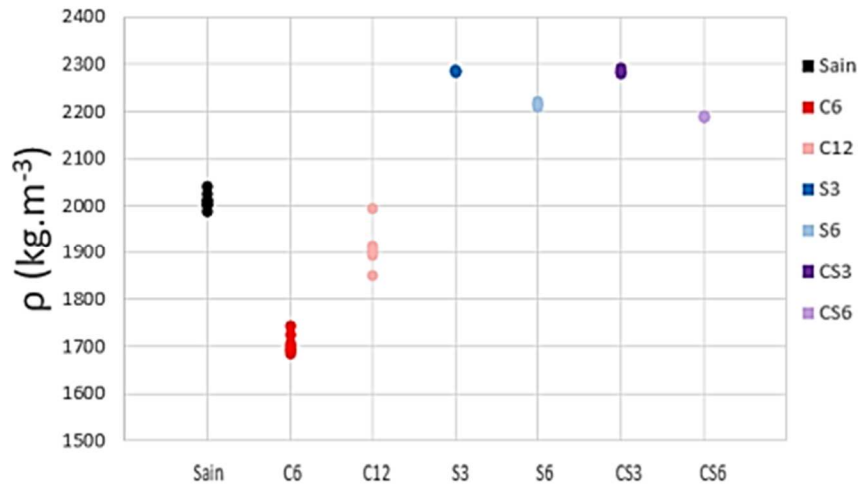


Figure III - 9 : Masse volumique ρ (kg.m^{-3}) pour les échantillons sain et attaqués.

La masse volumique des échantillons sain est de 2012 kg.m^{-3} , ce qui est léger pour un béton ordinaire (plutôt proche de 2500 kg.m^{-3}). Ceci est dû à la composition de ce béton FCH/bas-pH comportant un fort taux de fumée de silice (à hauteur de 32,5% en masse du liant total, cf. Chapitre II, § 1.2.1.) dont la masse volumique est faible (masse volumique apparente de $1,09 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le ciment et de $0,45 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la fumée de silice).

Pour les échantillons soumis à la carbonatation, une diminution au bout de six mois d'attaque est d'abord observée (de $2012 \text{ kg.m}^{-3} \pm 50 \text{ kg.m}^{-3}$ à l'état sain à $1724 \text{ kg.m}^{-3} \pm 50 \text{ kg.m}^{-3}$ pour C6) puis une légère reprise de masse volumique ($1896 \text{ kg.m}^{-3} \pm 100 \text{ kg.m}^{-3}$) pour l'échantillon C12. La diminution de la masse volumique pour l'échantillon C6 indique une diminution du volume solide au sein d'un même volume total, elle est donc induite par la décalcification et/ou la dissolution partielle des C-S-H qui n'est pas encore compensée par la précipitation de calcite. L'augmentation de la masse volumique pour l'échantillon C12 traduit une obstruction de la porosité ouverte, modifiant le volume du solide durant les mesure.

Les masses volumiques des échantillons soumis à l'attaque sulfatique sont plus importantes que celles des échantillons sains, ce qui suggère qu'il y a bel et bien un composé qui précipite bouchant la porosité ouverte. La masse volumique diminue légèrement entre les deux échéances d'attaque, 3 et 6 mois ($2285 \text{ kg.m}^{-3} \pm 2 \text{ kg.m}^{-3}$ et $2216 \text{ kg.m}^{-3} \pm 2 \text{ kg.m}^{-3}$ respectivement), ce qui pourrait être la conséquence d'une légère dissolution de composés entre les deux échéances.

Pour l'attaque couplée, la variation de masse volumique aux deux échéances est similaire à celle des échantillons ayant subi l'attaque sulfatique : leur masse volumique est plus importante que celle de l'échantillon sain, mais diminue entre les échéances (de $2285 \text{ kg.m}^{-3} \pm 3 \text{ kg.m}^{-3}$ à

2189 kg.m⁻³ ± 3 kg.m⁻³). Il y a donc une légère dissolution entre les deux échéances, tout comme pour l'attaque sulfatique.

Tableau III - 2 : Valeurs de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique.

	Sain	C6	C12	S3	S6	CS3	CS6
ϵ (%)	13,8 ± 1,8	16,2 ± 1,0	15,0 ± 1,2	4,9 ± 0,1	7,7 ± 0,1	4,2 ± 0,2	7,9 ± 0,1
ρ (kg.m ⁻³)	2012 ± 50	1724 ± 50	1896 ± 100	2285 ± 2	2216 ± 2	2285 ± 3	2189 ± 3

Pour conclure sur les évolutions de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique apparente, la carbonatation induit une augmentation de la porosité et de fait une diminution de masse volumique par la dissolution d'hydrates non compensée par la précipitation de calcite. Au contraire, un précipité est formé suite à l'attaque sulfatique et obstrue une partie des pores ouverts, ce qui a pour conséquences une diminution notable de la porosité et une augmentation de la masse volumique. Dans le cas de l'attaque couplée, l'attaque sulfatique semble prendre le pas sur la carbonatation puisque les résultats sont similaires.

Le ou les éléments qui précipitent restent à identifier par une méthode d'analyse telle que le MEB/EDS ou de microsonde de Castaing, la DRX n'ayant pas caractérisé de phases cristallisées.

Il est à noter que les résultats des mesures de porosité accessible à l'eau sont différents de ceux obtenus pour l'adsorption de gaz car il ne s'agit que de la porosité entre 1 nm et 100 nm pour l'adsorption de gaz.

Pour préciser les modifications au niveau de l'arrangement du réseau poreux, des observations par microtomographie aux rayons-X ont été faites.

2.3. Microtomographie aux rayons-X

Pour rappel, cette méthode permet de différencier les densités au sein d'un échantillon solide. Pour le béton composé de la phase cimentaire, de vides (porosité) et de granulats, il est possible d'associer chaque phases ou constituants à une nuance de gris sur les scans de microtomographie aux rayon-X en connaissant les densités de chacune d'entre-elles. Les zones d'importantes densités se traduisent par une nuance de gris clair, alors que les zones de faibles densités sont représentées par une nuance de gris foncé. En réalisant le scan d'un même échantillon à différentes échéances d'attaque, il est alors possible d'observer l'évolution de sa microstructure dans le temps (cf. Chapitre II, § 5.2.). Ainsi, la dissolution de composés est traduite par l'apparition de points gris foncé et la formation de précipités par des zones gris claires dans les zones poreuses noires.

Les échantillons pour les analyses de microtomographie à rayons-X sont cylindriques de diamètre 1 cm et de 4 cm de hauteur, carottés dans des échantillons de 10 cm de hauteur et de 8 cm de diamètre. Un seul et même échantillon est utilisé pour toutes les échéances d'une même attaque.

La figure III – 10 représente des scans de microtomographie d'un échantillon de béton à l'état sain (à gauche) et soumis à la carbonatation, pour deux échéances d'attaque de six mois C6 (à droite).

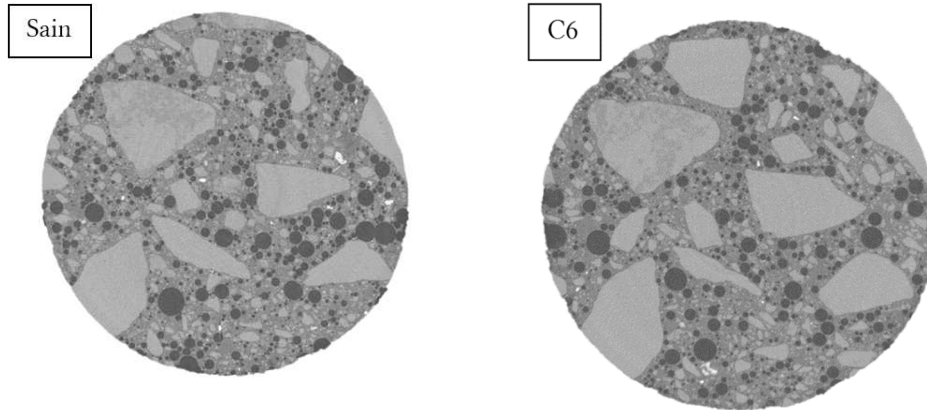


Figure III - 10 : Scans (1764x1861 px) de microtomographie aux rayon-X pour un échantillon à l'état sain (à gauche), à l'état C6 (à droite).

Sur les images, les granulats et le sable apparaissent clairement (zones en gris clair de différentes tailles et formes), et la phase cimentaire dans une nuance de gris légèrement plus foncée. Les petits points blancs peuvent être attribués aux laitiers de haut fourneau non hydratés (phase la plus dense). En ce qui concerne les éléments sphériques les plus sombres, ils peuvent correspondre à de l'air occlus, ce qui traduit un mauvais protocole de malaxage.

Grâce à le logiciel de traitement d'image ImageJ, il est possible de calculer le nombre de pixel s'une certaine nuance de gris. Il est donc possible de calculer la porosité en comptant le nombre de pixel gris foncé. Pour réaliser ce comptage, seules les parties foncées sont gardées, puis le comptage est effectué.

La figure III – 11 montre la mise en forme des scans par le logiciel pour le calcul du nombre de pixel noirs (porosité) sur le nombre de pixel total.



Figure III - 11 : Mise en forme des scans par le logiciel ImageJ.

L'image de l'échantillon sain présente une importante quantité de pixels foncés traduisant une grande porosité. Il est aussi possible d'observer une porosité ouverte (porosité liée à la surface de l'échantillon) de 13%, la porosité totale, comprenant la porosité fermée (soit les bulles d'air) monte à 19%.

Pour l'échantillon C6, la quantité de pixels foncés ne semble pas évoluer. Cependant, la porosité ouverte diminue par rapport à l'état sain à 12%, bien que les nuances de gris entre la phase cimentaire et ce qui a comblé la porosité soient indiscernables, ce qui suggère que le constituant est de même densité que la phase cimentaire. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses par MEB/EDS doit être conduites. La porosité totale pour cet échantillon est de 18%. La porosité fermée n'a donc pas évolué.

Cette méthode d'analyse avait été utilisée dans le but d'observer la dissolution des hydrates et/ou la précipitation de composés pour suivre l'avancée des réactions induites par les attaques. Or, la porosité observée avec cette méthode n'évolue pas et ne semble pas adéquate pour observer la précipitation de calcite. Ainsi, cette méthode d'analyse a été abandonnée pour les autres attaques.

Conclusions

Afin d'analyser l'évolution de la minéralogie et de la microstructure des échantillons de béton FCH/bas-pH soumis aux attaques de carbonatation, sulfatique et couplée, des analyses DRX, d'adsorption de gaz, de porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente, et de microtomographie aux rayons-x ont été réalisées.

Tout d'abord, les essais de DRX ont révélé l'absence de portlandite dans les échantillons à l'état sain. Ceci confirme que la portlandite a été totalement consommée par les réactions pouzzolaniques pendant les trois mois de cure. Les produits des attaques sont donc formés à partir de la décalcification des autres hydrates, comme les C-S-H.

- Effets de carbonatation sur la minéralogie et la microstructure

Sont notés sur les diffractogrammes de DRX des échantillons après 6 mois de carbonatation, des pics intenses de calcite, et de moindre importance de vatérite. Ce dernier pic disparaît du diffractogramme après 12 mois de carbonatation. Cela permet de conclure que la carbonatation des bétons FCH/bas-pH produit principalement de la calcite, et un peu de vatérite qui se transforme en calcite avec le temps.

Les adsorptions de gaz et les surfaces spécifiques BET ont augmenté avec la carbonatation d'environ un ordre de grandeur par rapport à l'état sain. Ces augmentations peuvent être attribuées à la décalcification et/ou à la dissolution partielle des hydrates, mais aussi à la segmentation des pores par précipitation de calcite. Avec les seuls résultats acquis, il s'avère impossible de savoir quelle est la prépondérance de ces phénomènes dans l'augmentation de la surface BET.

Les résultats de porosité accessible à l'eau et de masse volumique apparente ont montré une augmentation de la porosité ainsi qu'une diminution de la masse volumique pour l'échantillon à 6 mois d'attaque puis une faible diminution de la porosité et une légère augmentation de la masse volumique pour l'échantillon après 12 mois d'attaque. Il semblerait donc la carbonatation opère en deux temps : dans un premier temps, la précipitation de calcite n'est pas suffisante pour gêner la diffusion des ions agressifs, induisant une importante décalcification et/ou dissolution partielle des hydrates qui se traduit par une augmentation de la porosité, Dans un second temps, la calcite précipitée obstrue suffisamment la porosité ouverte afin de diminuer la porosité accessible à l'eau et freiner l'attaque.

Il est à souligner que lors de la carbonatation, la précipitation de calcite impacte à la fois la minéralogie et l'ensemble de la microstructure analysée.

- Effets de l'attaque sulfatique sur la minéralogie et la microstructure

Les diffractogrammes des échantillons ayant subi 3 et 6 mois d'attaque sulfatique présentent des pics de calcite, reliquat de carbonatation due à la réalisation des essais sous atmosphère, de faibles pics de silice et de dolomite, et enfin des traces d'ettringite présente à environ 5% en volume et seulement pour 3 mois d'attaque. L'absence de sulfoaluminates cristallins sur les diffractogrammes prouvent une faible sensibilité des bétons FCH/bas-pH à l'attaque sulfatique externe.

Les isothermes d'adsorption de gaz et les surfaces BET des échantillons sont équivalentes à ceux de l'état sain : la porosité intrahydrates ainsi que les pores capillaires de diamètre de 10 nm à 100 nm ne sont influencés par cette attaque.

Enfin, les mesures de porosité accessible, corrélées à celles de masse volumique apparentes, montrent une diminution par rapport à l'état sain après 3 mois d'attaque, puis une augmentation entre 3 et 6 mois. Ces évolutions suggèrent la présence d'un précipité qui bouche la porosité ouverte. La nature de ce précipité doit être précisée par des analyses complémentaires du type MEB/EDS ou microsonde de Castaing.

- *Effets de l'attaque couplée sur la minéralogie et la microstructure*

Les diffractogrammes montrent que de la calcite est formée suite à l'attaque couplée. Tout comme pour les attaques découplées, seule la calcite apparaît suite à la carbonatation et aucun sulfoaluminate n'est présent dans la matrice cimentaire, suggérant une résistance des bétons FCH/bas-pH à l'attaque sulfatique.

Après 3 mois la porosité accessible à l'eau est plus faible que celle à l'état sain, puis augmente légèrement entre 3 et 6 mois d'attaque. Une augmentation de la masse volumique par rapport à l'état sain est observée après 3 mois, suivie par une diminution à 6 mois. Ces évolutions suggèrent une précipitation d'un élément (qui peut être de la calcite comme un produit de réactions des sulfates) qui bouche une partie de la porosité ouverte comme pour l'attaque sulfatique. Des analyses complémentaires doivent être réalisées pour vérifier la nature de ce précipité.

CHAPITRE IV : EFFETS DES ATTAQUES SUR LES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT

Les propriétés de transfert dans les matériaux cimentaires sont étroitement liées à leur microstructure et principalement à la structure de la porosité ouverte interconnectée dont font partie les pores capillaires (diamètre de pores de 2,5 nm à 10 μm). Il existe différentes propriétés de transfert et dans ce travail de thèse, seules seront étudiées la capillarité, la perméabilité au gaz et la diffusivité ionique (chlorures). Les résultats présentés au Chapitre III ont permis de décrire l'influence des attaques sur une partie de la porosité, mais pas la porosité capillaire dans son ensemble, et sur la porosité inter-hydrate. Dans ce Chapitre IV, la caractérisation des effets des attaques sur plusieurs propriétés de transfert est présentée : imbibition et absorption capillaire, perméabilité intrinsèque au gaz mesurée selon la méthode Cembureau, coefficient de diffusion des chlorures évaluée par une méthode de diffusion accélérée sous champ électrique. Ces grandeurs permettent de caractériser la structure de la porosité : connectivité, tortuosité ainsi que la constrictivité de la porosité interconnectée. La tortuosité traduit le cheminement des fluides par rapport à la longueur des échantillons, plus la tortuosité est grande, plus les fluides mettent du temps à parcourir l'échantillon. La constrictivité traduit les différences de diamètre dans un même pore capillaire.

Les propriétés de transfert selon le mécanisme à la base de la propriété intéressée sont influencées par des gammes de pores variables : le transfert par perméation s'opère dans la macroporosité (plus gros pores capillaires et microfissuration), alors que la diffusion et l'imbibition/absorption d'eau se font dans la porosité la plus fine (micropores ou nanopores).

Comme relaté dans le Chapitre I traitant de l'état de l'art, les conséquences des attaques sulfatique, de carbonatation, et des attaques couplées sur les propriétés de transfert n'ont été que peu étudiées pour les bétons classiques et encore moins pour les bétons FCH/bas-pH. Il s'agit donc, ici, d'un complément de données sur l'évolution de la capillarité, de la perméabilité au gaz et de la diffusion ionique des bétons FCH/bas-pH. Dans la bibliographie (cf. Chapitre I), il est montré que la carbonatation induit une diminution de perméabilité au gaz et de la diffusivité en conséquence de la précipitation de calcite au sein de la matrice cimentaire d'échantillons de bétons avec additions actives, pouzzolaniques ou hydrauliques. Il est décrit que l'attaque sulfatique induit une augmentation de la diffusion des chlorures via les microfissures provoquées par la formation d'ettringite expansive. De même, il peut être supposé que la perméabilité au gaz augmente avec cette microfissuration. Cependant, les résultats obtenus dans le Chapitre III montrent que la porosité accessible à l'eau tend à diminuer à la suite l'attaque sulfatique, les transferts qui sont conditionnés par cette porosité devraient donc diminuer.

Pour caractériser ces transferts, des essais d'imbibition et d'absorption capillaire sont d'abord réalisés. Ces essais nécessitent des échantillons secs et permettent de caractériser les plus petits pores capillaires. Les résultats de ces essais sont présentés dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie regroupe les résultats obtenus pour les essais de perméabilité au gaz, effectués en complément. Ces essais se déroulent sur des échantillons secs et permettent de vérifier la présence de microfissurations. Enfin, la diffusion des chlorures est testée en complément, les résultats de cet essai dépendent de la saturation des échantillons. La diffusion sera gênée si la saturation n'est pas de 100%. Cet essai permet d'avoir une idée de la structure du réseau poreux capillaire (tortuosité et constrictivité). La discussion sur ces résultats est exposée en troisième partie.

La figure IV – 1 expose la façon dont les échantillons sont attaqués : les attaques étant radiales, la zone attaquée entoure la zone saine. Les essais d'absorption, de perméabilité et de diffusion des chlorures se font tous dans le sens de la hauteur.

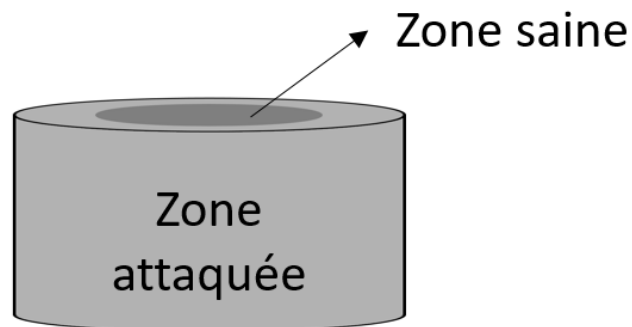


Figure IV - 1 : Présentation des échantillons attaqués pour la caractérisation des propriétés de transfert.

1. Imbibition et absorption capillaire

Les bétons FCH/bas-pH présentent un réseau poreux raffiné par rapport aux bétons ordinaires du fait de leur importante teneur en additions pouzzolaniques et hydrauliques. Les propriétés de sorption et de désorption d'eau sont un indicateur quant à la taille de ce système poreux. Cette partie présente les résultats obtenus pour les essais d'imbibition et d'absorption capillaire.

Ces deux méthodes permettent de mesurer l'aptitude des échantillons à absorber de l'eau au travers de leurs pores capillaires. Ces deux méthodes sont basées sur la pression capillaire qui est présente dans les pores, et intéressent la même gamme de porosité : les pores capillaires fins. (cf. Chapitre II, § 7.1.). La complémentarité de ces deux méthodes permet d'affiner l'analyse des bétons FCH/bas-pH. En effet, les imbibitions, analyses plus fines, permettent de remonter aux rayons des pores capillaires et les absorptions capillaires de mesurer le coefficient de capillarité à différentes échéances.

1.1. Imbibition capillaire

Comme présenté dans le Chapitre II, l'imbibition capillaire correspond à l'imprégnation d'eau par le réseau poreux capillaire des bétons sous un gradient de pression capillaire. Les pores capillaires ont des rayons compris entre 2,5 nm et 10 μm . Une partie de ces pores (de 2,5 nm à 100 nm) a déjà été analysée par la méthode d'adsorption de gaz (cf. Chapitre III, §2.1.). Cet essai constitue donc un complément d'analyse.

Le protocole de cet essai est entièrement présenté dans le paragraphe 7.1. du Chapitre II de ce manuscrit de thèse, mais pour rappel, il consiste à mesurer la prise de masse (et par conséquent le volume d'eau absorbée) et la progression de la frange capillaire (hauteur d'eau sur les bords des échantillons au cours des essais : figure IV – 2) en fonction du temps. La fin de l'essai correspond à l'atteinte du sommet de l'échantillon par la frange capillaire. À ces instants, les échantillons ne sont pas totalement saturés, par conséquent, leurs masses ne sont pas stables. D'après les équations II – 22 et II – 23 (Chapitre II, § 7.1.), la progression de la frange capillaire ainsi que la prise de masse jusqu'à l'atteinte du sommet par la frange capillaire sont proportionnelles à la racine carrée du temps, de pentes respectives notées A et B. Durant tout le temps des essais d'imbibition capillaires, les échantillons sont laissés sous dessiccateur sauf lors des mesures. La carbonatation atmosphérique n'a donc peu d'impact par rapport aux attaques des solutions.

Les pentes importantes des courbes de prise de masse et d'avancement de frange capillaire en fonction de la racine carrée du temps traduisent une absorption rapide de l'eau et par conséquent un réseau poreux capillaire très développé. Autrement dit, une augmentation de la vitesse d'absorption s'apparente à une diminution des rayons des pores capillaires (et inversement, une diminution de la vitesse d'absorption traduit une augmentation des rayons des pores capillaires). L'augmentation de la porosité capillaire peut venir de la segmentation de macropores par précipitation de produits suite aux attaques alors que la diminution de cette porosité peut provenir de la lixiviation et décalcification des hydrates (les pores capillaires deviennent des macropores).

Le temps que met la frange capillaire à atteindre le dessus de chaque échantillon est donc relevé. La figure IV – 2 illustre le suivi dans le temps de cet essai par deux photographies prises au même instant : à gauche, la frange capillaire atteint la surface supérieure de l'échantillon (S3, à gauche), mais pour le second échantillon (S6, à droite) la frange n'a pas encore atteint la surface. Comme le présente cette figure, les essais s'arrêtant au moment où la frange capillaire atteint le sommet des échantillons, les échantillons ne sont donc pas totalement saturés à la fin des essais.



Figure IV - 2 : Photographies prises au même instant de la frange capillaire atteignant la face supérieure pour l'échantillon S3 (à gauche) et début d'apparition de frange capillaire pour l'échantillon S6 (à droite).

Sur la figure IV – 3 sont superposées les courbes de prise de masse relative (masse relevée dans le temps divisée par la masse initiale de l'échantillon, %) en fonction de la racine carrée du temps ($h^{-1/2}$) au cours de l'essai d'imbibition pour les échantillons sains et attaqués. Le moment où les franges capillaires atteignent le sommet pour chaque échantillon est indiqué par des droites verticales. Le dernier échantillon à voir sa frange capillaire atteindre le sommet est l'échantillon sain. Par soucis d'homogénéisation, les mesures de masse des autres échantillons ont été poursuivies jusqu'à ce moment. Les pentes sont calculées entre le début de l'essai ($t = 0 h^{1/2}$) et le moment où la frange capillaire atteint le sommet de l'échantillon. À l'atteinte de la frange capillaire, la masse finale des échantillons permet de calculer le taux de saturation via la valeur de leur porosité accessible à l'eau.

L'échantillon est laissé en conditions d'imbibition jusqu'à ce que la frange capillaire atteigne le sommet de l'échantillon sain. Pendant ce temps, le taux de saturation des échantillons attaqués augmente.

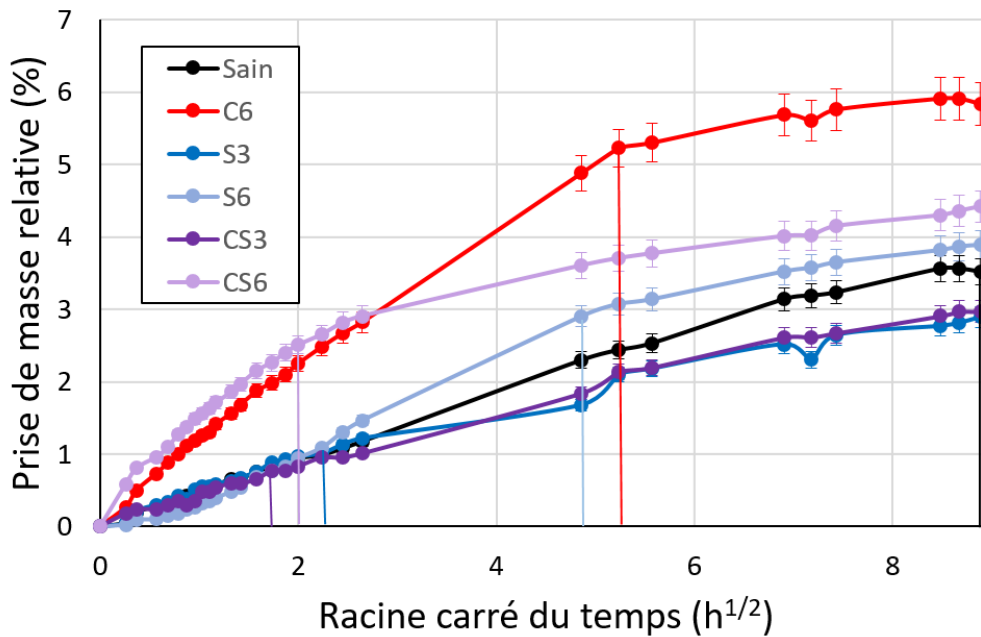


Figure IV - 3 : Prise de masse relative des échantillons sains et attaqués sous imbibition capillaire.

La courbe noire, représentant l'échantillon sain, indique une courbe à pente constante. L'échantillon absorbe donc l'eau par capillarité à un taux constant en fonction de la racine carrée du temps, jusqu'à atteinte du sommet de l'échantillon par la frange capillaire. À la fin de l'essai, l'échantillon sain est saturé à 30% en eau.

La courbe rouge, représentant l'échantillon C6 (6 mois de carbonatation), présente une pente plus importante que l'échantillon sain. La vitesse d'imbibition de l'eau est donc plus élevée, ce qui confirme un raffinement des pores capillaires par les produits de carbonatation, provoquant la diminution du rayon de pore moyen (tapissage de l'intérieur des pores), puis la segmentation des pores capillaires par la précipitation de calcite. Ces observations sont cohérentes avec les résultats des essais d'adsorption de gaz montrant une diminution de la porosité capillaire fine (cf. Chapitre III, § 2.1). La frange capillaire dans C6 atteint le sommet au bout de 28 h d'essai (à l'instant $5,3 h^{1/2}$ sur le graphique), avant l'échantillon sain. Malgré la pente importante, et donc la vitesse plus rapide d'absorption que pour les autres échantillons (sauf pour l'échantillon CS6), la frange capillaire atteint le sommet assez tardivement. Visuellement, la frange capillaire était plus large (allait presque jusqu'à la moitié des échantillons en profondeur). Les résultats de la teneur en eau, ont révélé une saturation de cet échantillon à ce moment de l'essai de 50%, soit un plus grand volume d'eau absorbé qui requiert plus de temps. Ceci signifie aussi que les carbonates ont atteint une profondeur importante dans cet échantillon. De telles observations sont relatées dans la littérature pour des bétons contenant des additions pouzzolaniques (Morandea *et al.* 2015). Ce comportement diffère de celui des bétons à base de clinker et sans additions actives (type CEM I ou CEM II) pour lesquels la carbonatation induit seulement une précipitation de calcite en surface des échantillons. Les C-S-H étant moins réactifs que la portlandite, les carbonates peuvent pénétrer plus loin dans la matrice avant de réagir. La porosité externe des échantillons est alors comblée et les transferts fortement diminués, dans cette zone.

Les courbes des échantillons ayant subi l'attaque sulfatique (bleue pour S3 – 3 mois d'attaque- et bleue claire pour S6 – 6 mois d'attaque) ont des pentes identiques à l'échantillon sain. Ces résultats suggèrent que la nature de la microstructure et la tailles des pores impliqués dans ce transfert n'ont pas varié ou peu, comparés au matériau sain. Ces observations sont

cohérentes avec les résultats obtenus par adsorption de gaz qui ne montraient pas de changement dans la gamme de porosité étudiée. La frange capillaire atteint le sommet de l'échantillon S3 (à 2,5 h^{1/2} sur le graphique) avant l'échantillon S6 (à 4,8 h^{1/2} sur le graphique). L'échantillon S3 présente une frange moins large que l'échantillon S6, ce qui peut expliquer cette différence de temps pour atteindre le sommet malgré une vitesse d'imbibition identique : le volume d'eau absorbée par imbibition est plus important pour S6 que S3. Après 81 heures (fin de l'essai pour l'échantillon sain), l'échantillon S3 est saturé à 70% et l'échantillon S6 à 80%. Ainsi, les porosités capillaires sont comparables pour les deux échantillons (même effet de l'attaque sulfatique), mais pour un temps plus long les sulfates ont pénétré plus en profondeur et attaqué un plus grand volume d'échantillon. La prise de masse relative de l'échantillon S6 reste cependant moins importante que celle de l'échantillon C6, qui atteint un taux de saturation plus important. Cela s'explique par le fait que l'échantillon S6 a une porosité accessible à l'eau plus faible que l'échantillon C6 (d'après les résultats de porosité accessible à l'eau obtenus dans le Chapitre III).

Les échantillons ayant subi l'attaque couplée montrent deux comportements différents : l'échantillon CS3 (en violet) possède une courbe proche de celle de l'échantillon S3, et dont la pente jusqu'à l'arrivée au sommet de la frange capillaire est semblable à celle de l'échantillon sain. Les pores capillaires de cet échantillon ne subissent donc pas de changement de rayon. Cet échantillon atteint 70% de saturation. Cet échantillon tend vers un état saturé. La pente de la courbe de l'échantillon CS6 s'avère être la plus élevée, traduisant une vitesse plus importante et par conséquent, un système poreux plus raffiné que dans les autres échantillons. Ce raffinement peut être attribué à la diminution de la taille des pores puis à leur segmentation par la précipitation de calcite. La différence des résultats des échantillons CS3 et CS6 suggère une cinétique lente des réactions chimiques mises en jeu dans cette attaque couplée : il semblerait que la calcite mette plus de temps à précipiter que lors de l'attaque simple de carbonatation. A la fin de l'essai, l'échantillon CS6 arrive à 80% de saturation, même s'il tend vers une saturation complète, le volume total d'eau absorbée est moins important que celui de l'échantillon C6, mais plus important que l'échantillon S6, ce qui est cohérent avec les valeurs de porosités accessibles à l'eau (Chapitre III).

On peut donc supposer que dans l'attaque couplée deux phénomènes antagonistes prennent place : au début, les deux attaques dissolvent partiellement les hydrates de la porosité capillaire, raffinant les pores. Jusqu'à présent, cela ressemble au comportement observé pour l'attaque sulfatique. Ensuite, après 6 mois, la calcite a précipité, s'approchant du comportement des échantillons soumis à la carbonatation seule.

En combinant les équations décrites dans le Chapitre II (équations II – 21 à II – 25), la pente de la courbe de la prise de masse relative en fonction de la racine carrée du temps et la pente de la montée de la frange capillaire en fonction de la racine carrée du temps permettent de calculer le rayon moyen des pores capillaires participant à l'imbibition (r , m). Le tableau IV – 1 présente le rapport entre le rayon moyen des échantillons attaqués à celui de l'échantillon sain.

Tableau IV - 1 : Rayon moyen des pores capillaires des échantillons attaqués en fonction du rayons des pores capillaires de l'échantillon sain.

Échantillon	C6	S3	S6	CS3	CS6
r en fonction de rsain	1/10	1	1	1	1/10

Deux groupes de rapports peuvent être distingués :

- les échantillons S3, S6 et CS3 qui ont des rayons de pores capillaires du même ordre de grandeur que celui de l'échantillon sain ;
- les échantillons C6 et CS6 qui présentent des rayons de pores capillaires un dixième plus fins que celui de l'échantillon sain.

Pour conclure sur cet essai, la prise de masse rapide de l'échantillon ayant subi la carbonatation montre un raffinement de la porosité jusqu'à $1/10^e$ de la taille des pores de l'échantillon sain. Ces observations confirment les résultats obtenus par adsorption de gaz sur les petites et moyens pores capillaires (cf. Chapitre II, figure II – 13). La frange capillaire de cet échantillon est large de presque la moitié du rayon de l'échantillon, ce qui montre un changement en profondeur de la porosité.

L'attaque sulfatique ne semble pas avoir un impact remarquable sur la porosité capillaire observée.

Les résultats des échantillons ayant subi l'attaque couplée ne montrent pas d'évolution au bout de trois mois d'attaque (CS3). Les rayons des pores capillaires restent donc du même ordre de grandeur que pour l'échantillon sain à cette échéance. Les résultats de l'échantillon CS6 laissent suggérer un raffinement de la porosité du même ordre de grandeur que l'échantillon C6, induit par la précipitation de calcite. Les résultats obtenus pour CS3 et CS6 laissent supposer une cinétique lente de l'attaque couplée par rapport aux attaques simples.

Les résultats obtenus pour ces essais sont donc en accord avec les observations formulées suite aux essais d'adsorption de gaz et de et de porosité accessible à l'eau. A présent, cette caractérisation va être enrichie des résultats des essais d'absorption capillaire.

1.2. Absorption capillaire

Pour rappel, l'essai d'absorption capillaire permet de quantifier la vitesse à laquelle un matériau absorbe l'eau dans son réseau de capillaire, via le coefficient d'absorption décrit par l'équation II – 28 du chapitre II, § 7.1 de ce manuscrit. À la différence de l'imbibitions capillaire, cet essai ne dure que 24 h, d'après les recommandations de (*AFPC-AFREM 1997*), de plus, ici les échantillons sont résinés de sorte à avoir seulement une surface en contact avec l'eau. L'évolution des pores capillaires renseigne donc sur la variation de la vitesse d'attaque (ralentissement ou accélération). En effet, la modification de la vitesse d'absorption, soit du coefficient d'absorption, peut être induite par une variation du diamètre des pores capillaires. Une diminution de la vitesse d'absorption irait dans le sens d'une augmentation de la taille de pores capillaires et de la microfissuration et inversement une augmentation de cette vitesse indiquerait une diminution du diamètre des pores capillaires et microfissuration.

La diminution des diamètres de pores capillaires peut être causée par la segmentation des pores induite par la précipitation des produits issus des attaques. À l'inverse, l'augmentation des diamètres des pores capillaires peut provenir de la lixiviation ou la décalcification des hydrates. D'après les résultats obtenus par les essais d'imbibition capillaire, on devrait s'attendre à une vitesse d'absorption, et donc un coefficient capillaire, plus élevée pour les échantillons soumis à la carbonatation et à l'attaque couplée. Les échantillons soumis à l'attaque sulfatique ne montrent pas de modification significative lors des essais d'imbibitions. On peut s'attendre à un même comportement pour les essais d'absorptions capillaires.

La figure IV – 4 représente le coefficient d'absorption (C_a , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) en fonction de la racine carrée du temps ($\text{h}^{1/2}$).

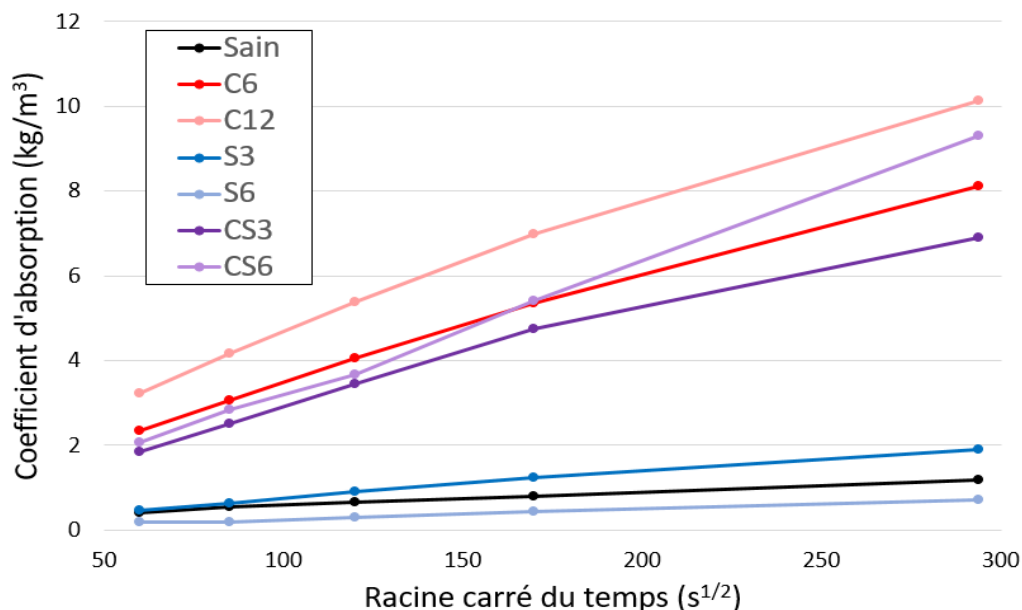


Figure IV - 4 : Évolution du coefficient d'absorption des échantillons sain et attaqués en fonction de la racine carrée du temps.

Le coefficient d'absorption de l'échantillon sain évolue peu au cours du temps, ce qui suggère une porosité capillaire homogène dans l'ensemble de l'échantillon.

Les échantillons S3 et S6 montrent des valeurs de coefficients d'absorption proches de celles de l'échantillon sain, bien que légèrement plus élevée pour l'échantillon S3 et légèrement plus faible pour l'échantillon S6. Les différences n'étant pas significatives, on peut supposer que les pores capillaires de ces échantillons n'évaluent pas ou très peu suite à l'attaque sulfatique. Cela confirme les résultats d'adsorptions de gaz et d'imbibition capillaires sur le fait que cette attaque ne semble pas avoir d'influence sur cette porosité capillaire.

Les valeurs du coefficient d'absorption des échantillons C6 et C12 (en rouge et rose respectivement) soumis à 6 et 12 mois de carbonatation sont plus élevées que celle de l'échantillon sain, et semblent augmenter avec la durée d'attaque. L'échantillon C12 présente le coefficient d'absorption le plus élevé, sa porosité capillaire s'est raffinée probablement par la diminution du rayon moyen des pores puis par la segmentation des pores induites par précipitation de calcite. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus pour les adsorptions de gaz et les imbibitions capillaires.

Les échantillons CS3 et CS6 suivent le même comportement en absorption que les échantillons C6 et C12 : leur coefficient d'absorption est plus élevé que l'échantillon sain et l'échantillon CS6 a un coefficient d'absorption plus élevé que l'échantillon CS3. Ces résultats indiquent un réseau capillaire plus raffiné que pour l'échantillon sain, dont la diminution s'accroît avec le temps. Le système poreux capillaire de ces deux échantillons semble être équivalent à ceux des échantillons n'ayant subi que la carbonatation. Ces observations laissent penser que le comportement de cette attaque couplée tend à suivre le comportement induit par carbonatation. La carbonatation semble donc prendre le dessus sur l'attaque sulfatique au niveau des modifications de la porosité capillaire, d'autant plus que l'attaque sulfatique ne semble pas induire de modification de la microstructure (S3 et S6 proche de l'échantillon sain). Pour

l'échantillon CS3, les résultats ne sont pas cohérents avec les résultats obtenus par imbibition capillaire (qui indiquent que ces échantillons ne subissent pas de changement dans la structure poreuse capillaire). Ces contradictions laissent penser que l'échantillon CS3 lors des essais d'imbibition capillaire n'était pas correctement en contact avec le géotextile imbibé d'eau lors des essais, réduisant la vitesse d'absorption.

Pour conclure sur ces résultats : la carbonatation provoque une augmentation du coefficient d'absorption induit par la segmentation des pores capillaire due à la précipitation de calcite dans le réseau poreux. Cette attaque a donc une influence sur la microporosité.

L'attaque sulfatique ne semble pas avoir d'influence sur les pores capillaires.

Enfin, les échantillons ayant subi l'attaque couplée montrent des coefficients d'absorption du même ordre de grandeur que les échantillons soumis à la carbonatation à la même échéance (C6 et CS6). L'attaque couplée a donc le même comportement que la carbonatation pour les pores capillaires.

Les résultats trouvés par absorption capillaires sont cohérents avec les résultats obtenus par imbibition capillaires et adsorption de gaz.

Les essais d'imbibition capillaire et d'absorption capillaire sont principalement sensibles à la taille des pores mais ne traduisent pas leur arrangement. Pour décrire cette structure poreuse (tortuosité et la constrictivité) et caractériser les transferts, des essais de diffusion des chlorures et de perméabilité au gaz sont menés.

2. Perméabilité au gaz

Pour mesurer la perméabilité au gaz, on impose un gradient de pression longitudinal à un échantillon cylindrique sec, et on mesure le débit du flux sortant lorsque le régime permanent est atteint. Grâce aux équations de Darcy (équation II – 30) et de continuité de la masse (équation II – 31), il est possible de relier le débit volumique à la perméabilité apparente de l'échantillon (k_a , m^2), (équation II – 33). La perméabilité apparente dépend du gradient de pression imposé. Ici, la perméabilité apparente est mesurée pour plusieurs gradient ou différentes pressions moyennes imposées (P_m , Pa). Dans ces travaux, Klinkenberg (1941) montre que pour un même matériau et pour un même gaz, les valeurs de perméabilité apparente définies pour différentes pressions moyennes sont fonction de l'inverse de cette pression moyenne. L'ordonnée à l'origine de l'extrapolation de cette droite (soit pour une pression moyenne infinie), donne la perméabilité intrinsèque k_i (m^2) Klinkenberg introduit de plus la théorie du glissement : lorsque la pression appliquée est faible, le gaz se comporte comme un gaz parfait, ses molécules s'écoulent librement dans le réseau poreux sans interaction avec la paroi. Lorsque la pression appliquée est importante, le transfert n'est plus libre mais proche d'un transfert surfacique au niveau des parois des pores, il semble glisser, la perméabilité intrinsèque du matériau est donc différente que la perméabilité apparente, celle mesurée. Klinkenberg propose de relier ces deux perméabilités par une relation mathématique, décrite par l'équation II – 34, où le coefficient de Klinkenberg (β) s'apparente à une pression limite pour laquelle le gaz passe d'un comportement à l'autre.

$$K_a = K_{in} \left(1 + \frac{\beta}{p} \right) \quad \text{Eq. II - 34}$$

Comme évoqué précédemment, la perméabilité au gaz est dépendante de la connectivité du réseau poreux, de la saturation en eau des échantillons et enfin de la taille des pores capillaires. Le gaz s'écoule préférentiellement par la voie la plus facile, soit les plus gros pores connectés et les microfissures. La diminution de la perméabilité intrinsèque va donc traduire une diminution de la gamme de porosité accessible au gaz, par exemple par précipitation de produits de réactions ou segmentation capillaire. Au contraire, l'augmentation de la perméabilité intrinsèque indique une augmentation de la porosité, conséquente par exemple à la décalcification et/ou dissolution des hydrates suite à une attaque chimique.

L'essai de perméabilité au gaz est décrit précisément dans le paragraphe 7.2. du Chapitre II de ce manuscrit. Cette grandeur est évaluée sur trois éprouvettes des matériaux sains et attaqués préalablement séchés. Le gradient de pression est appliqué perpendiculairement aux surfaces circulaires de l'échantillon cylindrique. L'attaque étant radiale et le gradient de pression longitudinal, le flux de gaz passe donc en parallèle dans la zone dégradée de l'échantillon et dans le cœur sain, et on suppose préférentiellement dans la zone de porosité la plus élevée. Avant de réaliser les essais, les échantillons sont analysés visuellement. Aucun d'entre eux ne présentent de fissurations visibles à l'œil nu. Pourtant, il a été impossible de mesurer la perméabilité au gaz sur l'échantillon CS3 qui présente une microfissuration trop importante dans la zone dégradée. De plus, les débitmètres utilisés pour réaliser ces mesures ont des gammes de mesure (300 ml. min⁻¹ et 30 l.min⁻¹) trop importantes pour pouvoir mesurer le faible débit de gaz traversant les éprouvettes du matériau S6. Il n'est donc pas possible de réaliser les mesures sur cet échantillon.

La figure IV – 5 regroupe les courbes de perméabilités apparentes k_a (m²) (moyennes des résultats obtenus sur les trois éprouvettes du même matériau) en fonction de l'inverse de la pression moyenne ($1/P_m$, Pa⁻¹) pour les échantillons sains et attaqués. Pour chaque point de mesure, les écarts types associés sont matérialisés.

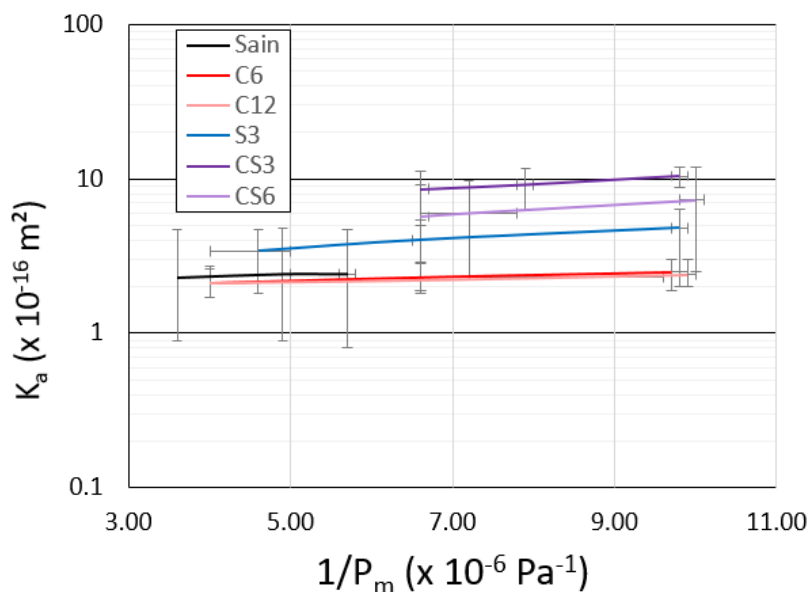


Figure IV - 5 : Courbes de perméabilité moyenne des échantillons sains et attaqués.

Les résultats des échantillons sains sont fortement dispersés. La pente de la courbe de la perméabilité apparente est faible et cette courbe peut sembler visuellement horizontale, révélant que la perméabilité apparente n'évolue que très peu en fonction de l'inverse de la pression moyenne. Le prolongement de cette courbe jusqu'à l'axe des ordonnées, pour une valeur de l'inverse de la pression nulle, la perméabilité intrinsèque de l'échantillon sain est de l'ordre de 10^{-16} m². Les valeurs de la perméabilité intrinsèque seront discutées lors de la présentation de la figure IV – 5.

Les courbes de perméabilité apparente des échantillons C6 et C12 sont proches de celles de l'échantillon sain, et de pentes similaires. Les pentes de ces courbes sont proches de celle de l'échantillon sain, suggérant que le coefficient de Klinkenberg est analogue à celui de l'échantillon sain. La carbonatation n'a donc pas d'effet notable sur le mode d'écoulement dans la microporosité (porosité capillaire et microfissuration) la précipitation de la calcite contrebalance la décalcification des hydrates. Enfin, en prolongeant les courbes jusqu'à l'axe des ordonnées, il semblerait que la perméabilité intrinsèque de ces échantillons carbonatés soit du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon sain. La carbonatation ne paraît pas influencer la perméabilité intrinsèque aux gaz des bétons FCH/bas-pH. Ce résultat confirme l'absence de microfissuration dans ces échantillons, et que contrairement aux bétons ordinaires, la précipitation de calcite n'affecte pas la perméabilité au gaz.

Pour ce qui est de l'échantillon soumis à l'attaque sulfatique S3 (droite bleue), la perméabilité apparente évolue en fonction de la pression moyenne, la pente de la droite est plus importante que celle de l'échantillon sain. Après trois mois, l'attaque sulfatique tend donc à augmenter le coefficient de Klinkenberg, suggérant une microporosité plus large (rayon moyen plus élevé) que dans l'échantillon sain. Les produits de précipitation induite par cette attaque ne compensent pas la dissolution et la décalcification des hydrates. Malgré une pente plus importante de la courbe d'évolution de la perméabilité apparente, la perméabilité intrinsèque de cet échantillon reste du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon sain. Pour cette durée, l'attaque sulfatique ne semble donc pas influencer significativement la microporosité.

Enfin, les échantillons soumis à l'attaque couplée montrent une évolution de la perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression moyenne plus importante que pour l'échantillon sain, et du même ordre de grandeur que l'échantillon S3. Les valeurs des coefficients de Klinkenberg étant similaires, l'attaque couplée provoque donc une modification des parois porales comparable à celle de l'échantillon soumis à l'attaque sulfatique, c'est-à-dire une augmentation du rayon moyen de la microporosité induite par la dissolution et décalcification des hydrates non compensés par la précipitation de calcite. Enfin, ces échantillons semblent avoir une perméabilité intrinsèque du même ordre de grandeur que l'échantillon sain. Cette attaque couplée ne semble donc pas influencer la perméabilité intrinsèque.

La figure IV – 6 représente les valeurs de perméabilité intrinsèque moyenne pour chaque échantillon (sain et attaqués) et les écarts types de leurs valeurs mesurées sur 3 échantillons. Pour faciliter la comparaison, la ligne en pointillée matérialise la perméabilité intrinsèque moyenne de l'échantillon sain.

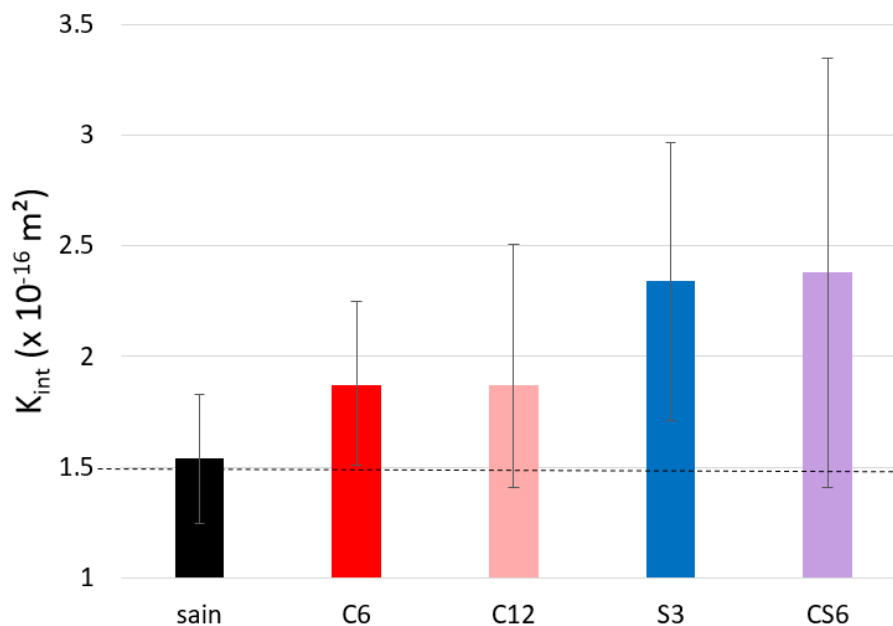


Figure IV - 6 : Perméabilité intrinsèque des bétons FCH/bas-pH sains et attaqués.

Le gaz choisissant toujours le passage le plus simple pour passer à travers l'échantillon, il choisira le passage le plus poreux. Si on observe une augmentation significative, la perméabilité intrinsèque traduira la perméabilité intrinsèque de la zone dégradée. Si une diminution est observée, cela signifie que la porosité diminue dans la zone attaquée, un recalcul de la surface saine est donc possible. Si aucun changement est observé, la porosité n'a donc pas évoluée.

La valeur de la perméabilité intrinsèque de l'échantillon sain est de l'ordre du 10^{-16} m^2 , ce qui est une valeur attendue pour ces bétons, mais qui traduit une durabilité moyenne d'après *Baroghel-Bouny (2005)*.

Les échantillons soumis à la carbonatation ont des valeurs de perméabilité intrinsèque du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon sain. La carbonatation n'influence pas la perméabilité intrinsèque des béton FCH/bas-pH. Ce qui suggère que la lixiviation et décalcification des hydrates ainsi que la précipitation, étant deux phénomènes aux effets antagonistes, se compensent. La précipitation de la calcite a donc lieu à l'endroit même où les hydrates se sont dissouts et décalcifiés. Ce phénomène confirme le fait que la calcite précipite bien plus en profondeur pour les bétons avec additions pouzzolaniques et hydrauliques, comme c'est le cas pour les bétons FCH/bas-pH, contrairement aux bétons à base de clinker ou additions minérales non actives où la précipitation de calcite ne se produit préférentiellement qu'en surface. Ceci s'explique en partie par l'absence de portlandite dans les bétons à base de liant composé. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs de porosité accessible à l'eau des échantillons carbonatés (C6 et C12) proches de celle de l'échantillon sain. (*Auroy et al. 2015*) trouvent une perméabilité diminuée après carbonatation sur béton FCH/bas-pH, mais la formulation n'était pas identique. En effet, ils utilisent des cendres volantes à la place du laitier, et leur quantité de ciment est plus importante que dans la formulation étudiée ici. Cette plus grande quantité de ciment permet à une petite proportion de portlandite de réagir. Celle-ci plus réactif que les C-S-H permet de faire précipiter de la calcite plus rapidement et réduire le réseau poreux. Cependant,

ces diminutions ne sont pas aussi marquées que pour un béton à ciment Portland dont la réactivité est encore plus élevée.

La perméabilité intrinsèque de l'échantillon S3 est du même ordre de grandeur que l'échantillon sain. La connectivité et la taille des pores ne sont pas modifiées significativement par trois mois d'attaque sulfatique. Cependant, ces résultats ne sont pas cohérents avec les résultats obtenus pour la porosité accessible à l'eau. En effet, la porosité de cet échantillon (4,9%) est plus faible que celle de l'échantillon sain (13,8%). La perméabilité intrinsèque devrait elle aussi varier. Cette remarque pourrait s'expliquer par le fait que la porosité accessible à l'eau tient compte aussi des pores de type « bras-mort » qui ne participent pas au transfert par perméabilité. Il est possible que le précipité issu de l'attaque sulfatique bouchent ces pores de type « bras-mort », diminuant ainsi la porosité accessible à l'eau mais pas la perméabilité. Pour une durée plus importante d'attaque, le débit dans l'échantillon n'a pas pu être mesuré car trop faible, des études complémentaires permettraient de conclure sur les effets de cette attaque à plus long terme.

Enfin, les perméabilités intrinsèques des échantillons soumis à l'attaque couplée sont aussi du même ordre de grandeur que l'échantillon sain, traduisant un maintien des paramètres caractéristiques de la microporosité : la connectivité et la taille des pores ne sont pas modifiées par cette attaque, en adéquation avec les observations formulées pour les attaques simples : aucune de ces attaques n'influence la perméabilité intrinsèque aux gaz des bétons FCH/bas-pH. Lors de leur attaques du CO_x pendant deux ans sur des béton FCH/bas-pH, *García Calvo et al. (2010)*, observent une diminution d'un ordre de grandeur pour la perméabilité à l'eau. Leur période d'essais est plus long et la diminution observée est aussi faible par rapport au temps d'observation. De plus, le système poreux utilisé par l'eau et par l'air est un peu différent. Ce n'est donc pas tout à fait le même réseau qui est observé par ces deux essais. Une comparaison perméabilité à l'air et perméabilité au gaz est nécessaire pour comparer les deux résultats.

Pour conclure sur cet essai, à l'état sain, les bétons FCH/bas-pH étudiés montrent une perméabilité intrinsèque ainsi qu'un coefficient de Klinkenberg équivalents aux bétons ordinaires. La diminution de la porosité accessible à l'eau n'influence pas la perméabilité au gaz.

La carbonatation n'a pas d'effet sur la perméabilité intrinsèque aux gaz, ni sur le coefficient de Klinkenberg même après 12 mois d'attaque. Ces observations sont homogènes avec les résultats obtenus pour la porosité accessible à l'eau présentés au Chapitre III. La précipitation de calcite se fait là où la dissolution et décalcification des hydrates a eu lieu, les deux phénomènes se compensent. Ceci confirme la tendance de la calcite à précipiter de manière plus diffuse dans la matrice cimentaire et moins localisée dans les bétons FCH/bas-pH que dans les bétons riches en portlandite. Enfin, ces résultats sont cohérents avec les résultats d'imbibition et d'absorption capillaires qui suggèrent un raffinement de la porosité. En effet, le raffinement de la porosité démontre que la précipitation de calcite a bien lieu dans les pores et non en surface, ce qui aurait provoqué une fermeture de la porosité et une forte diminution des transferts).

Pour le cas des échantillons soumis à l'attaque sulfatique, la perméabilité intrinsèque ne semble pas évoluer, malgré une diminution de la porosité accessible à l'eau observée pour ces échantillons. Une hypothèse sur le comblement de la porosité de type « bras-mort », diminuant la porosité accessible à l'eau, mais permettant d'avoir une perméabilité au gaz similaire est

proposée. Des analyses MEB/EDS ou de spectroscopie Raman peuvent aider à la caractérisation de la phase qui boucherait cette porosité.

Enfin, les résultats pour l'attaque couplée montrent que cette attaque n'influence pas la perméabilité intrinsèque mais influence le coefficient de Klinkenberg au bout de 6 mois d'attaque. La carbonatation n'ayant pas montré d'influence sur ces deux grandeurs, c'est donc la partie sulfatique de cette attaque couplée qui est à l'origine de ces évolutions. L'hypothèse sur le comblement de la porosité formulée plus haut s'appliquerait aussi à cette attaque couplée. Enfin, les résultats de cet essai confirment le raffinement des pores capillaires observé lors des essais d'absorption capillaire, dû à la précipitation de calcite à l'endroit même où les hydrates se dissolvent.

3. Diffusion des chlorures

Contrairement à l'essai de perméabilité qui se fait sous un gradient de pression, cet essai se réalise dans des échantillons saturés, sous un gradient chimique de concentration en chlorure, dont la diffusion est accélérée par l'application d'un champ électrique, en régime non stationnaire. Pour rappel, cet essai permet d'appréhender la tortuosité des pores capillaires. Le protocole de cet essai est décrit au Chapitre II, § 7.3. D'après la variation de concentration dans le temps, le coefficient de diffusion apparent des chlorures D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est calculé (équations II – 35 et II – 36). Celui-ci traduit l'aptitude des chlorures à traverser l'échantillon dans sa porosité, et est influencé par la tortuosité et la constrictivité du réseau poreux. Ces deux paramètres sont regroupés sous la notion de facteur de forme, qui est le rapport entre la constrictivité et la tortuosité. Le coefficient de diffusion dépend de ce facteur de forme : lorsque le coefficient de diffusion diminue, il en va de même avec le facteur de forme, signifiant que le rapport constrictivité/tortuosité des pores diminue également.

Pour chaque type d'échantillon, trois éprouvettes sont testées. Les valeurs présentées sont donc les valeurs moyennes avec leurs écart-types. Tout comme pour les essais de perméabilité au gaz, aucune valeur n'a pu être mesurée sur l'échantillon S6. En effet, malgré un courant passant à travers ces échantillons (vérifié à l'aide d'un ampèremètre), les chlorures n'ont pas migré à travers les échantillons S6, la concentration en amont des échantillons n'a pas diminué au cours de l'essai, rendant impossible le calcul du coefficient de diffusion.

Le tableau IV – 2 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion apparents des chlorures pour les échantillons sain et attaqués, et la figure IV – 7 les compare.

Tableau IV - 2 : Coefficient de diffusion apparent des chlorures pour les échantillons sain et attaqués.

	Sain	C6	C12	S3	CS3	CS6
D ($\times 10^{-13}$ m^2/s)	$3,8 \pm 2,1$	$4,6 \pm 2,2$	$1,9 \pm 1,0$	$10,1 \pm 6,5$	$34,4 \pm 3,3$	$27,8 \pm 5,9$

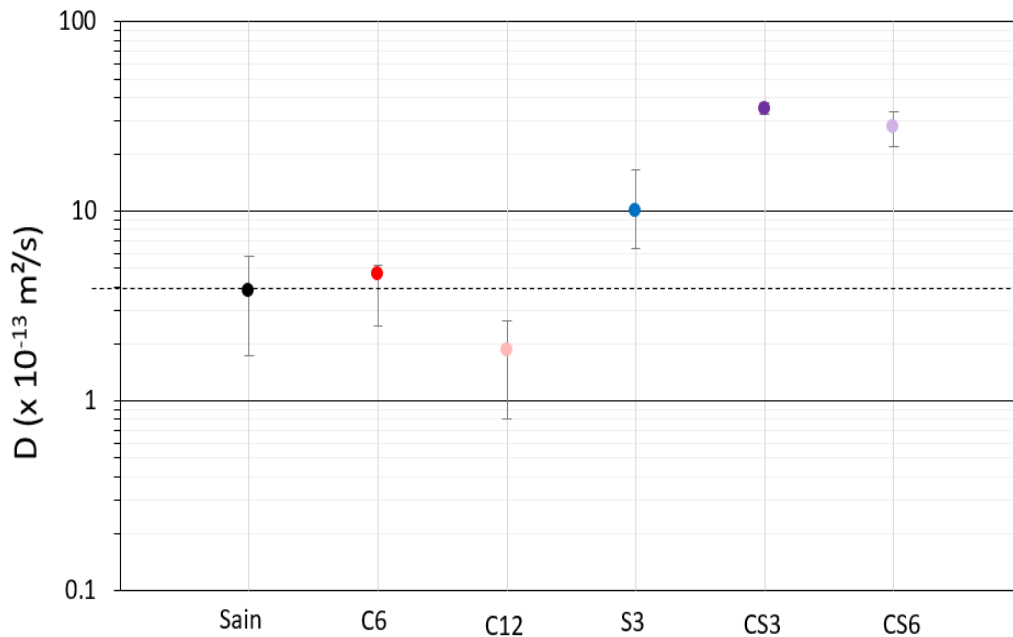


Figure IV - 7 : Comparaison du coefficient de diffusion apparent des échantillons sain et attaqués.

Le coefficient de diffusion apparent de l'échantillon sain est de l'ordre de $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est cohérent avec des valeurs trouvées en littérature pour des bétons avec des additions pouzzolaniques et hydrauliques (Perlot 2005).

Les valeurs du coefficient de diffusion des chlorures pour les échantillons soumis à la carbonatation sont du même ordre de grandeur qu'à l'état sain, soit $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette attaque ne semble donc pas changer le facteur de forme et donc la microstructure des bétons FCH/bas-pH, comme déjà les résultats obtenus pour la perméabilité le laissaient présager, confirmant la compensation de la dissolution et lixiviation des hydrates par la précipitation de la calcite.

Le coefficient de diffusion apparent des chlorures de l'échantillon S3 est du même ordre de grandeur que l'échantillon sain. La variation est très faible, le facteur de forme de cet échantillon n'a donc pas évolué significativement à la suite de cette attaque. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus pour les absorptions capillaires qui ne révélaient pas d'évolution du diamètre des pores capillaires. Pour cet échantillon, la porosité accessible à l'eau était en revanche plus faible que celle de l'échantillon sain. La précipitation d'éléments provoquant la diminution de la porosité accessible à l'eau ne précipiterait donc pas en profondeur des échantillons de béton FCH/bas-pH, mais plutôt en surface, limitant la porosité connectée. Enfin, tout comme les essais de perméabilité au gaz, les résultats obtenus pour l'échantillon S6 montrent un colmatage de la porosité ouverte, empêchant les chlorures de diffuser malgré l'application d'une différence de potentielle. Des analyses chimiques élémentaires complémentaires permettraient de connaître la nature de ces précipités et de vérifier si oui ou non il s'agit de reliquat de sciage suite à la préparation des échantillons ou de précipité issus de l'attaque.

La diffusion des chlorures semble être bien plus affectée par l'attaque couplée, puisque le coefficient de diffusion pour les échantillons CS3 et CS6 augmente d'un ordre de grandeur par rapport à l'état sain, ce qui diffère de la perméabilité intrinsèque qui n'évolue pas. Or, pour les deux attaques considérées séparément, le coefficient de diffusion des chlorures est du même ordre de grandeur que celui de l'échantillon sain. L'attaque couplée semble produire plus de désordres au niveau du réseau poreux que les deux attaques simples. Considérant les résultats obtenus

précédemment, l'hypothèse qui pourrait être avancée est celle d'une synergie entre la pénétration des carbonates, la dissolution des hydrates et la précipitation de calcite d'une part, et l'avancée du front de sulfates, la dissolution de hydrates et la précipitation. Les produits de précipitation raffinent la porosité, comme observé par les essais d'absorption capillaire, mais modifieraient aussi l'arrangement du réseau poreux (constrictivité et tortuosité), qui n'a pas d'impact sur la perméabilité au gaz mais sur la diffusivité. Puisque le coefficient de diffusion augmente, la tortuosité diminue.

Pour conclure sur cet essai, ni la carbonatation ni l'attaque sulfatique ne semblent influencer la diffusion des chlorures. La structure du réseau poreux ne semble pas avoir évolué.

Enfin, l'attaque couplée augmente le coefficient de diffusion par rapport à l'état sain. La tortuosité est donc modifiée à la suite de cette attaque.

Enfin, la diffusion des chlorures évolue inversement à la porosité accessible à l'eau : elle augmente pour les échantillons dont la porosité accessible à l'eau diminue.

Conclusions

- Conclusions sur les effets de la carbonatation sur les propriétés de transfert

Pour les essais d'imbibition capillaire, la prise d'eau rapide de l'échantillon exposé 6 mois à la carbonatation par rapport à l'échantillon sain montre un raffinement de la taille moyenne des pores d'environ $1/10^e$. Ces résultats confirment ceux obtenus par adsorption de gaz caractérisant la nanoporosité. Ce raffinement est induit par tapissage et segmentation des pores capillaires par précipitation de la calcite. L'importante teneur en eau des échantillons peu de temps après que la frange capillaire atteint le sommet, suggère que la porosité est modifiée en profondeur dans l'échantillon. Les carbonates pénètrent de manière notable et la calcite précipite en profondeur dans les échantillons de bétons FCH/bas-pH, contrairement aux échantillons de bétons au ciment CEM I ou CEM II où la calcite ne précipite qu'en surface en obstruant une grande partie de la porosité. Ce phénomène confirme la tendance de la précipitation de la calcite de manière diffuse dans la matrice cimentaire des bétons avec additions pouzzolaniques et hydrauliques, différente de celle dans les bétons à base de ciment Portland ordinaire ou avec des additions calcaires. En corrélation, la carbonatation induit une augmentation du coefficient d'absorption lors des essais d'absorption capillaire.

Lors des essais de perméabilité au gaz longitudinale, la carbonatation n'a pas montré d'effet sur la perméabilité intrinsèque et le coefficient de Klinkenberg, même après 12 mois d'attaque. Ces résultats laissent penser que la tortuosité et la constrictivité des échantillons de FCH/bas-pH n'évoluent pas significativement car la calcite précipite là où la dissolution et décalcification des hydrates a lieu, les deux phénomènes se compensent.

Enfin, la carbonatation ne semble pas avoir d'influence sur la diffusion des chlorures. En effet, lors de ces essais, le coefficient de diffusion apparent reste inchangé par rapport à l'état sain. La précipitation de calcite ne semble donc pas localisée.

- Conclusions sur les effets de l'attaque sulfatique externe sur les propriétés de transfert

Les résultats des essais d'imbibition capillaires et d'absorption capillaires révèlent que les échantillons soumis à l'attaque sulfatique suivent le même comportement que l'échantillon sain. L'attaque sulfatique ne modifie pas le diamètre des pores capillaires. L'ensemble de ces résultats suggèrent que l'attaque sulfatique n'induit pas de changement dans la microporosité des échantillon FCH/bas-pH étudiés, comme cela avait été observé lors des essais d'adsorption de gaz.

Lors des essais de perméabilité au gaz, la perméabilité intrinsèque n'évolue pas par rapport à l'état sain, mais le coefficient de Klinkenberg augmente d'un ordre de grandeur. Ces observations sont cohérentes avec les résultats d'absorption capillaire et de porosité accessible à l'eau qui diminuent à la suite de cette attaque, l'hypothèse avancée étant l'obstruction par un précipité de la porosité ouverte de surface. Des analyses MEB/EDS ou de spectroscopie Raman peuvent aider à la caractérisation de cette phase.

Après 3 mois d'attaque sulfatique, le coefficient de diffusion des chlorures reste du même ordre de grandeur que celui de l'échantillon sain : la porosité et son arrangement (tortuosité) restent similaire à celle de l'état initial. Cependant, l'échantillon S6 montre un colmatage de sa

porosité ouverte, empêchant les chlorures de diffuser malgré l'application d'une différence de potentiel. Les analyses complémentaires permettraient de connaître la nature de ces précipités.

- *Conclusions sur les effets de l'attaque couplée sur les propriétés de transfert*

Les résultats d'imbibition capillaire suggèrent qu'il n'y a pas d'évolution au bout de trois mois d'attaque (CS3). Les rayons des pores sont donc du même ordre de grandeur que pour l'échantillon sain. Pour l'échantillon CS6, les résultats montrent un raffinement de la porosité du même ordre de grandeur que l'échantillon C6, induit par la précipitation de calcite. Cependant, les résultats obtenus pour l'absorption capillaire montrent une augmentation dans les coefficients d'absorption dès 3 mois d'attaque. Ces résultats suggèrent que pour cette attaque couplée, la carbonatation prend le dessus sur l'attaque sulfatique au niveau de la modification de la porosité capillaire.

L'attaque couplée n'influence pas la perméabilité intrinsèque mais modifie le coefficient de Klinkenberg au bout de 6 mois d'attaque. La carbonatation n'a pas montré d'influence sur ces deux grandeurs (la précipitation de calcite se réalisant au même endroit que la dissolution et décalcification des hydrates, ne changeant pas la tortuosité ni la constrictivité), c'est donc la partie sulfatique de cette attaque couplée qui est à l'origine des évolutions. Cet effet est confirmé par l'augmentation du coefficient de diffusion des chlorures : la tortuosité et la constrictivité sont donc modifiées à la suite de cette attaque. Les attaques simples ne montrant pas de changement dans la tortuosité et la constrictivité, cela suggère que l'attaque couplée crée plus de désordres que les attaques simples et que la précipitation de carbonates de calcium ne compense pas la dissolution des hydrates induite par l'attaque sulfatique.

Après la caractérisation des propriétés de transfert, le chapitre suivant présente les études menées pour évaluer l'influence des attaques sur les propriétés mécaniques.

CHAPITRE V : EFFETS DES ATTAQUES SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Après l'étude des effets de la carbonatation, attaque sulfatique et attaque couplée sur la microstructure à différentes échelles et les propriétés de transfert dans les Chapitre III et IV respectivement, ce chapitre se concentre sur l'analyse des caractéristiques mécaniques des bétons FCH/bas-pH soumis à ces sollicitations chimiques. Les propriétés mécaniques, bien qu'étant des résultats macroscopiques, sont aussi conditionnées par la microstructure de la matrice cimentaire. Ces analyses permettent donc de faire le lien entre les résultats obtenus. De plus, les propriétés mesurées ici caractérisent différents aspects du matériau : par exemple, la résistance à la compression dépend de la surface saine du matériau alors que l'énergie de fissuration relate du désordre dans la matrice cimentaire.

Les données sur la résistance à la compression et à la flexion sont nombreuses pour toutes sorte de bétons (ordinaires, BHP, BTHP, avec et sans addition, etc.), mais l'énergie de fissuration reste peu étudiée. Ce travail complète donc la littérature par une analyse des effets des attaques chimiques sur l'énergie de fissuration des bétons FCH/bas-pH.

Dans le Chapitre I, il a été vu que la carbonatation augmente les résistances mécaniques du fait de la précipitation de calcite. À l'inverse, la précipitation de phases expansives (ettringite et gypse) lors de l'attaque sulfatique réduit les résistances mécaniques. Néanmoins, les bétons contenant des additions pouzzolaniques et hydrauliques avec substitutions paraissent moins impactés que les bétons sans additions (cf. Chapitre I, §. 3.3.4. et 4.3.3.). Les analyses par DRX des bétons FCH/bas-pH soumis à l'attaque sulfatique et couplée (cf. Chapitre III), n'ont pas identifié de précipitation d'ettringite ou de gypse, ce qui laisse penser que les résistances mécaniques de ces bétons ne seront pas ou peu modifiées à la suite de cette attaque.

Les propriétés mécaniques caractérisées dans ce travail de thèse sont tout d'abord le module d'Young (ou module d'élasticité) et la résistance à la compression, présentées dans les deux premières parties de ce chapitre. Ensuite, les résultats de résistance à la flexion ainsi que l'énergie de fissuration sont détaillés dans les deux parties suivantes.

Les échantillons soumis aux essais de compressions (mesure de f_c et E) sont attaqués selon la figure V - 1. Les échantillons soumis à la flexion 3 points sont quant à eux attaqués entièrement.

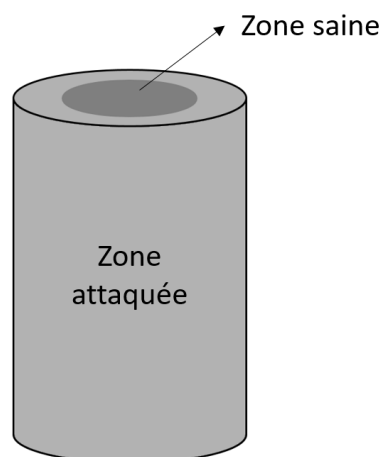


Figure V - 1 : Schémas représentant les échantillons attaqués soumis à la compression.

1. Module d'Young

Le module d'Young (E , GPa), ou module d'élasticité, relie la contrainte subit par un matériau aux déformations élastiques induites. Ce module se calcul d'après la relation de Hooke donnée par l'équation II – 37 (cf. Chapitre II, § 8.1.), relation linéaire valable uniquement dans le domaine élastique. Il permet d'évaluer la rigidité du matériau : plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide. La rigidité d'un béton dépend de sa composition (cf. Chapitre II § 8.1.), si la matrice cimentaire change suite à des interactions chimiques, ce module peut donc évoluer.

Dans la littérature, la carbonatation induit une augmentation du module d'Young par la précipitation de la calcite. L'évolution du module d'Young des bétons avec additions pouzzolaniques et hydrauliques s'avère moins prononcée que celle des bétons ordinaires puisqu'ils comportent peu de portlandite majoritairement à l'origine de la formation de calcite. On peut donc s'attendre à une évolution faible du module d'Young pour les bétons FCH/bas-pH après carbonatation.

Les mesures du module d'Young sont réalisées sur des éprouvettes cylindriques de 11 x 22 cm, et seulement sur les échantillons sains et attaqués par carbonatation. Le tableau V – 1 regroupe les valeurs moyennes de module d'Young des échantillons sains et attaqués par carbonatation et leurs écart-type.

Tableau V - 1 : Module d'Young des échantillons sains et attaqués par carbonatation.

Échantillons	Sain	C6	C12
E (GPa)	30,31 ± 1,28	27,94 ± 2,04	26,73 ± 0,75

Les échantillons à l'état sain présentent un module d'Young de 30 MPa, valeur courante pour des bétons ordinaires (*Merah and Krobbba 2017*).

Le module d'Young moyen pour les échantillons ayant subi 6 mois de carbonatation est d'environ 28 MPa. Etant donnée la dispersion des résultats, l'évolution du module d'Young par rapport à l'état sain est mineure, cependant la carbonatation tend à réduire cette grandeur. Cette diminution relate d'une perte de rigidité des échantillons. Il faut fournir moins d'efforts pour atteindre les mêmes déformations qu'à l'état sain. Cette diminution de la rigidité est induite par la lixiviation et décalcification des hydrates qui affaiblit la cohésion de la matrice cimentaire. Ces dissolutions ne semblent pas compensées par la précipitation de la calcite qui a été précédemment observée comme obstruant et segmentant pourtant la porosité capillaire : ce précipité ne participe donc pas à la cohésion de la matrice.

Après 12 mois de carbonatation, le module d'Young moyen est légèrement inférieur à 27 GPa. La poursuite de la carbonatation continue à diminuer le module d'Young, bien que l'évolution soit peu marquée. En effet, la variation des valeurs de module d'Young entre les deux échéances de carbonatation est plus faible qu'entre l'état sain et l'échantillon C6. Ces observations suggèrent que la cinétique de l'attaque est plus faible entre C6 et C12, ce qui confirme un phénomène diffusif dont la variation est proportionnelle à la racine carrée du temps.

Une diminution du module d'Young après carbonatation est aussi observé par Hussain et al. ainsi que Merah et Krobbba (*Hussain et al. 2017; Merah and Krobbba 2017*) montrant une décohésion de la matrice cimentaire suite à lad décalcification des hydrates.

2. Résistance à la compression

La capacité du matériau testé à supporter une contrainte en compression uniaxiale, soit quand un effort va tendre à réduire sa hauteur et élargir ses dimensions transverses (cf. Chapitre II, § 8.2.) est évaluée au travers de sa résistance en compression. D'après l'équation II – 39 du Chapitre II (§ 8.2.), la résistance en compression est inversement proportionnelle à la surface d'éprouve. Dans ce travail de thèse, les attaques sont radiales, donc les surfaces d'épreuves des échantillons attaqués comprennent une partie saine et une partie attaquée (cf. figure II – 24, Chapitre II, § 8.2.). Si les deux surfaces n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques, la résistance à la compression évolue. Une augmentation de cette grandeur signifie que la partie attaquée de la surface possède une meilleure résistance à la compression que la partie saine. Les précipitations des produits issus des attaques apportent donc une contribution à la reprise des efforts et renforcent la structure de la matrice cimentaire. Ils compensent la lixiviation et décalcification des hydrates, qui fragilisent la matrice cimentaire. À l'inverse, une diminution signifie que la précipitation des produits ne compense pas cette fragilisation.

Dans la littérature il est rapporté que la résistance à la compression d'échantillon de béton avec additions pouzzolanique et hydrauliques augmente avec la carbonatation (cf. Chapitre I, §. 3.3.4. et 4.3.3.). Ces augmentations sont plus importantes que pour les bétons ordinaires. Ces différences de comportement s'expliquent par la précipitation de calcite plus en profondeur pour les échantillons avec additions car la portlandite étant peu ou pas présente, le calcium qui précipite sous forme de calcite provient des C-S-H qui sont majoritaires et dispersés dans la matrice. De plus, les C-S-H sont plus stables par rapport à la dissolution que la portlandite, la décalcification de ces phases est donc moins intense mais plus profonde car la dissolution de calcium devient plus lente que l'avancée du front de pénétration des carbonates. Ce constat a déjà été fait dans ce travail de recherche lors de la caractérisation de la microstructure et des propriétés de transfert des échantillons soumis à la carbonatation. On peut donc s'attendre à une augmentation de la résistance mécanique des bétons FCH/bas-pH carbonatés.

Pour chaque attaque et échéance d'attaque, 3 essais sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques 11 x 22 cm pour les échantillons sain et attaqués par carbonatation (C6 et C12), et des éprouvettes 8 x 10 cm pour les échantillons soumis à l'attaque sulfatique et l'attaque couplée (S3, S6, CS3 et CS6). Lors des attaques, les éprouvettes 11 x 22 destinées ont été gravement endommagées, interdisant leur usage. Il est établi que le facteur d'échelle influence les valeurs de résistance en compression. El Bied et Sulem (2003) montrent que plus l'élancement (rapport de la hauteur de l'éprouvette sur son diamètre) est faible plus la valeur de la résistance mesurée est grande. Donc, les résistances mesurées sur les éprouvettes S3, S6, CS3 et CS6 sont donc plus importantes qu'elles ne le seraient si les essais avaient été réalisés sur des éprouvettes 11 x 22 cm.

Le graphique de la figure V – 2 récapitule les moyennes et écart-types des résistances à la compression mesurée sur les échantillons sain et attaqués.

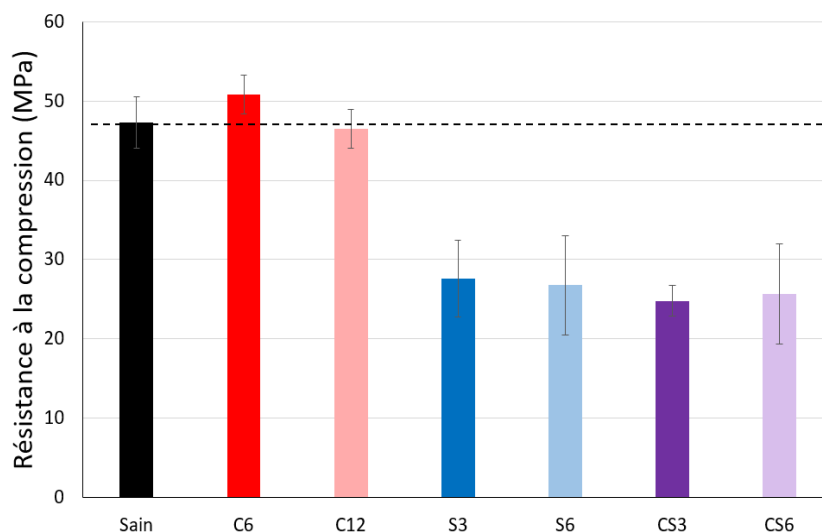


Figure V - 2 : Résistance à la compression des bétons FCH/bas-pH des échantillons sain et attaqués.

D'après le graphique, la résistance à la compression moyenne des échantillons à l'état sain est de 47 MPa, proche de celle d'un béton à hautes performances (50 MPa d'après la norme *NF EN 206/CN 2014*).

Les échantillons C6 présentent une résistance moyenne de 51 MPa. La carbonatation par précipitation de calcite tend à augmenter la résistance à la compression des bétons, mais l'influence de cette attaque reste faible. La précipitation de la calcite apporte donc une résistance et reprend une partie des efforts. Elle semble compenser la perte de résistance, ou de reprise d'efforts induite par la dissolution/décalcification des hydrates. Les échantillons sains et après 12 mois de carbonatation ont des résistances équivalentes, proches de 47 MPa. La faible diminution de la résistance à la compression entre l'état C6 et C12 s'explique par la profondeur d'attaque qui augmente. La surface saine diminue, la quantité d'hydrates dissous augmente et la quantité de calcite produite ne semble plus la compenser. Ces résultats ne suivent pas les observations des auteurs ayant réalisés des recherches sur l'influence de la carbonatation sur la résistance à la carbonatation de béton avec additions. Pour approfondir ce point, des analyses de la minéralogie, par exemple par MEB/EDS, éclaireraient sur la nature, la localisation et la quantité de calcite formée et d'hydrates dissout, mais aussi sur la cohésion entre la calcite et la matrice cimentaire.

Après 3 et 6 mois d'attaque sulfatique, la résistance moyenne à la compression chute respectivement à 28 MPa et 27 MPa, soit une baisse d'environ 40% par rapport à l'état sain. Cette diminution est plus importante que celle relatée dans la littérature pour des bétons avec additions pouzzolaniques et hydrauliques (*Arel and Thomas 2017; Li et al. 2018*), d'autant plus qu'aucun produit expansif n'est observé par DRX. Elle semble donc être induite par un autre phénomène. D'après ces résultats la surface attaquée reprend moins d'efforts que la surface saine, ce qui suggère que les produits issus de l'attaque sulfatique ne participent pas à la reprise d'effort et ne compense pas la perte induite par la dissolution/décalcification des hydrates. Ceci s'accorde avec les observations formulées lors de la caractérisation des propriétés de transferts : les produits issus de cette attaque précipitent en surface des échantillons et non là où a lieu la

dissolution/décalcification des hydrates. Afin de vérifier que la surface attaquée ne reprend pas (ou peu) d'efforts, la résistance est recalculée d'après la force à la rupture en ne tenant compte que de la surface saine.

Pour cela, les surfaces saine et dégradée de chaque éprouvette testée sont mesurées. Les mesures de la profondeur d'attaque sont réalisées à l'aide d'un réglet. Le front d'attaque est visible à l'œil nu, la zone attaquée étant devenue plus claire. En effet, pour les échantillons soumis à la carbonatation ou à l'attaque couplée, il correspond à un changement de couleur dans la matrice cimentaire, comme le montre l'image de la figure V - 3 (photographie du cœur d'une éprouvette prismatique soumise à la carbonatation, après un essai de flexion 3 points). Dans la zone proche du côté extérieur, la couleur de la matrice cimentaire est plus claire. La calcite étant blanche, il est supposé que cette zone correspond à la surface de précipitation de la calcite (la précipitation de la calcite étant diffuse, cf. Chapitre III et IV). La limite entre les deux zones est prise comme l'avancée du front de précipitation, mais aussi comme étant la profondeur de carbonatation. Cependant, la carbonatation induisant plusieurs phénomènes de dissolution, lixiviation, précipitation, il est possible que la lixiviation et décalcification des hydrates ait lieu un peu plus profondément dans l'échantillon.

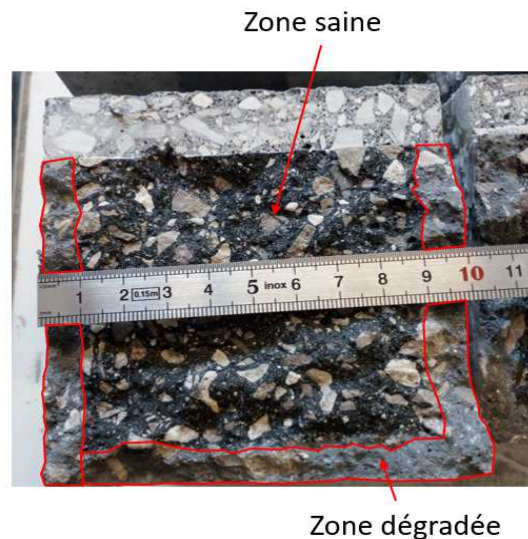


Figure V - 3 : Profondeur de attaque d'un échantillon après 6 mois de carbonatation.

Ce front n'est visible que sur les échantillons soumis soit à la carbonatation seule ou à l'attaque couplée, pas sur les échantillons ayant subi l'attaque sulfatique. Pour ces derniers, puisque la durée d'attaque est la même que celle de l'attaque couplée, on suppose qu'il en est de même pour l'avancée du front d'attaque (ce qui représente environ 40% de la surface totale).

Une fois les surfaces saines déterminées, de nouvelles valeurs de résistances mécaniques sont donc calculées, faisant ainsi les hypothèses que la surface attaquée ne reprend pas d'efforts et que l'ensemble de la surface prise pour le calcul reprend les efforts. Plusieurs cas sont alors possibles :

- si ces nouvelles valeurs s'avèrent équivalentes à celles des échantillons sains, cela signifie que les hypothèses sont vérifiées, les surfaces attaquées ne reprennent pas d'efforts ;

- si elles sont supérieures, cela signifie que la surface prise en compte pour le calcul reprenant l'ensemble des efforts est plus petite que la surface reprenant réellement les efforts :

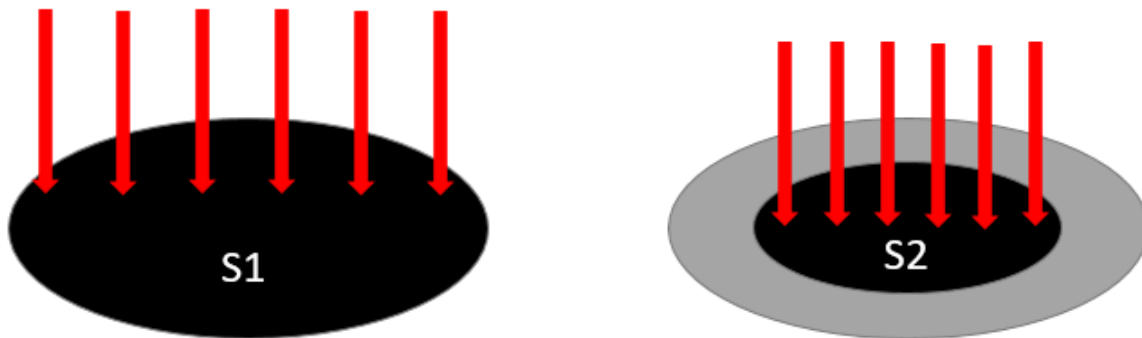


Figure V - 4 : Comparaison de deux surfaces différentes pour une même contrainte appliquée.

La figure V - 4 représente deux surfaces S1 et S2 avec $S1 > S2$ pour une même force appliquée F. $F/S2$ est donc plus grand que $F/S1$:

$$S1 > S2 \Leftrightarrow \frac{1}{S1} < \frac{1}{S2} \Leftrightarrow \frac{F}{S1} < \frac{F}{S2} \Leftrightarrow C1 < C2 \quad \text{Eq. V - 1}$$

Donc si la surface prise pour la calculer n'est que la surface saine, mais que la résistance est plus élevée que l'échantillon sain, cela signifie que la surface attaquée reprend une partie des efforts (la surface saine ne pouvant pas avoir augmenté sa résistance) ;

- si elles sont inférieures, cela signifie que la surface reprenant l'ensemble des efforts est plus petite que celle utilisée dans le calcul.

Les valeurs recalculées sont illustrées dans le graphique de la figure V - 4 et comparées à la valeur des échantillons sains. Les recalculs n'ont pas été réalisés pour les échantillons soumis à la carbonatation puisque ces échantillons possèdent une résistance équivalente ou légèrement supérieure à l'échantillon, ce qui traduit que la surface attaquée reprend aussi les efforts.

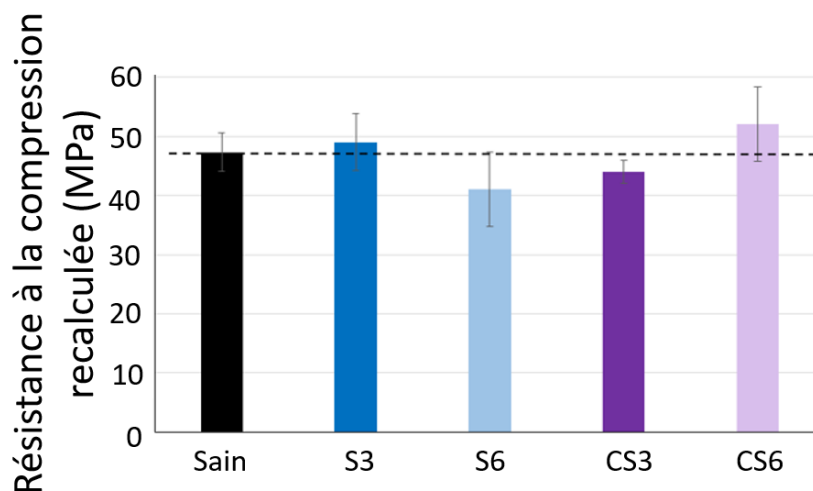


Figure V - 5 : Résistance à la compression recalculées en fonction des surfaces saines pour les échantillons attaqués.

Les résistances à la compression recalculées de l'échantillon S3 est équivalente à celle à l'état sain. Cela traduit le fait que la surface saine de cet échantillon reprend l'ensemble des efforts. Autrement dit la surface attaquée par les sulfates ne participe pas à la résistance à la compression. La dissolution/décalcification des hydrates n'est absolument pas compensée par la précipitation et terme de résistance. Le précipité formé n'est donc que peu résistant et/ou non cohésif à la matrice cimentaire. Pour une durée d'attaque sulfatique de 6 mois, la résistance recalculée est plus faible que celle de l'échantillon sain. La profondeur d'attaque ayant été prise identique que l'échantillon S3 (le front d'attaque ne semblait pas avoir évolué entre les deux états), cette diminution de résistance suggère que l'attaque de l'échantillon S6 est plus profonde ou plus intense que l'échantillon S6. Les résistances entre les deux états vraiment mesurées (représentées sur la graphique V – 2) sont pourtant identiques. Cela suggère que le précipité n'obstrue pas la porosité ouverte, ce qui aurait empêché la continuité de l'avancée de l'attaque.

Pour les échantillons soumis à l'attaque couplée, la résistance recalculée pour l'état CS3 est plus faible que celle de l'échantillon sain. Ainsi, la profondeur d'attaque réelle doit être plus grande que celle observée à l'œil nu. La partie attaquée non prise en compte ne reprend pas autant d'effort que la partie saine. Ce qui est en accord avec le fait que la précipitation de calcite est précédée par la dissolution et décalcification des hydrates. D'après ces résultats, et partant de l'hypothèse que la matrice cimentaire lixiviée et sans calcite ne reprend aucun effort, la dissolution/décalcification des hydrates aurait lieu jusqu'à 1,3 cm depuis la surface d'attaque pour un échantillon cylindrique de 4 cm de rayon). La valeur de la résistance recalculée pour l'échantillon CS6 est plus élevée que pour l'échantillon sain. Cela suggère que la partie dégradée de cet échantillon reprend partiellement les efforts subis par l'échantillon. Cette reprise d'efforts peut être possible par la présence de la calcite ou du produit issu de l'attaque sulfatique. La quantité de précipitation est plus importante après 6 mois d'attaque, ce qui explique l'augmentation de la résistance entre les deux échéances CS3 et CS6.

Pour conclure sur les résultats des essais de résistance à la compression, la carbonatation ne modifie pas cette grandeur. Dans un premier temps, la résistance augmente légèrement, puis diminue de nouveau pour atteindre une valeur similaire à celle de l'état sain. Ces observations suggèrent que la précipitation de calcite compense dans un premier temps la perte de résistance induite par la lixiviation et décalcification des hydrates. Dans un second temps, la dégradation devient plus importante et la surface saine diminue encore plus. La quantité de calcite produite ne suffit plus à compenser la dissolution des hydrates.

Pour les échantillons soumis à l'attaque sulfatique, la résistance à la compression diminue de 40% par rapport à celle de l'état sain. Cette diminution est induite par la perte de résistance de la surface attaquée due à la lixiviation et décalcification des hydrates. En recalculant la résistance en ne prenant en compte que la surface saine, on retrouve bien une résistance similaire à celle de l'état sain pour la première échéance. Pour la seconde échéance, la résistance recalculée est plus faible que ce qui suggère que la surface dégradée est sous-estimée.

Enfin, pour les échantillons soumis à l'attaque couplée, la perte de la résistance à la compression s'avère du même ordre de grandeur que celle des échantillons soumis à l'attaque sulfatique. Cette diminution de 45% est induite par la perte de résistance de la surface attaquée par dissolution/décalcification des hydrates non compensée par la précipitation de calcite, contrairement à la carbonatation simple. Cette attaque semble donc créer plus de désordres que

l'attaque simple de carbonatation. Après recalcul de la résistance à la compression en ne prenant que la surface saine, la résistance de l'échantillon CS3 est plus faible que la résistance de l'échantillon à l'état sain. Ceci suggère que la profondeur d'attaque est plus grande que celle observée et utilisée pour le calcul. Pour la seconde échéance, la résistance recalculée est plus grande que celle de l'état sain. Ceci permet de conclure que la surface dégradée reprend une partie des efforts à la suite de précipitation de calcite, qui à cette échéance, est en quantité suffisante pour reprendre des efforts.

3. Résistance à la flexion

Lors de l'essai de résistance à la flexion (Chapitre II, § 8.3.), une partie de l'échantillon subit des sollicitations de compression et une autre partie de traction (cf. figure II – 25, Chapitre II § 8.3.). Dans la configuration d'essais de flexion trois points (cas où une poutre est posée sur deux appuis et une charge est appliquée en son centre), la résistance à la flexion dépend de la surface de la section carrée des poutres (équation II – 39). Cependant, la cohésion de cette section conditionne aussi la résistance à la flexion. Autrement dit, dans le cas des échantillons attaqués étudiés ici, la résistance à la flexion est dépendante des surfaces saines et attaquées.

Des études montrent que la carbonatation augmente la résistance à la flexion alors que l'attaque sulfatique la diminue, mais cette diminution semble atténuée pour les bétons avec additions pouzzoloniques et hydrauliques, qui s'apparentent aux bétons FCH/bas-pH (cf. Chapitre I, § 3.3.4 et 4.3.3.). De plus, d'après les résultats obtenus pour la microstructure et les propriétés de transfert (Chapitre III et IV), les bétons étudiés dans ce travail de doctorat semblent résister à l'attaque sulfatique. Aucune formation de sulfoaluminates expansifs n'a été détectée. Cela laisse supposer que la diminution de la résistance à la flexion pour les bétons ici étudiés soit faible ou inexistante.

Les essais sont conduits sur des poutres pré-entaillées (entaille réalisée après attaque) de dimension 10 x 10 x 40 cm³. Trois échantillons sont testés pour chaque échéance d'attaque et pour l'état sain. Les résultats sont présentés sous forme de courbes force appliquée (kN) – déplacement de flèche (mm). Les courbes sont représentées sous forme de fuseaux qui englobent l'ensemble des valeurs obtenues lors des essais (Figure V – 6).

Par ces essais de flexion trois points, la résistance à la flexion et l'énergie de fissuration peuvent être déterminées (cf. Chapitre II, § 8.3.). Pour plus de clarté, l'énergie de fissuration sera discutée dans le paragraphe suivant.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, ils sont présentés au travers de différents graphiques. La figure V – 6 compare les deux échéances de carbonatation à l'état sain, ce qui permet d'observer l'influence de cette attaque dans le temps. Le graphique de la figure V – 7 présente les résultats des essais menés pour des échantillons soumis à la carbonatation, l'attaque sulfatique et l'état sain, tous à la même échéance, afin de constater l'effet des attaques.

La comparaison de ces résultats permet d'analyser les différences entre les attaques simples à une même échéance et comment chacune des attaques influencent la propriété. Enfin, le graphique de la figure V – 8 présente les résultats de l'échantillon sain et de l'échantillon soumis à l'attaque couplée, CS6. Une fois l'analyse des attaques simples menées, il sera plus facile d'analyser la part de chacune d'entre elles dans cette attaque couplée.

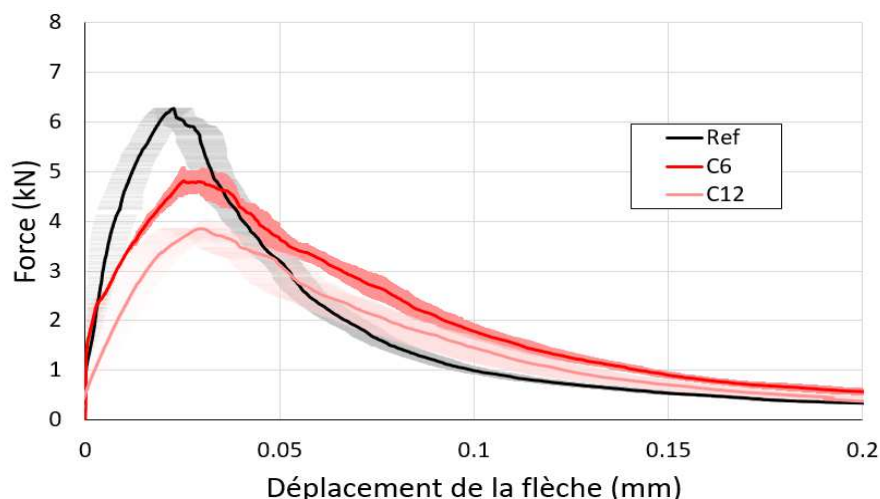


Figure V - 6 : Courbes force-déplacement des échantillons sain et carbonatés soumis en flexion trois points.

Sur ce graphique, la pente initiale des courbes force-déplacement traduisent la rigidité du matériau dans sa phase de comportement élastique. Plus le matériau est rigide, plus la pente est grande.

Puis, les courbes atteignent un pic maximum, la valeur de la force maximale appliquée à ce pic sert au calcul de la résistance en flexion. Ces valeurs sont comparées dans la figure V – 9 et discutées ultérieurement. Après le pic, les courbes décrivent le comportement plastique du matériau, et donc sa déformation induite par les fissures. L'ensemble de la courbe force-déplacement est utilisé pour calculer l'énergie de fissuration (voir partie 4 de ce chapitre).

L'échantillon sain semble suivre la courbe classiquement obtenue pour un essai de flexion trois points sur un béton ordinaire. Le pic est atteint une force appliquée d'environ 6 kN.

La courbe rouge, représentant l'échantillon ayant subi 6 mois de carbonatation, présente une pente en début de courbe deux fois moins importante que celle de l'échantillon sain. Ce matériau est donc moins rigide que l'échantillon sain. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus pour le module d'Young. Le pic de la courbe rouge se situe plus bas que celui de l'échantillon sain, 6 mois de carbonatation réduisent donc la résistance à la flexion, la présence de calcite semble donc diminuer la résistance à la flexion des béton FCH/bas-pH. Cependant, après le pic, la courbe rouge est toujours au-dessus de la courbe noire de référence. La courbe rose représentant le comportement de l'échantillon après 12 mois de carbonatation a une pente encore plus faible que l'échantillon C6. Avec la poursuite de la carbonatation, la rigidité du matériau diminue, ce qui confirme les résultats obtenus pour le module d'Young. La force maximale au pic est proche de 3,5 kN, plus faible que pour les échantillons sain et C6. La résistance à la flexion est donc plus faible que pour les deux autres matériaux. Le reste de la courbe de cet échantillon se situe entre la courbe noire, représentant l'échantillon sain, et la courbe rouge, représentant l'échantillon C6. Les fissure dans l'échantillon C12 se propage donc plus vite que pour l'échantillon sain, mais moins vite que pour l'échantillon C6.

La résistance à la flexion semble diminuer avec la carbonatation.

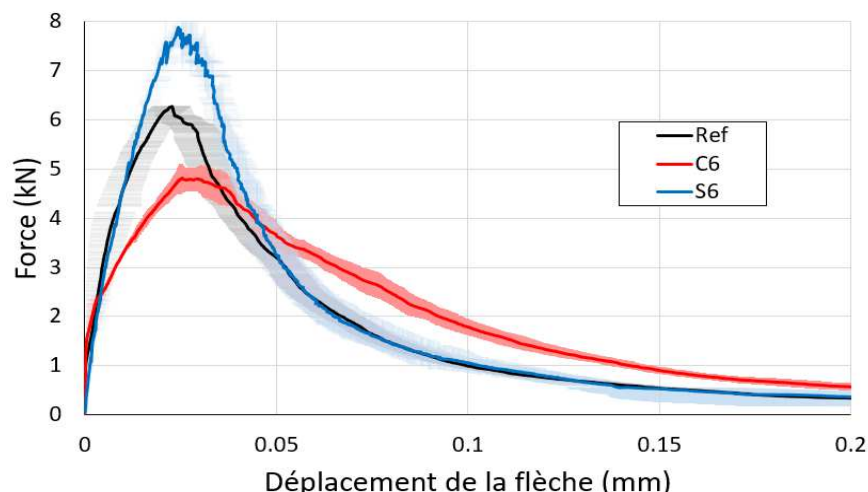


Figure V - 7 : Courbes force-déplacement des échantillons sains et exposés à la carbonatation et à l'attaque sulfatique pendant 6 mois, soumis en flexion trois points.

Sur la figure V - 7, la courbe noire reste celle de l'échantillon sain, référence pour la comparaison présentée précédemment.

La courbe bleue représentant l'échantillon ayant subi 6 mois d'attaque sulfatique. Sa pente initiale est identique que celle de l'échantillon à l'état sain, il n'y a donc pas de perte de rigidité. La force maximale appliquée au pic est proche de 7,5 kN, plus importante que celles du matériau sain et soumis à la carbonatation. Le produit issu de l'attaque sulfatique semble participer à la résistance à la flexion. Le reste de la courbe post-pic rejoint celle de l'échantillon sain.

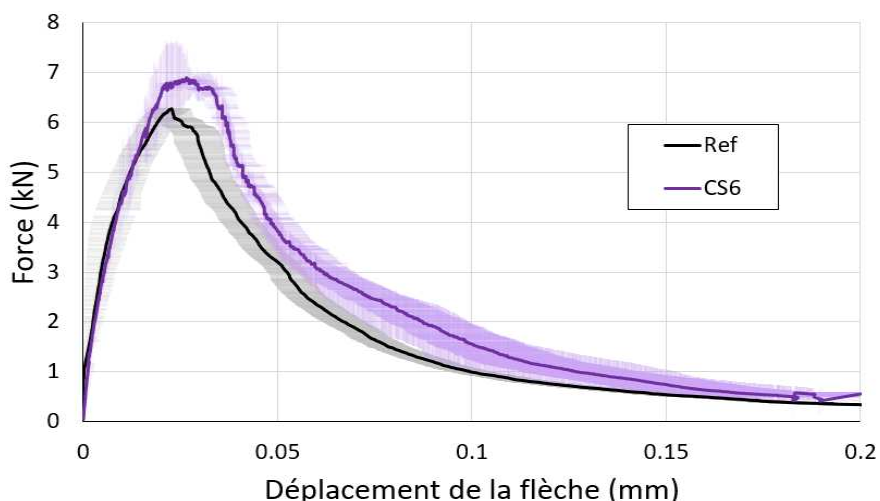


Figure V - 8 : Courbes force-déplacement des échantillons sains et exposés à 6 mois d'attaque couplée, soumis en flexion trois points.

Sur la figure V - 8, l'échantillon ayant subi 6 mois d'attaque couplée (courbe violette) est comparée à la courbe de l'échantillon sain.

La pente initiale de la courbe de l'échantillon CS6 est similaire à celle de l'échantillon ayant subi 6 mois d'attaque sulfatique et de l'échantillon à l'état sain. La courbe atteint son pic pour une valeur de force appliquée proche de 6,8 kN. Cette valeur est plus grande que la valeur de l'échantillon à l'état sain, la partie sulfatique de cette attaque semble donc prendre le dessus de la partie carbonate. L'échantillon CS6 a donc une résistance à la flexion plus élevée que

l'échantillon à l'état sain. Enfin, la suite de la courbe se situe au-dessus de la courbe de l'échantillon sain.

Après la description des courbes force-déplacement obtenus lors des essais de flexion trois points, la figure V – 9 présente les valeurs de la résistance à la flexion des échantillons sain et attaqués.

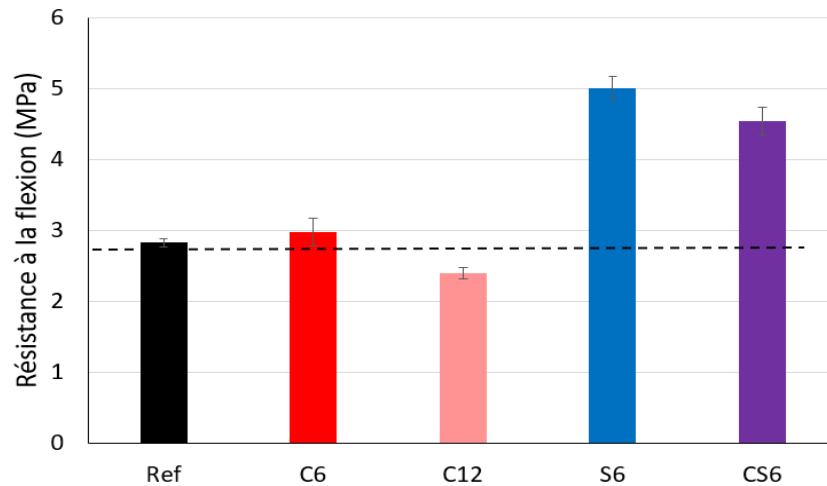


Figure V - 9 : Résistances à la flexion des échantillons sain et attaqués.

La résistance moyenne à la flexion de l'échantillon sain est de $2,8 \text{ MPa} \pm 0,1 \text{ MPa}$, valeur comparable à celle d'un béton ordinaire (*Hussain et al. 2017*).

La résistance à la flexion des échantillons soumis à 6 et 12 mois de carbonatation est respectivement de $3,0 \text{ MPa} \pm 0,2 \text{ MPa}$ et $2,3 \text{ MPa} \pm 0,1 \text{ MPa}$. Ces résistances sont inférieures à la résistance à la flexion des échantillons sains, du fait de la perte de cohésion induite par la lixiviation et la décalcification des hydrates qui ne semble pas compensée par la précipitation de calcite. Ce composé ne participe pas à la cohésion de la matrice cimentaire. La diminution de la résistance à la flexion entre les deux échéances de carbonatation laisser supposer que la profondeur de dégradation augmente bien avec le temps et que la dissolution s'amplifie par rapport à la précipitation. De plus, on observe que la précipitation de la calcite s'effectue dans l'ensemble du volume attaqué, là où les hydrates sont lixiviés et non en surface comme dans le cas des bétons ordinaires, confirmant les résultats obtenus lors de l'étude de la microstructure et des propriétés de transfert.

Contrairement aux résultats d'Arel et Thomas (*2017*) la résistance à la flexion après 6 mois d'attaque sulfatique augmente à une valeur moyenne de $5,0 \text{ MPa} \pm 0,2 \text{ MPa}$. Mais ces résultats sont en adéquation avec les résultats obtenus en compression et pour les propriétés de transfert. Il est donc possible que le produit issu de cette attaque participe aussi à la cohésion de la matrice cimentaire.

L'attaque couplée après 6 mois augmente aussi la résistance à la flexion, la valeur moyenne est $4,5 \text{ MPa} \pm 0,2 \text{ MPa}$, un peu moins que l'attaque sulfatique seule. Il semblerait que la précipitation du produit issu de l'attaque sulfatique la matrice cimentaire renforce la capacité du béton FCH/bas-pH à résister à la flexion, par une meilleure cohésion de la matrice cimentaire.

Pour conclure sur la résistance en flexion, les résultats indiquent une diminution de la résistance avec la durée de carbonatation et l'avancée du front de pénétration. L'attaque des carbonates induit une dissolution des hydrates qui n'est pas compensée par la précipitation de

calcite, bien que cette espèce se forme là où les hydrates sont lixiviés. La matrice cimentaire perd en terme de cohésion. Ces résultats sont en adéquations avec ceux obtenus pour le module d'Young.

Les échantillons S6 ont une résistance à la flexion supérieure aux échantillons à l'état sain. Cette augmentation de la résistance à la flexion malgré une dégradation induite par attaque chimique peut être due à la précipitation des produits issus de cette attaque qui participent à cette cohésion.

La résistance à la flexion pour les échantillons ayant subi l'attaque couplée augmente par rapport à l'échantillon sain, mais est plus faible que l'échantillon S6. Ces observations suggèrent que la précipitation des produits issus de l'attaque sulfatique participe à l'augmentation de la cohésion de la matrice cimentaire, mais que ce n'est pas le cas pour la calcite.

4. Énergie de fissuration

L'énergie de fissuration correspond à l'énergie nécessaire à la création d'une fissure pour une surface unitaire et sa propagation pour séparer en deux l'éprouvette dans le cas d'ouverture de fissure (figure II – 26, Chapitre II, § 8.3.). L'énergie de fissuration dépend des valeurs mais aussi de l'homogénéité des propriétés mécaniques au sein du matériau. En effet, les fissures choisissent le cheminement le plus simple pour se propager, celui qui demande le moins d'énergie. Dans un béton où les propriétés mécaniques sont homogènes dans l'ensemble de l'échantillon, les fissures n'ont besoin de changer d'orientation que seulement lorsque les fissures rencontrent les granulats. Dans le cas où le béton n'est pas homogène, c'est-à-dire lorsqu'il y a des changements de propriétés au sein de sa matrice cimentaire, les fissures changent de directions à chaque fois qu'elles rencontrent une zone avec une résistance plus élevée pour choisir une direction où la matrice cimentaire a une résistance plus faible. Ces changements de direction augmentent la surface à fissurer et par conséquent l'énergie de fissuration. L'énergie augmente donc avec les désordres présents dans les matériaux testés.

L'énergie de fissuration tend à varier avec la résistance en flexion, mais la dépendance de l'énergie de fissuration avec les désordres au sein des matériaux peut compenser la diminution de la résistance en flexion. Il existe très peu d'étude sur l'influence des attaques chimiques sur l'énergie de fissuration des bétons avec additions pouzzolaniques et hydrauliques, l'influence des désordres n'est pas précisément décrite et cette étude pourra contribuer à sa compréhension.

Le calcul de l'énergie de fissuration (G_f , J/m²) utilise les courbes force-déplacement obtenus lors des essais de flexion trois points. Les graphiques des figures V – 6, V – 7 et V – 8 montrent les courbes obtenues et à partir desquelles les énergies de fissuration sont calculées par l'intégrale des courbes, soit l'aire sous ces courbes (équation II – 42, Chapitre II, § 8.3.). Ce mode de calcul pose problème dans la comparaison des résultats si les courbes ne s'arrêtent pas pour le même déplacement. En effet, les calculs de l'énergie de fissuration pour des courbes de même forme mais s'arrêtant à différents moments tout en restant dans le plateau de fin d'essai quand les courbes tendent vers l'axe des abscisses, montrent des valeurs différentes. Deux solutions sont envisageables :

- interpoler les valeurs de la courbe jusqu'au moment fixé ;
- couper toutes les courbes au même endroit.

Pour ce travail de thèse, la seconde solution a été choisie : les courbes ont toutes été coupées et exploitées pour un déplacement de flèche de 0,2 mm. Tout comme les résistances à la flexion, les énergies de fissuration sont calculées à partir de la surface (saine + attaquée) de reprise d'effort non entaillée.

Le tableau V – 2 consigne les valeurs d'énergie de fissuration calculés pour les échantillon sain et attaqués :

Tableau V - 2 : Énergie de fissurations pour les échantillons sain et attaqués.

Échantillon	Sain	C6	C12	S6	CS6
G_f (J.m ⁻²)	46 ± 2	63 ± 3	45 ± 3	63 ± 5	58 ± 5

L'énergie de fissuration de l'échantillon sain est de 46 ± 2 J.m⁻², valeur relativement faible pour un béton ordinaire (70 J.m⁻²) (Kallel 2016).

L'échantillon C6 a une énergie de fissuration plus élevée qu'à l'état sain, 63 ± 3 J.m⁻². Cette augmentation de presque 20% par rapport à l'état sain est en opposition avec la diminution de la résistance à la flexion. Ce résultat suggère que les désordres au sein des échantillons FCH/bas-pH s'intensifient à la suite de la carbonatation. Ceci peut être imputé à la précipitation de calcite dont les propriétés mécaniques diffèrent de celles de la phase cimentaire principalement constituée de C-S-H amorphes. Pour une durée de 12 mois de carbonatation, l'énergie de fissuration retrouve une valeur similaire à celle de l'état sain, de 45 ± 3 J.m⁻². Cette diminution par rapport à l'état C6 suggère que le désordre de l'échantillon a diminué. On peut faire l'hypothèse que la calcite, étant produit en plus grande quantité durant ces 6 mois d'attaque supplémentaire permet de diminuer le désordre.

Les échantillons ayant subi l'attaque sulfatique présentent une énergie de fissuration de 63 ± 5 J.m⁻², du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon C6. Cette variation est en accord avec l'augmentation de la résistance à la flexion. Dans cet échantillon les désordres augmentent à la suite de la décalcification et lixiviation des hydrates, qui change la nature des C-S-H (présence de C-S-H décalcifiés en plus de C-S-H primaires et secondaires). D'après les études de la microstructure, des propriétés de transfert ainsi que de résistance à la compression, le produit issu de l'attaque sulfatique semble précipiter à la surface des échantillons (voir conclusion des essais de perméabilité et diffusion des chlorures), et ne participe pas à la modification de la matrice cimentaire.

Enfin, après 6 mois d'attaque couplée, l'énergie de fissuration (58 ± 5 J.m⁻²) est supérieure à celle de l'échantillon à l'état sain, mais inférieure aux échantillon C6 et S6. Ces résultats sont en accord avec ceux de la résistance à la flexion des échantillons soumis à la carbonatation, dont les valeurs augmentent à la suite de cette attaque. La résistance à la flexion de cet échantillon est pourtant plus élevée que celle de l'échantillon C6. Suggérant que la calcite, supposée responsable du désordre dans l'échantillon C6, est présente en moins grande quantité dans l'échantillon CS6. Ces observations suggèrent un désordre limité dans l'échantillon CS6 par rapport aux échantillons C6, la précipitation de calcite serait moins intense en présence de sulfates, créant moins de désordres.

Il est cependant possible d'envisager une petite dissipation d'énergie au niveau des appuis pour les échantillons dégradés, différente des échantillons saints. Pour les échantillons attaqués par les sulfates, les variations de l'énergie de fissuration sont telles que ces dissipations peuvent être considérées comme négligeable.

Pour conclure sur les résultats obtenus pour l'énergie de fissuration, la carbonatation semble induire des désordres dans la matrice cimentaire des échantillons de bétons FCH/bas-pH via la précipitation de calcite. En plus de ne pas participer à la cohésion de la matrice cimentaire, la calcite, qui n'a pas les mêmes propriétés mécaniques que les hydrates (C-S-H) crée des différences de résistance au sein de la matrice cimentaire ce qui engendre une surface à fissurer plus grande et une énergie de fissuration plus importante. Cependant, au fur et à mesure que la carbonatation a lieu, la quantité de calcite produit augmente, ce qui homogénéise la matrice et par conséquent fait décroître l'énergie de fissuration.

L'attaque sulfatique par la dissolution des hydrates a pour effet d'augmenter l'énergie de fissuration.

Enfin, l'échantillon CS6 montre une énergie de fissuration plus grande que celle de l'échantillon sain, mais plus faible que celles des échantillon soumis aux attaques simples pour la même durée. La précipitation de calcite serait moins intense en présence de sulfates.

Conclusions

- Effets de la carbonatation sur les propriétés mécaniques

Cette attaque induit une dissolution des hydrates et la précipitation de calcite dans tout le volume attaqué du matériau qui affecte sa cohésion. Grâce aux résultats obtenus, on peut observer une différence dans le temps. En effet, il y a une compétition entre deux réactions liées : la dissolution partielle des hydrates et la précipitation de la calcite. Au début de l'attaque (échéance de 6 mois), la précipitation prédomine, mais celle-ci n'affecte que peu la résistance à la compression qui augmente légèrement. Ce précipité ne semble pas être lié aux hydrates et n'apporte pas de cohésion, mais au contraire induit des désordres (l'énergie de fissuration augmente avec l'augmentation du désordre). Puis, la dissolution partielle des hydrates dans le volume attaqué devient prédominante (échéances de 12 mois). Les résistances à la flexion et à la compression diminuent. Avec la diminution de la quantité de calcite par rapport au volume d'hydrate dissous partiellement, le désordre diminue aussi, permettant ainsi la diminution de l'énergie de fissuration.

- Effets de l'attaque sulfatique sur les propriétés mécaniques

Contrairement à la carbonatation, cette attaque ne semble pas avoir de compétition entre la dissolution des hydrates et la précipitation du produit issu de cette attaque. La précipitation ne se produit pas au même endroit que la dissolution des hydrates. Du fait de l'absence de compétition entre les deux réactions, il n'y a pas de compensation à la dissolution des hydrates et donc une perte de cohésion ainsi qu'une augmentation du désordre au sein de la matrice cimentaire est présente. La perte de cohésion induit une diminution de la résistance à la compression. À l'inverse, l'augmentation du désordre induit une augmentation de la résistance à la flexion ainsi qu'à l'énergie de fissuration.

- Effets de l'attaque couplée sur les propriétés mécaniques

L'attaque couplée semble se passer en deux temps. Tout comme la carbonatation, il y a compétition entre la dissolution des hydrates et la précipitation de calcite. Dans un premier temps (échéance de 3 mois), la dissolution de hydrates n'est pas compensée par la précipitation de la calcite, ce qui induit une perte de cohésion au sein de la matrice cimentaire et la résistance à la compression diminue. Dans un deuxième temps, la précipitation de la calcite prend le dessus et reprend une partie des efforts en compression. Cependant, elle ne participe pas à la cohésion de la matrice cimentaire (segmentation des pores) et augmente la résistance à la compression. Le désordre créé par la dissolution des hydrates et la précipitation de la calcite augmente l'énergie de fissuration ainsi que la résistance à la flexion.

CHAPITRE VI : COMPORTEMENTS AUX INTERFACES

Comme détaillé dans l'introduction de ce manuscrit, les bétons FCH/bas-pH étudiés sont destinés à composer la barrière ouvragée du site de stockage en contact avec la formation géologique. Les effets des attaques sur les caractéristiques de ces bétons telles que la minéralogie, la nanoporosité et porosité capillaire, les propriétés de transfert et mécaniques (résistances à la compression et à la flexion, énergie de fissuration) sont analysés dans les chapitres précédents. Ces caractéristiques traditionnellement étudiées s'avèrent être volumiques. Dans le cas d'étude présent, la tenue est conditionnée par l'interface entre la formation géologique et le béton, donc décrite par des caractéristiques surfaciques. Cette interface, et donc ses caractéristiques, peut être modifiées par l'écoulement de la solution géologique riche en carbonates et sulfates et autres interactions induites par les argilites. Pour aborder ce problème de tenue de l'interface argilites/bétons FCH/bas-pH, le comportement mécanique d'interfaces de bétons FCH/bas-pH soumis aux différentes attaques (carbonatation, attaque sulfatique et couplée) est étudié. Ce comportement est décrit *via* deux paramètres : la rugosité des surfaces d'interface, et la résistance au cisaillement.

Dans le premier chapitre relatif à l'état de l'art, il a été souligné que très peu d'études portent sur l'effet de la carbonatation et de l'attaque sulfatique sur la rugosité et la résistance en cisaillement de matériaux cimentaires, quelle que soit leur composition, ce qui constitue l'originalité des travaux présentés ici.

Les résultats précédents établissent (cf. Chapitre III et IV) que la carbonatation induit une précipitation de calcite moins intense mais plus profonde dans les échantillons de béton FCH/bas-pH, contrairement aux bétons contenant de la portlandite très réactive en présence de carbonates et où la précipitation se produit de manière très importante à la surface en contact avec la solution d'attaque. Concernant l'attaque sulfatique, aucune formation d'ettringite n'est observée, mais un autre produit non cristallin semble précipiter dans le béton FCH/bas-pH. Zhang et al. (2019, 2020) observent une diminution de la résistance au cisaillement avec le temps d'immersion de béton dans des solutions sulfatées. Il est donc attendu que la rugosité des bétons FCH/bas-pH ne soit peu ou pas modifiée par la carbonatation, mais possiblement par l'attaque sulfatique et couplée.

D'après les résultats obtenus lors de la mesure de l'énergie de fissuration, les attaques simples (carbonatation et attaque sulfatique) semblent créer du désordre au sein de la matrice cimentaire et par conséquent, les fissures nécessitent plus d'énergie pour se propager. Il est supposé que l'énergie de rupture des aspérités des surfaces rugueuses aux interfaces augmente pour les matériaux soumis aux attaques simples, et par conséquent la résistance au cisaillement devrait être plus grande pour ces échantillons.

Dans la première partie de ce chapitre, la rugosité des interfaces des matériaux sain et attaqués est analysée au travers le paramètre Z2 qui la définit. Puis, les résultats des essais de cisaillement direct (courbes de cisaillement, de dilatance, ainsi que les résistances au cisaillement et contraintes résiduelles) sont présentés dans la deuxième partie.

Cette campagne expérimentale est réalisée au laboratoire de Mécanique des Roches et Auscultation de l'Université de Sherbrooke, Québec (Canada). Les matériaux d'étude diffèrent de ceux utilisés dans le reste de ces travaux de doctorat car ces essais nécessitent des éprouvettes matures. Afin d'assurer leur maturité, les éprouvettes testées ont été fabriquées lors de la thèse de Thierry Leung (2015) et conservées en chambre humide au LMDC à Toulouse depuis. Elles sont donc âgées de plusieurs années.

Ces éprouvettes prismatiques ($7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$) sont sciées en deux puis cassées (voir Chapitre II, § 9.1) en deux pour obtenir des surfaces rugueuses. Ensuite, elles sont soumises aux mêmes protocoles d'attaques chimiques (carbonatation, attaque sulfatique et attaque couplée) que les échantillons étudiés précédemment pendant 6 semaines. Durant les immersions, seules les surfaces rugueuses sont en contacts avec les solutions d'attaque. Avant et après l'essai de cisaillement direct, des scans sont effectués pour évaluer la rugosité. La figure VI – 1 représente schématiquement les étapes de cette campagne expérimentale.

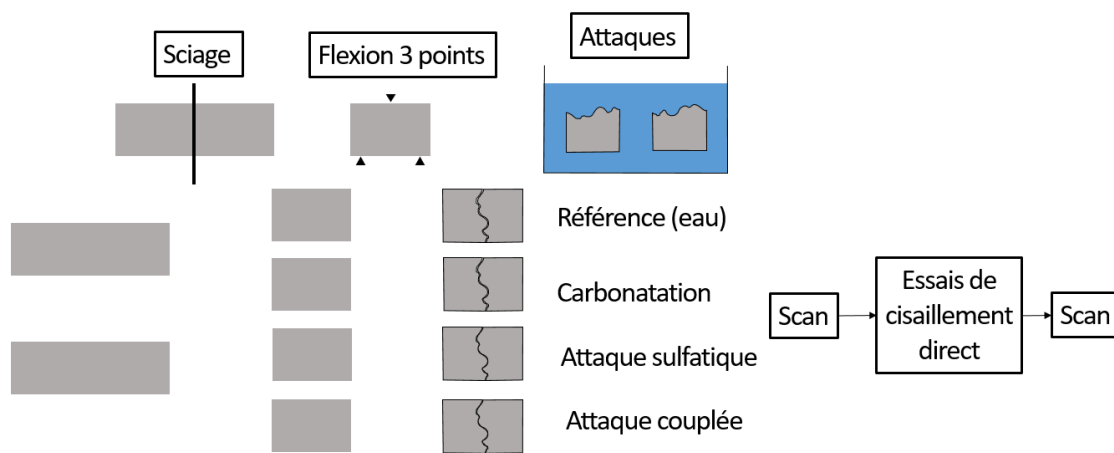


Figure VI - 1 : Déroulé de la campagne expérimentale du comportement aux interfaces.

1.Évolution de la rugosité

Un des paramètres décrivant le comportement d'une interface est la rugosité des surfaces qui la constituent. La rugosité décrit l'irrégularité d'une surface, une suite de vallées et d'aspérités. Il existe diverses méthodes pour la caractériser (cf. Chapitre I, § 6.1.), basée soit sur 1/ une approche descriptive, consistant à classer les surfaces selon leur profil rugueux en le comparant à des profils types, soit sur 2/ une approche par fractale qui décrit une surface rugueuse à partir d'une forme qui se répète à tous les niveaux de descriptions, ou encore 3/ une approche statistique, qui détermine des paramètres décrivant l'amplitude des hauteurs des aspérités ou la profondeur des vallées, la largeur moyenne des aspérités ou leur pente etc. Dans ce travail de thèse l'approche statistique est préférée et le paramètre Z2 est utilisé pour décrire la rugosité.

Le paramètre Z2 est fonction de la hauteur des aspérités à partir d'un plan moyen. Pour rappel, le calcul de Z2 se fait selon l'équation VI - 1 :

$$Z2 = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_{i-1} - Z_i}{\Delta x} \right)^2} \quad \text{Eq. VI - 1}$$

Avec :

Z_{i-1} : la coordonnée selon l'axe z du point $i - 1$;

Z_i : la coordonnée selon l'axe z du point i ;

N : le nombre de point total ;

Δx : la distance entre le point $i - 1$ et i selon l'axe x.

Une diminution de la hauteur des aspérités induit une diminution de Z2, et inversement, une augmentation de la hauteur des aspérités induit une augmentation de Z2. Les aspérités peuvent être réduites lors de la précipitation de produits issus des attaques dans les vallées, ou par leur rognage chimique (lixiviation, dissolution) ou mécaniques (érosion par cisaillement). Les débris des aspérités cassées lors des essais de cisaillement direct, puis broyées par la contrainte normale appliquée sur les deux épontes forment le gauge, broyat qui peut se déposer et combler les vallées de la surface rugueuse.

La calcite ne semble pas être spécifiquement produite en surface pour les bétons FCH/bas-pH d'après les résultats de porosité capillaire, de perméabilité au gaz et de diffusion des chlorures ; Z2 ne devrait donc pas évoluer significativement du fait de la carbonatation. Ces mêmes résultats pour les bétons soumis à l'attaque sulfatique suggèrent que le(s) produit(s) issu(s) de cette attaque tend à précipiter en surface. Il est possible que leur rugosité soit modifiée à la suite de cette attaque.

La figure VI - 2 représente schématiquement une éprouvette d'essai de cisaillement direct avec ses différentes parties : les épontes inférieure et supérieure, ainsi que les surfaces rugueuses de chaque éponte constituant l'interface, afin de préciser le vocabulaire employé tout au long de ce chapitre.

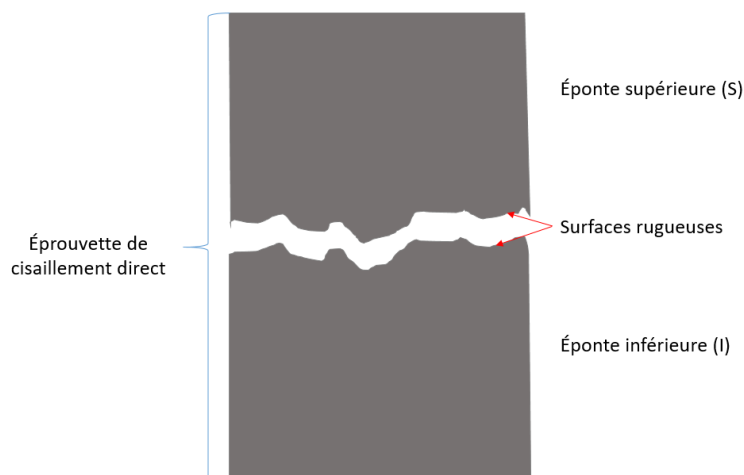


Figure VI - 2 : Représentation schématique d'une éprouvette d'essai de cisaillement direct.

Le premier paragraphe de cette partie analyse l'effet des attaques sur la rugosité des bétons FCH/bas-pH, et le second l'effet du cisaillement direct sur la rugosité.

1.1. Effets des attaques chimiques sur les surfaces rugueuses

Les attaques ont été réalisées à Anglet. Le profilomètre laser n'étant disponible que dans le laboratoire de Mécanique des Roches et Auscultation de l'Université de Sherbrooke, les surfaces rugueuses n'ont pas pu être numérisées avant attaque.

L'analyse de l'impact des attaques chimiques (carbonatation C, attaque sulfatique S et attaque couplée CS) sur la rugosité est analysée en cinq temps : 1/ la perte de matière à la suite de flexion trois points étant négligeable (cf. Chapitre II § 9.1 et figure VI - 1), l'emboîtement des deux épontes de chaque échantillon est supposé parfait. 2/ les épontes sont immergées. 3/ les profils rugueux sont obtenus par scan dans les deux directions de l'espace (x et y). 4/ modélisation des surfaces rugueuses des épontes inférieures et supérieures par un modèle réalisé sur Cast3M qui permet de prendre les coordonnées de ces profils et de les tracer dans les trois directions de l'espace en supprimant les doublons. 5/ Analyse de l'emboîtement des surfaces rugueuses par mesure de la différence des coordonnées selon l'axe z des deux surfaces. D'en déterminer une différence moyenne et ainsi d'analyser l'emboîtement des deux surfaces rugueuses. La figure VII - 3 représente schématiquement ce principe.

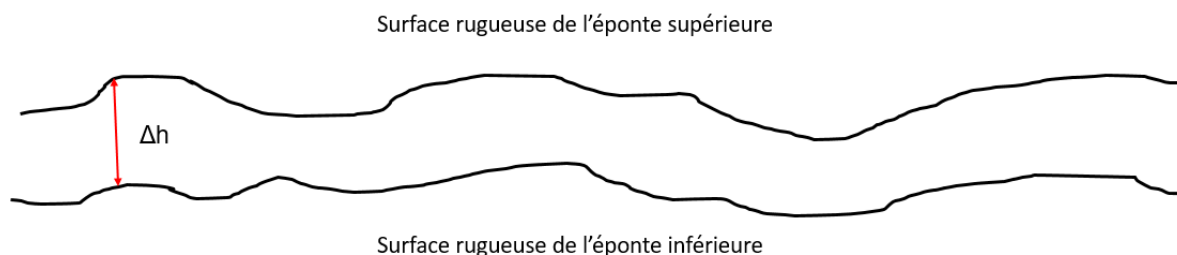


Figure VI - 3 : Représentation schématique du calcul des différences de hauteur entre les surfaces rugueuses des deux épontes d'un échantillon.

Le tableau VI – 1 présente les moyennes des différences d’emboîtement obtenues (h en 10^{-4} mm) pour chaque échantillons sain et attaqués.

Tableau VI - 1 : Analyse de l’emboîtement des épontes des échantillons sain et attaqués : moyenne des différences de hauteur entre les épontes de chaque échantillon.

Échantillons	Sain	C	S	CS
Différence d’emboîtement ($\times 10^{-4}$ mm)	$2,9 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$

L’emboîtement est réalisable jusqu’à la centième de micromètre. Les différences d’emboîtement sont semblables, les attaques ne semblent donc pas avoir d’impact sur le profil rugueux des surfaces des épontes.

Ces résultats confirment que la précipitation de calcite se fait en profondeur dans l’échantillon de béton FCH/bas-pH et non massivement en surface comme pour les bétons contenant de la portlandite. De plus, il semblerait que le produit issu de l’attaque sulfatique ne modifie par la surface rugueuse des échantillons de béton FCH/bas-pH pendant les 6 semaines d’attaque, et ne semble donc pas précipiter en surface pour dans les conditions d’attaque de cette campagne expérimentale.

1.2. Modifications de la rugosité par les essais de cisaillement direct

Les épontes des échantillons sain et attaqués sont scannées par profilométrie laser avant et après les essais de cisaillement direct (figure VI – 1). La rugosité est caractérisée ici par Z2. Le premier sous-paragraphe concerne l’analyse de l’amplitude de la rugosité, le second paragraphe de Z2.

Pour rappel, les essais de cisaillement sont réalisés avec l’application de différentes contraintes normales et d’un déplacement imposé sur l’éponte supérieure. Cette éponte est donc la seule éponte mobile. Ces essais sont décrits plus en détails dans le paragraphe 9.3. du Chapitre II et les résultats obtenus dans la partie 2. de ce chapitre.

1.1.1. Amplitude de rugosité

L’amplitude de rugosité traduit la différence de hauteur entre le point le plus bas et le point le plus haut de la surface rugueuse. Les variations d’amplitudes peuvent être induites par la rupture des aspérités lors des essais de cisaillement et/ou par des précipités ou le gauge.

Les 4 figures VI – 4 à VI – 7 représentent la modélisation des surfaces rugueuses des épontes inférieures (I) et supérieures (S) avant (1) et après (2) cisaillement direct de l’échantillon sain et des échantillons ayant subis les trois attaques.

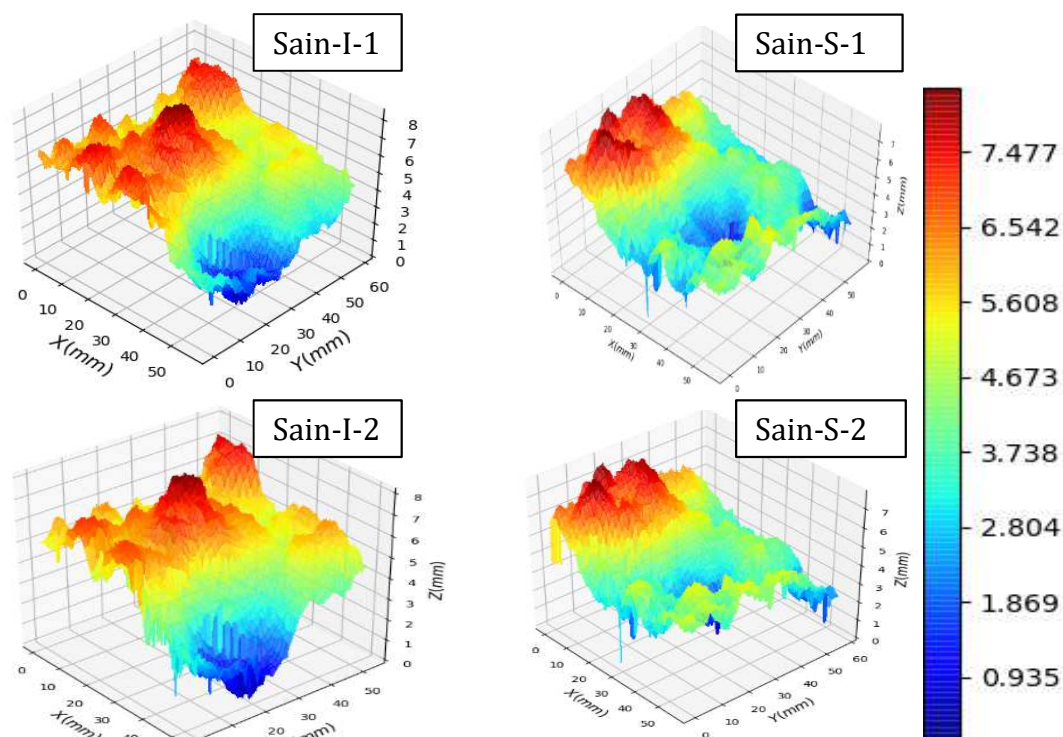


Figure VI - 4 : Modélisation de la surface rugueuse des épontes inférieure I et supérieure S de l'échantillon sain avant (1, en haut) et après (2, en bas) cisaillement.

D'après la figure VI – 4, pour l'échantillon sain avant cisaillement, l'amplitude de rugosité de l'éponte inférieure est de 8,412 mm. Après cisaillement, elle s'abaisse à la valeur de 8,055 mm. Cette diminution d'environ 4,2% correspond comme le révèle la modélisation, à la rupture des plus grandes aspérités lors des essais de cisaillement direct. Pour l'éponte supérieure, l'amplitude de rugosité passe de 7,795 mm avant cisaillement à 7,785 mm après cisaillement. Cette très faible diminution, environ 0,1%, ne traduit pas de changement significatif. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'éponte supérieure est mobile dans la configuration de cet essai de cisaillement direct (cf. figure II – 27, Chapitre II, § 9.3.) et sollicite l'éponte inférieure.

La figure VI – 5 représente les modélisations de la surface rugueuse des épontes inférieure et supérieure de l'échantillon soumis à la carbonatation, avant et après cisaillement. Avant cisaillement, l'amplitude de rugosité pour l'éponte inférieure est de 7,522 mm et après cisaillement de 11,72 mm, soit, une augmentation significative de 55,8% pour cette éponte. L'augmentation de cette amplitude de rugosité est liée à l'approfondissement de vallées de la rugosité, consécutif à la rupture de morceaux de surface dans les vallées. Pour l'éponte supérieure, l'amplitude passe de 11,72 mm avant cisaillement à 10,51 mm après cisaillement, soit une diminution de 10,3%. La variation d'amplitude est moins marquée tout comme pour l'échantillon sain pour cette éponte (supérieure) du fait de la configuration du dispositif (déplacement imposée de l'éponte supérieure), mais elle reste significative. Cette diminution traduit l'arrachement de quelques aspérités les plus importantes de l'éponte supérieure.

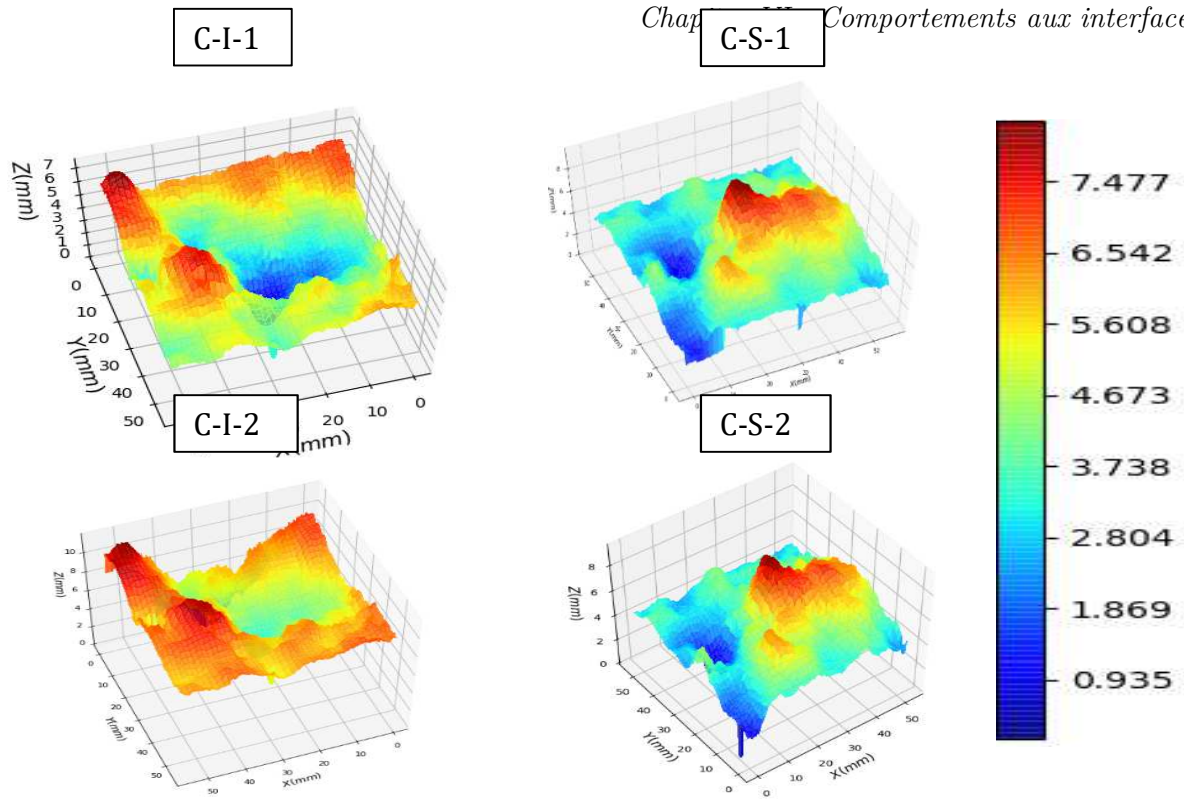


Figure VI - 5 : Modélisation de la surface rugueuse des épontes inférieure I et supérieure S de l'échantillon soumis à la carbonatation avant (1, en haut) et après (2, en bas) cisaillement direct.

Les résultats des essais de cisaillement permettront de confirmer l'hypothèse de creusement de l'éponte inférieure par l'éponte supérieure. Dans ce cas, des évolutions marquées pour Z2 sont attendues, évolutions plus marquées pour l'éponte inférieure.

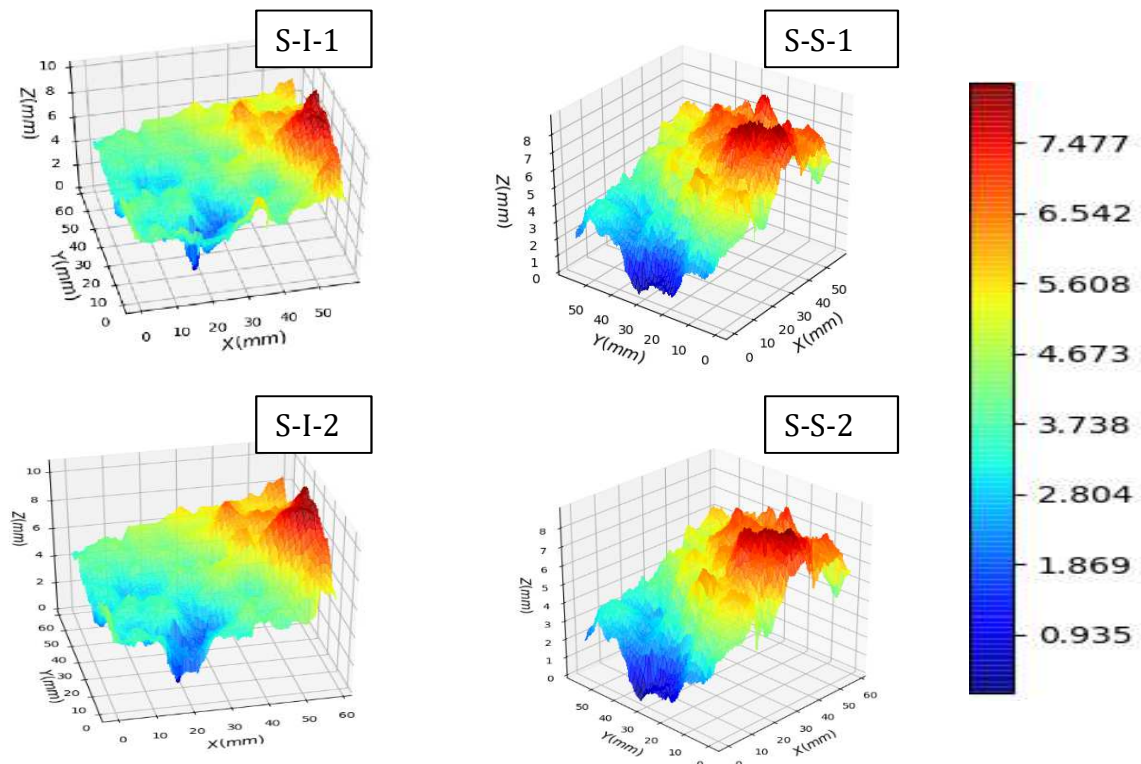


Figure VI - 6 : Modélisation de la surface rugueuse des épontes inférieure I et supérieure S de l'échantillon soumis à l'attaque sulfatique avant (1, en haut) et après (2, en bas) cisaillement direct.

La figure VI – 6 représente les modélisations de la surface rugueuse des épontes inférieure et supérieure de l'échantillon soumis à l'attaque sulfatique avant et après cisaillement. Avant cisaillement, l'amplitude de rugosité de l'éponte inférieure est de 10,24 mm et après cisaillement de 11,80 mm, soit, une augmentation de 15,2% consécutive à la rupture de morceaux de surface dans les vallées. Pour l'éponte supérieure, l'amplitude n'évolue pas vraiment si on considère les erreurs relatives puisqu'elle passe de 8,881 mm à 8,875 mm. Ce comportement s'apparente à celui du matériau sain. Ces résultats suggèrent que le paramètre Z2 de l'éponte inférieure peuvent évoluer à la suite du cisaillement contrairement aux paramètres de l'éponte supérieure. Ces résultats tendent à confirmer l'hypothèse du creusement, marquage, de l'éponte inférieure.

Pour finir, la figure VI – 7 représente les modélisations de la surface rugueuse des épontes inférieures et supérieures de l'échantillon soumis à l'attaque couplée, avant et après cisaillement direct. Avant cisaillement, l'amplitude de rugosité de l'éponte inférieure est de 8,173 mm. Après cisaillement, l'amplitude de rugosité est de 9,020 mm, soit, une augmentation de 10,4% suite au creusement de cette éponte par l'éponte supérieure. Cette augmentation est moins importante que pour les matériaux soumis à la carbonatation ou à l'attaque sulfatique, mais reste significative. Pour l'éponte supérieure, l'amplitude ne varie pratiquement pas (de 7,107 mm avant cisaillement à 7,098 mm après cisaillement, soit une diminution de 0,1%), tout comme les échantillons sains ou soumis à l'attaque sulfatique.

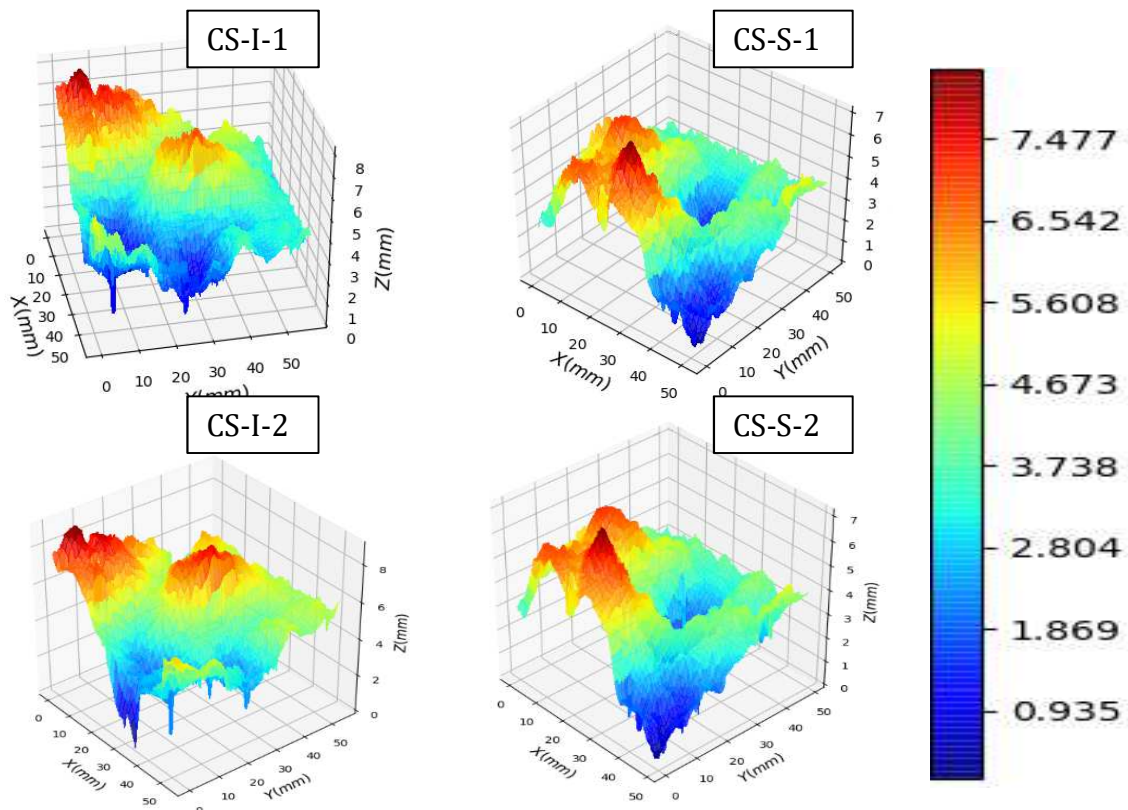


Figure VI - 7 : Modélisation de la surface rugueuse des épontes inférieure I et supérieure S de l'échantillon soumis à l'attaque couplée avant (1, en haut) et après (2, en bas) cisaillement direct.

Le tableau VI – 2 récapitule les variations des amplitudes de rugosité pour chaque épontes inférieures et supérieures des échantillons sain et attaqués.

Tableau VI - 2 : Variations d'amplitude de rugosité pour chaque éponte des échantillons sain et attaqués.

Éponte	Sain	C	S	CS
Inférieure	- 4,2%	+ 55,8%	+ 15,2%	+ 10,4%
Supérieure	- 0,1%	- 10,3%	- 0,1%	- 0,1%

Pour conclure sur les variations d'amplitude de rugosité induites par les essais de cisaillement, seule une diminution est observée pour l'échantillon sain, laissant supposer une rupture des aspérités pour ce matériau lors des essais de cisaillement. Pour les échantillons soumis aux attaques (simples et couplée), l'augmentation de l'amplitude de rugosité des épontes inférieures traduit une rupture de surface au niveau des vallées. Les variations plus importantes pour les échantillons ayant subi la carbonatation peuvent provenir de la précipitation de calcite qui renforcerait la dureté de la surface, amplifiant l'effet du cisaillement sur la rugosité.

Pour les épontes supérieures, seul l'échantillon soumis à la carbonatation voit son amplitude de rugosité diminuer laissant supposer une rupture des aspérités de cette éponte, non contrebalancé par le creusement de l'éponte inférieure. Cette observation confirme que l'éponte supérieure, qui bouge durant les essais de cisaillement, peut modifier l'éponte inférieure bien que son amplitude de rugosité reste similaire.

Le paragraphe suivant concerne les évolutions du paramètre de rugosité Z_2 pour les échantillons sain et attaqués, qui devraient préciser les observations de modifications de la rugosité par le cisaillement.

1.1.2. Paramètre de rugosité

Pour décrire la rugosité d'une surface, le paramètre Z_2 proposé par Gentie (*Gentier 1986*) est utilisé (voir Chapitre I, § 6.1). Il est calculé d'après les profil acquis lors des numérisations de surfaces rugueuses. Z_2 traduit la pente des aspérités et dépend de la hauteur des aspérités. Pour rappel, lors d'un essai de cisaillement direct, l'éponte supérieure bouge alors que l'éponte inférieure reste fixe tout le long de l'essai.

La figure VI – 8 présente schématiquement les directions des profils rugueux selon les axe x et y , x étant la direction de déplacement de l'éponte supérieure lors de l'essai de cisaillement direct.

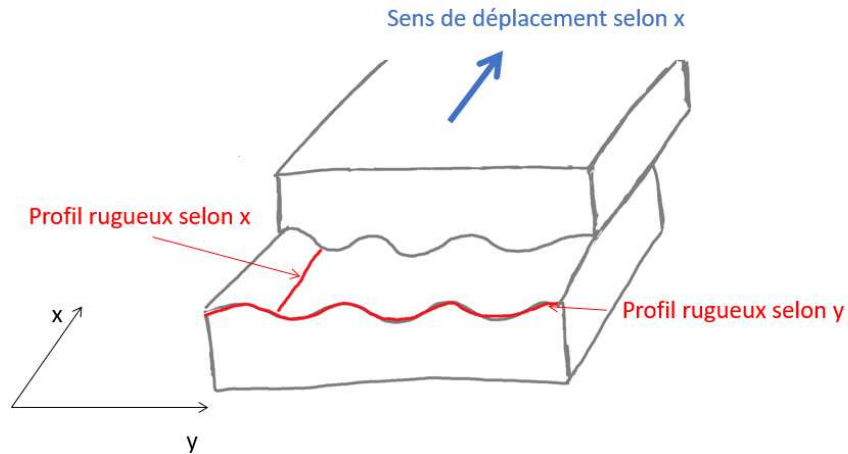


Figure VI - 8 : Représentation schématique des profils rugueux selon les directions x et y, pour un déplacement selon x de l'éponte supérieure lors de l'essai de cisaillement direct.

Les calculs du paramètre de rugosité et la numérisation de la surface s'effectuent selon les deux directions x et y des échantillons.

Les deux tableaux VI - 3 et VI - 4 regroupent les variations $\Delta Z2$ induites par les essais de cisaillement direct pour les épontes inférieures et supérieures.

Tableau VI - 3 : Évolution du paramètre de rugosité $Z2$ induites par le cisaillement direct des épontes inférieures saines et attaquées.

Échantillon	Sain		C		S		CS	
	x	y	x	y	x	y	x	y
$\Delta Z2$ (%)	6,8	4,2	15,0	37,8	- 11,8	- 16,0	0,2	- 1,4

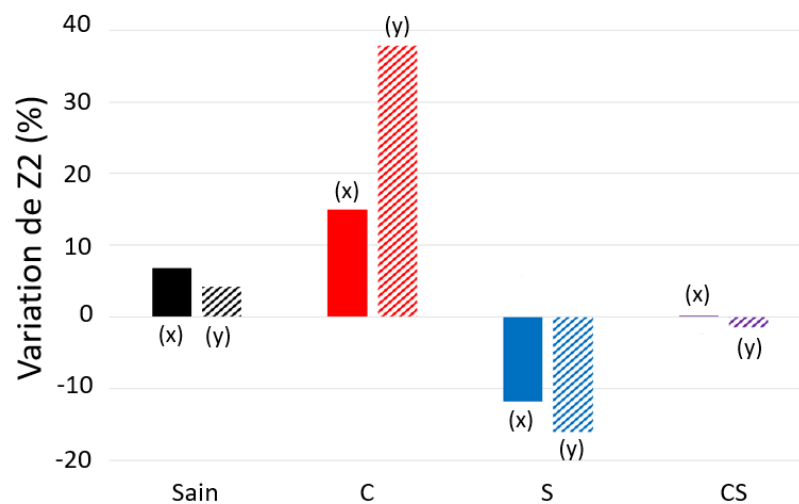


Figure VI - 9 : Évolutions de $Z2$ des épontes inférieures saines et attaquées selon les directions x et y.

La figure VI - 9 présente graphiquement les évolutions de $Z2$ des épontes inférieures des échantillons sains et attaqués.

Les variations pour l'échantillon sain dans les deux directions x et y sont inférieures à 10%. Elles sont donc peu marquées. $Z2$ augmente, signifiant que la pente des aspérités ainsi que

la rugosité globale augmentent lors des essais de cisaillement. Ce résultat est compatible avec l'hypothèse de rupture de quelques aspérités prépondérantes.

Pour l'éponte inférieure de l'échantillon soumis à la carbonatation, le paramètre augmente significativement dans les deux directions d'études, x et y, et de manière plus importante selon la direction y perpendiculaire à la direction de déplacement de l'éponte supérieure. Ces observations apparaissent en accord avec les résultats d'amplitude de rugosité discutés précédemment, où l'échantillon soumis à la carbonatation laisse penser à la rupture d'aspérités plus imposante que les autres échantillons (voir figure VI – 7).

L'échantillon soumis à l'attaque sulfatique est le seul dont Z2 de l'éponte inférieure diminue dans les deux directions avec l'essai de cisaillement (diminution de 10%). Ces résultats traduisent un arrachement de matériaux dans les vallées des surfaces.

Enfin, Z2 de l'éponte inférieure de l'échantillon soumis à l'attaque couplée ne varie pas, ou peu, dans les deux directions. Il s'agit aussi du matériau pour qui la variation d'amplitude de rugosité s'avère être la plus faible.

Le tableau VI – 4 regroupe les variations du paramètre Z2 induites par les essais de cisaillement pour les épontes supérieures de chaque échantillon :

Tableau VI - 4 : Évolution du paramètre de rugosité Z2 induites par le cisaillement direct des épontes supérieures saines et attaquées.

Échantillon	Sain		C		S		CS	
Direction	x	y	x	y	x	y	x	y
$\Delta Z2$ (%)	- 1,8	- 0,9	- 4,2	10,1	0,5	- 0,5	0,8	- 3,4

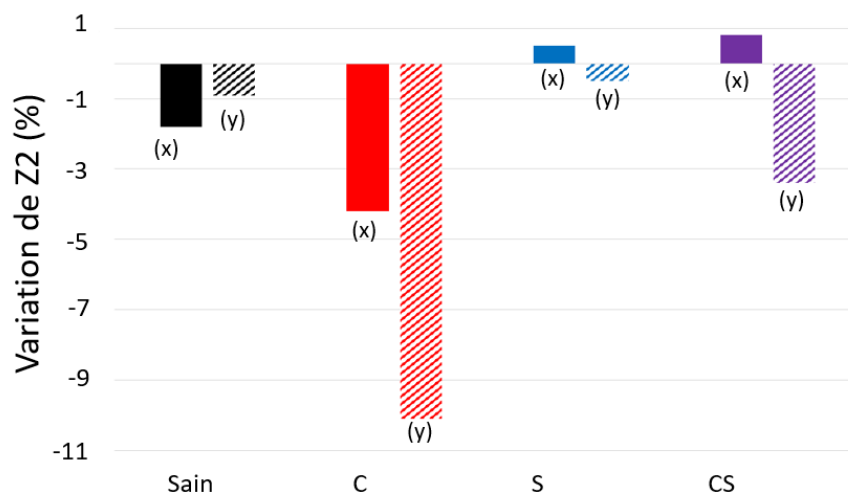


Figure VI - 10 : Évolutions de Z2 rugosité des épontes supérieures saine et attaquées selon les directions et y.

La figure VI – 11 présente graphiquement les évolutions des paramètres de rugosité des épontes supérieures des échantillons sain et attaqués.

Z2 de l'éponte supérieure de l'échantillon sain varie peu, les diminutions sont inférieures à 2%. Les variations, bien que faibles, sont opposées aux variations de l'éponte inférieure (on observe ici des diminutions, alors que des augmentations ont été observées pour l'éponte

inférieure). Ces observations confirment les résultats obtenus pour l'amplitude de la rugosité montrant des variations faibles pour l'éponte supérieure, dont la rugosité s'avère peu endommagée lors du cisaillement direct.

Pour l'échantillon soumis à la carbonatation, les diminutions sont plus élevées que pour l'échantillon sain, mais reste inférieures à 5% pour la direction x. Pour la direction y, les diminutions sont plus importantes et atteignent 10%. Ces variations sont opposées à celle observées pour l'éponte inférieure du même échantillon. Ces variations plus faibles peuvent être dus au fait que l'éponte supérieure impose le déplacement et donc les variations sur l'éponte inférieure.

Les variations de l'échantillon soumis à l'attaque sulfatique sont faibles et du même ordre de grandeur que celles de l'échantillon sain, inférieures à 4%. Pour la directions x, le paramètre Z2 augmente, alors qu'il diminue faiblement (diminution inférieure à 1,5%) pour la direction y. Ces variations sont plus faibles que pour l'éponte inférieure. Pour la direction x, les variations sont opposées à celles de l'éponte inférieure, tendant vers une amplification de la rugosité, peut être liée à l'arrachement de matériau lors du cisaillement selon la direction de déplacement.

Enfin, les variations de l'échantillon soumis à l'attaque couplée sont peu intenses dans la direction y (inférieures à 4%) et presque nulles selon la direction x. Tout comme dans le cas de l'attaque sulfatique, les paramètres augmentent dans la direction x et diminuent dans la direction y. Les variations sont plus importantes dans la direction y que dans la direction x. Ces résultats tendent vers ceux des variations de l'amplitude de la rugosité qui sont plus faibles pour l'éponte supérieure que pour l'éponte inférieure. Les effets de l'attaque sulfatique prennent le dessus sur ceux de la carbonatation en ce qui concerne la modification de la rugosité.

Pour conclure sur les variations de Z2, les variations opposées entre les épontes inférieure et supérieure pour une même attaque (i.e. lorsqu'il y a une augmentation pour les paramètres pour l'éponte inférieure, il y a une diminution pour l'éponte supérieure correspondante), sont en accord avec l'hypothèse de l'éponte supérieure (mobile) qui modifie la rugosité de l'éponte inférieure (immobile). Ceci est le cas pour les échantillons sains et soumis à la carbonatation.

Dans les cas des échantillons soumis à l'attaque sulfatique et l'attaque couplée, les variations sont les mêmes pour les deux épontes dans la direction y. Ainsi, on suppose que ces aspérités ont creusé la surface avant de se rompre, ce qui augmente les valeurs de Z2 et l'amplitude de la rugosité.

Pour conclure sur l'influence des essais de cisaillement sur la rugosité, différentes modifications sont observées selon la nature de la surface (saine, carbonatée ou attaquée par les sulfates) :

- pour les surfaces saines, l'amplitude de la rugosité tend à diminuer alors que Z2 tend à augmenter pour l'éponte inférieure, suggérant que les aspérités prépondérantes sont rompues ;
- pour les surfaces carbonatées, l'éponte inférieure possède une amplitude de rugosité et un Z2 qui augmentent alors que l'éponte supérieur présente un comportement inverse (diminution de l'amplitude et des paramètres de rugosité), suggérant que l'éponte

- supérieure mobile, rendue plus solide par précipitation de calcite, impose des modifications sur l'éponte inférieure (fixe) ;
- pour les surfaces soumises aux sulfates, l'augmentation plus faible (que la carbonatation) de l'amplitude de la rugosité et la diminution de Z2 pour l'éponte inférieure tendent à suggérer une agglomération de résidus de l'arrachement du précipité de surface aux niveaux des pics et sur les pentes des aspérités ;
 - pour les surfaces attaquées par les carbonates et sulfates, l'augmentation (plus faible que l'attaque sulfatique) de l'amplitude de la rugosité et l'évolution inférieure à 4% de Z2 suggèrent que le cisaillement n'a que peu d'effet sur la rugosité de cette surface attaquée. L'augmentation de l'amplitude de la rugosité peut être attribuée à la précipitation de calcite rendant la surface plus dure et donc un arrachement de morceaux de matière plus important, mais pas aussi marquée que pour les échantillons uniquement soumis à la carbonatation car la précipitation de calcite est moins importante que dans le cas de la carbonatation simple. Ces échantillons se comportent pratiquement comme les échantillons sains.

2. Effets des attaques sur la résistance au cisaillement direct

La résistance au cisaillement des matériaux sain et attaqués est mesurée par des essais de cisaillement direct, décrits au paragraphe 9.3 du Chapitre II de ce manuscrit. Les éprouvettes des essais de cisaillement direct sont constituées de deux épontes. Pour appliquer un cisaillement au niveau de l'interface des deux épontes, un déplacement est imposé à l'éponte supérieure. Afin de maintenir les deux épontes en contact, une contrainte normale est appliquée aux deux épontes (cf. figure II – 36 et II – 38).

Les données enregistrées sont exploitées sous forme de deux courbes. La première est la courbe de cisaillement qui représente la contrainte de cisaillement (τ , MPa) en fonction du déplacement tangentiel (déplacement dans le sens du cisaillement, ΔU , mm). La seconde, la courbe de dilatace, s'obtient en traçant le déplacement normal (ΔV , mm, déplacement perpendiculaire au sens du cisaillement et dans le même sens que la contrainte normale appliquée – σ , MPa) en fonction du déplacement tangentiel. Ces courbes peuvent être partagées en cinq phases (pour plus de détails se reporter au paragraphe 9.3. du Chapitre II) :

- le palier en début de courbes correspond à la remise en place des deux épontes ;
- la pente de la courbe de cisaillement avant le pic correspond à la contrainte de cisaillement K_s . Physiquement, cela correspond au reboîtement des aspérités des deux épontes : les épontes étant placées l'une contre l'autre manuellement, il est difficile d'assurer l'emboîtement parfait. Au début des essais, les mouvements et les contraintes appliquées sur les épontes permettent de parfaire l'emboîtement. Sur la courbe de dilatace, l'emboîtement se traduit par une décroissance de la courbe qui peut devenir négative ;
- une fois l'emboîtement atteint, les deux courbes deviennent croissantes, les contraintes augmentent pour de très faibles déplacements : les aspérités en contact par cisaillement résistent ;

- le pic sur la courbe de cisaillement coïncide au moment où les aspérités qui subissent le plus de contraintes se rompent. La contrainte de cisaillement mesurée à cet instant est utilisée pour calculer la résistance au cisaillement direct ;
- la multiplication de ruptures des aspérités diminuant la surface de reprise d'effort se traduit par une chute post pic dans la courbe de cisaillement. À ce moment, les résidus des aspérités cassées sont broyés par le mouvement de cisaillement et la contrainte normale appliquée (formation du gauge) ;
- le plateau qui suit la chute post-pic représente la contrainte résiduelle (contrainte présente au sein du matériau testé alors qu'aucune contrainte extérieure n'est appliquée sur celui-ci), induite par la plastification des aspérités. Plus la contrainte résiduelle est grande, plus les aspérités plastifient.

La résistance au cisaillement est donc déterminée par la force nécessaire pour casser les premières aspérités. Puisque les aspérités se cassent par fissuration, l'évolution de la résistance au cisaillement devrait donc suivre les résultats de l'énergie de fissuration (cf. Chapitre V, § 4.). Pour rappel, les résultats montrent que les deux attaques simples (carbonatation et attaque sulfatique) augmentent l'énergie de fissuration par rapport à l'état sain. L'attaque couplée augmente aussi l'énergie de fissuration, mais pas aussi intensément que les attaques simples. Les résistances de cisaillement devraient donc être augmentées pour les attaques, et plus intensément pour les attaques simples que l'attaque couplée.

Enfin, les résistances au cisaillement dépendent de la contrainte normale appliquée (cf. Chapitre I, § 6.2.). Dans ce travail de thèse, les essais de cisaillement direct sont réalisés pour trois contraintes normales (0,5, 1 et 2 MPa), de la plus faible à la plus importante. La résistance au cisaillement est déterminée lorsque que les premières aspérités se cassent, de ce fait, elle ne peut être calculée que pour le premier essai de cisaillement direct mené sous une contrainte normale de 0,5 MPa.

La figure VI – 12 présente les courbes obtenues pour les échantillons sains ou attaqués : pour chaque contrainte normale appliquée (0,5, 1 et 2 MPa), la courbe de cisaillement (à gauche, contrainte de cisaillement en fonction du déplacement tangentiel) et celle de dilatace (à droite, déplacement normal en fonction du déplacement tangentiel).

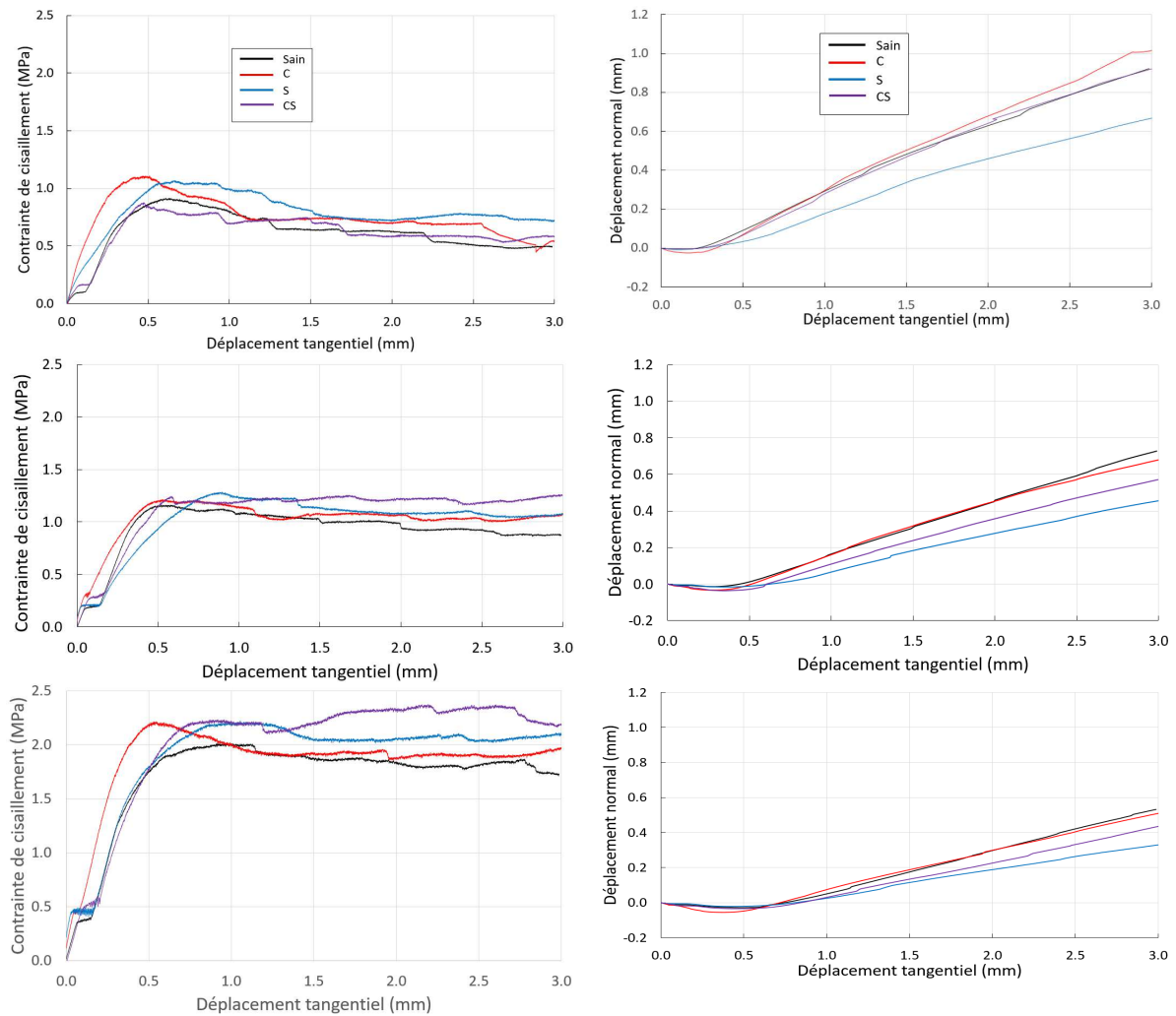


Figure VI - 11 : Courbes de cisaillement (à gauche) et de dilatance (à droite) pour trois contraintes normales : 0,5 MPa (en haut), 1 MPa (au milieu), 2 MPa (en bas).

Les courbes noires sont pour l'échantillon à l'état sain, les rouges pour l'échantillon soumis à la carbonatation, les bleues celui soumis à l'attaque sulfatique et les violettes celui soumis à l'attaque couplée.

- Contrainte normale de 0,5 MPa

Le pic des courbes de cisaillement correspond donc à la contrainte utile au calcul de la résistance au cisaillement des matériaux. K_s diminue pour les échantillons soumis aux attaques, il y a donc une diminution de la cohésion de la matrice cimentaire. Ces résultats sont cohérents avec les observations formulées lors des essais de mesure des énergies de fissuration : il faut plus d'énergie pour propager les fissures jusqu'à rupture des aspérités pour les attaques simples que pour l'état sain et l'attaque couplée. Le pic pour le matériau sain est atteint pour une contrainte de 0,9 MPa Cette valeur est plus élevée pour l'échantillon carbonaté (1,1 MPa) et celui attaqué par les sulfates (1,05 MPa). Les produits de précipitation (calcite et précipité induit par réaction en présence de sulfates) participent donc à la résistance au cisaillement. Le pic est plus faible pour l'attaque couplée (0,85 MPa) : la compétition des deux attaques simples semble diminuer la résistance au cisaillement. On peut remarquer que les pics sont atteints plus rapidement pour les échantillons carbonaté et soumis à l'attaque couplée par rapport à l'échantillon sain, alors que le pic est atteint plus tard pour l'échantillon sulfaté (toujours en comparaison avec

l'échantillon sain). Ces résultats traduisent une capacité plus faible à se déformer pour les échantillons C et CS ainsi qu'une capacité plus élevée pour l'échantillon S comparé à l'échantillon sain, soit les échantillons C et CS sont devenues plus fragiles que l'échantillon sain et l'échantillon S, plus ductile.

Après ces pics, l'évolution des courbes représente la contrainte résiduelle post-pic. Celle-ci chute rapidement pour le matériau soumis à la carbonatation : une fois les aspérités résistant au cisaillement rompues, les deux épontes tendent à glisser l'une sur l'autre par cisaillement plus vite que pour les autres matériaux, la plasticité des aspérités tend à diminuer rapidement, les aspérités qui restent cassent donc plus vite que pour les autres échantillons. L'échantillon attaqué par les sulfates présentent une contrainte résiduelle plus importante que l'échantillon sain, traduisant une quantité plus importante de contrainte emmagasinée. Le comportement de l'échantillon sain est proche de celui soumis à l'attaque couplée. Cette attaque ne semble pas modifier profondément le comportement.

La partie négative des courbes de dilatance correspond à la contractance (phase de remboitement des aspérités avant leur rupture). L'échantillon sain présente une faible contractance, son remboitement est aisé : il n'est pas nécessaire d'appliquer beaucoup d'efforts pour parfaire l'emboîtement des deux épontes. Au contraire, les épontes carbonatées montrent une phase de contractance marquée : ceci peut être attribué au fait que la précipitation de calcite et la modification de la rugosité de surface (modification des paramètres Z2 et JRC) rendent l'emboîtement plus difficile : il faut forcer sur une surface rigide pour parfaire l'emboîtement. Le comportement du matériau soumis à l'attaque couplée est proche de celui de référence, cette attaque ne modifie pas assez la forme des aspérités pour empêcher l'emboîtement. Pour finir, l'attaque sulfatique semble présenter l'emboîtement le plus aisé, correspondant à un nombre plus faible d'aspérité s'opposant au déplacement.

- Contrainte normale de 1 MPa

Les pentes en début de courbes de cisaillement sont toujours plus importantes pour les échantillons sains que pour les échantillons attaqués.

Les pics des courbes de cisaillement correspondent à la force nécessaire pour briser les aspérités, une fois le premier essai de cisaillement réalisé pour une contrainte normale de 0,5 MPa, ces aspérités ont déjà été cassées, c'est pourquoi ces pics disparaissent des courbes de cisaillement pour les essais avec les contraintes normales de 1 et 2 MPa. Il ne reste donc plus que les plateaux post pics, soient les contraintes résiduelles.

L'échantillon soumis à l'attaque couplée possède la contrainte résiduelle la plus importante, puis les échantillons soumis à la carbonatation et l'attaque sulfatique ont des comportements similaires. Enfin l'échantillon sain présente la contrainte résiduelle la plus faible. L'échantillon soumis à l'attaque sulfatique emmagasine plus de contrainte que les autres échantillons.

Les contractances des échantillons sain et soumis à l'attaque sulfatique sont identiques, mais plus faible que les échantillons soumis à la carbonatation et l'attaque couplée, elles aussi identiques. Il faut donc plus d'efforts pour emboîter les échantillons qui sont exposés aux carbonates que pour les échantillons sain et ayant subi l'attaque sulfatique, probablement du fait de la rigidification de la matrice cimentaire en présence de calcite. Les échantillons sain et soumis à la carbonatation se comportent de manière similaire en dilatance : leurs épontes glissent moins facilement l'une sur l'autre que celles des échantillons soumis à l'attaque sulfatique et couplée dû

à un nombre plus faible d'aspérités opposées au déplacement. La faible dilatance du matériaux soumis à l'attaque sulfatique peut être due à la présence de gauge qui facilite le glissement relatif des deux épontes.

- Contrainte normale de 2 MPa

À l'issue des essais sous une contrainte normale de 2 MPa, les mêmes observations sur les contraintes résiduelles que pour l'essai sous une contrainte de 1 MPa peuvent être formulées : l'échantillon soumis à l'attaque couplée possède la contrainte résiduelle la plus élevée, suivi par les échantillons soumis aux attaques simples, puis l'échantillon sain. Cependant, un pic peut être observé sur la courbe de cisaillement de l'échantillon ayant subi la carbonatation, ce qui traduit la rupture de nouvelles aspérités très résistantes.

Concernant la dilatance, la contractance reste identique pour les échantillons sain et soumis à l'attaque sulfatique, mais plus faible que les échantillons subissant la carbonatation et l'attaque couplée, elles-mêmes identiques. Il faut donc plus d'efforts pour emboîter les échantillons C et CS que pour les échantillons sain et S, car la matrice cimentaire de ces échantillons est rigidifiée par la présence de calcite. La dilatance des échantillons sain et soumis à la carbonatation sont identiques et supérieures à l'échantillon soumis à l'attaque couplée. La dilatance la plus faible est celle de l'échantillon de l'attaque sulfatique, lié au gauge qui facilite le glissement des épontes.

Pour préciser ces remarques, les valeurs des contraintes résiduelles des échantillons sains et attaqués pour les différentes contraintes normales appliquées lors des essais de cisaillement direct sont comparées dans le graphique de la figure VI – 13.

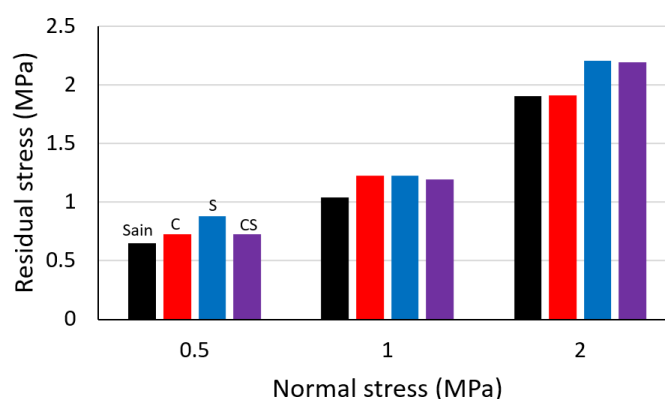


Figure VI - 12 : Contraintes résiduelles lors des essais de cisaillement direct en fonction de la contrainte normale, pour les échantillons sains et attaqués.

Tout comme la résistance au pic, la contrainte résiduelle augmente avec la contrainte normale appliquée. Ceci traduit le fait que les échantillons emmagasinent plus de contrainte avec l'augmentation de la contrainte normale appliquée.

Différentes tendances peuvent être observées selon la valeurs de la contrainte normale.

L'échantillon sain montre la contrainte résiduelle la plus faible pour tous les essais : 0,648 MPa pour 0,5 MPa de contrainte normale, 1,040 MPa pour 1 MPa ; et 1,901 MPa pour le dernier essai à 2 MPa. Il s'agit donc de l'échantillon qui possède le moins d'aspérités endommagées.

L'échantillon soumis à la carbonatation présente une contrainte résiduelle légèrement supérieure à celle de l'échantillon sain pour les essais à 0,5 et 1 MPa de contrainte normale, cependant, pour une contrainte normale de 2,0 MPa les contraintes sont similaires. Ces résultats traduisent une diminution d'aspérité plastifiées, probablement induite par un nombre d'aspérités cassées lors des essais de cisaillement précédents aux contraintes normales de 0,5 et de 1 MPa.

L'attaque sulfatique induit la contrainte résiduelle la plus élevée pour l'ensemble des essais : 0,879 MPa pour l'essai à 0,5 MPa de contrainte normale, bien que pour les deux autres niveaux de contraintes normale, la contrainte résiduelle soit proche respectivement de celle de l'échantillon carbonaté pour l'essai à 1 MPa de contrainte normale et de l'échantillon soumis à l'attaque couplée pour la contrainte normale de 2 MPa. Ainsi, une quantité importante d'éléments de la rugosité, certainement en lien avec le précipité formé, s'endommagent au cours du cisaillement direct.

Enfin, pour l'attaque couplée, la contrainte résiduelle est d'abord équivalente à celle de l'échantillon C pour les essais à 0,5 et 1 MPa de contrainte normale (respectivement 0,729 et 1,196 MPa, puis à celle de l'échantillon attaqué par les sulfates à 2 MPa de contrainte normale, soit 2,194 MPa. Au fur et à mesure des essais de cisaillement, les contraintes résiduelles de l'échantillon de l'attaque couplée semblent se rapprocher de celles de l'échantillon attaqué par les sulfates. Il est possible qu'au fur et à mesure des essais de cisaillement, la précipitation de calcite ne suffise plus à compenser la lixiviation et décalcification des hydrates induits par les sulfates, comme cela été observé lors des essais de perméabilité au gaz et mécaniques (résistance à la compression, à la flexion et énergie de fissuration).

L'ensemble de ces résultats des essais de cisaillement sont maintenant confrontés aux observations formulées lors de l'examen des effets des attaques sur la rugosité.

La contractance plus importante pour l'échantillon soumis à la carbonatation semble cohérente avec le fait que cet échantillon comporte la plus forte rugosité, donc qu'il nécessite le plus d'efforts pour emboîter les épontes. Les résultats de résistance au pic et de dilatance sont aussi homogènes avec l'importante modification de rugosité cet échantillon. Les aspérités plus rigides et marquées suite à la précipitation de calcite induisent à la fois une résistance au pic plus élevée, et un glissement plus difficile des épontes. De plus, l'éponte supérieure plus dure creuse profondément l'éponte inférieure par arrachement de la surface au niveau des vallées.

Concernant l'attaque sulfatique, les faibles contractance et dilatance sont en accord avec une fragilisation de la surface suite à la formation d'un précipité, favorisant le glissement des épontes.

Enfin, pour l'échantillon CS, l'annulation des effets antagonistes des deux attaques sur le comportement en cisaillement corrobore le fait que cette attaque n'a que peu d'influence sur les paramètres de rugosité.

Conclusions

Les modifications de la rugosité par les attaques chimiques et les essais de cisaillement ; ainsi que les courbes de cisaillement et de dilatance obtenues par les essais de cisaillement direct permettent d'analyser le comportement des interfaces soumises à des sollicitations chimiques.

Pour conclure sur le comportement des interfaces, les résultats obtenus sont regroupés ci-dessous pour chaque type d'attaque afin d'en préciser les effets.

- Effets de la carbonatation sur le comportement aux interfaces

Le cisaillement direct des échantillons soumis à la carbonatation a pour conséquences une augmentation de l'amplitude de la rugosité et du paramètre de rugosité Z_2 pour l'éponte inférieure alors que l'inverse est observé pour l'éponte supérieure (diminution de l'amplitude et de Z_2). Ces observations suggèrent que l'éponte supérieure (mouvante durant l'essai de cisaillement), rendue plus solide par précipitation de calcite, impose ces modifications sur l'éponte inférieure.

La formation de calcite qui s'opère durant cette attaque augmente significativement la résistance au cisaillement par rapport à l'état sain. La contractance et dilatance sont les plus importantes, signifiant qu'il faut plus d'énergie pour parfaire l'emboîtement des épontes au débuts des essais et que les épontes glissent difficilement l'une sur l'autre, une fois encore à cause de la précipitation de calcite. Grâce à la précipitation, les aspérités sont rendues plus résistantes et nécessitent plus d'énergie pour être rompues. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour l'énergie de fissuration, traduisant un désordre au sein de la matrice cimentaire qui augmente avec la précipitation de calcite et induit un besoin plus intense d'énergie pour atteindre la rupture. Les contraintes résiduelles sont aussi plus importantes que pour l'échantillon sain, signifiant qu'une quantité importante d'aspérités sont endommagées et qu'il existe un nombre important d'aspérités endommagées des deux épontes en contact subissent les contraintes de cisaillement.

- Effets de l'attaque sulfatique sur le comportement aux interfaces

Lors de l'attaque sulfatique, il est supposé d'après les résultats précédents qu'un précipité se forme à la surface et dans les échantillons. Ce précipité serait à l'origine de l'augmentation de l'amplitude de la rugosité et de la diminution de Z_2 pour l'éponte inférieure lors du cisaillement. De plus, cette phase solide est arrachée lors du cisaillement, formant un gauge déposé aux niveaux des pics et sur les pentes des aspérités. Les désordres liés à la dissolution et décalcification des hydrates suite à cette attaque augmentent l'énergie de fissuration qui se traduit par une demande d'énergie plus importante pour amener les aspérités à la rupture. Cet effet couplé à la présence du gauge mène à une augmentation de la résistance en cisaillement des bétons FCH/bas-pH attaqué par la solution sulfatique et des contraintes résiduelles. Ces résultats signifient qu'une partie importante d'aspérités sont endommagées. Pour finir, le précipité puis le gauge tendent à diminuer la rugosité et ainsi la contractance et la dilatance sont les plus faibles, signifiant qu'il ne faut pas fournir beaucoup d'effort pour parfaire l'emboîtement des épontes qui glissent facilement l'une sur l'autre.

- Effets de l'attaque couplée sur le comportement aux interfaces

Il semblerait que les effets antagonistes des deux attaques simples se compensent lors de l'attaque couplée. L'effet des essais de cisaillement sur l'échantillon soumis à l'attaque couplée ne semble pas induire de modifications notables pour l'amplitude de la rugosité et de Z2. La résistance au cisaillement reste semblable à celle de l'échantillon sain. La présence couplée de carbonates et sulfates ne semble donc pas modifier la quantité d'énergie nécessaire à la rupture des aspérités, tout comme cela avait observé pour l'énergie de fissuration. Le matériau étant moins modifié, les contraintes résiduelles sont élevées, traduisant un nombre important d'aspérité endommageables.

Ces résultats suggèrent que les effets antagonistes des deux attaques se compensent : la rigidité amenée par la présence de calcite est compensée, en surface, par la présence du produit issu de l'attaque sulfatique qui tend à diminuer la rigidité de la surface.

La résistance au cisaillement dépend aussi de la rugosité des deux surfaces en contact (cf. Chapitre II, § 9). La rugosité n'étant pas identique pour tous les échantillons de cisaillement présents, cela peut aussi jouer sur la résistance mesurée. Les conclusions tirées d'après les résultats obtenus ne prennent pas en compte la rugosité de chacun, mais une étude complémentaire sur d'autres échantillons permettraient de lever se verrou.

CHAPITRE VII : MODELISATION NUMERIQUE

Pour analyser la tenue du béton soumis aux attaques des eaux souterraines, soit sa durabilité, il faut comprendre les modifications induites par ses attaques sur ses propriétés. Les temps caractéristiques des attaques chimiques étudiées sont très importants (plusieurs dizaines d'années). Compte tenu du temps disponible pour effectuer les expérimentations, l'avancement de la pénétration des ions agressifs, l'évolution de la porosité et de la diffusion sont modélisées.

La modélisation de la diffusion d'ions au sein du béton a déjà été étudiée par différents auteurs. Elle se base sur la seconde loi de Fick et la loi de conservation de la masse. La seconde loi de Fick relie le flux d'un élément à un gradient de concentration. La loi de conservation, ou principe de Lavoisier (*Lavoisier 1793*), traduit le fait que rien ne se crée et rien ne se perd et qu'il y a une égale quantité de matière avant et après réaction chimique, auquel cas, la quantité totale de carbonates ou de sulfates est constante, obtenue en sommant les quantités des différentes formes de ces ions. Mais ces lois sont basées sur l'hypothèse d'un phénomène diffusif dans un cas parfait où il n'y a pas d'interactions avec le matériau parfaitement homogène. Or, ce n'est pas le cas du béton : les rayons des pores ne sont pas constants, des interactions électrochimiques peuvent avoir lieu, le réseau poreux n'est pas entièrement saturé, etc. Tous ces paramètres ont donc été pris en compte et les lois modifiées en conséquence. Il s'avère qu'un des paramètres les plus déterminant est la prise en compte de la porosité et de la saturation du réseau poreux. Dans cette étude, les modèles 2D sont réalisés sous Cast3M, un logiciel de modélisation par élément fini.

Après la réalisation des galeries de stockage, l'eau du CO_x se retire avant de revenir au contact avec le béton. Entre le temps où l'eau n'est plus en contact avec le béton, celui-ci peut-être sujet à de la carbonatation atmosphérique. C'est cette carbonatation qui est analysé dans ce chapitre de modélisation. La mise au point et la validation du modèle se déroulent en plusieurs étapes.

La première étape de cette modélisation est de décrire la diffusion dans le temps des ions du CO₂ à travers le béton FCH/bas-pH, ce qui correspond à la profondeur de pénétration. Tout d'abord, un modèle simple considère un matériau homogène (ne représentant que la matrice cimentaire du béton) et avec une surface lisse. Sur ce modèle, une étude sur l'effet de la discrétisation spatiale et temporelle, autrement dit, sur l'importance de la taille du maillage et du pas de temps, est réalisée afin de déterminer le maillage et le pas de temps idéaux pour le calcul numérique. Dans un second temps, la rugosité de la surface est prise en compte dans la modélisation car la surface d'échange influence la profondeur de dégradation. Une surface rugueuse est ajoutée au matériau modélisé afin d'appréhender l'impact de celle-ci sur la profondeur de pénétration. La troisième partie de ce chapitre se concentre sur la prise en compte des granulats dans le modèle. Afin de simplifier les calculs et au regard des conclusions sur l'effet de la rugosité sur la profondeur de pénétration, les calculs sont menés sur un échantillon à surface lisse. Ces résultats permettent de conclure sur l'impact des granulats sur la profondeur de dégradation. Enfin, des simulations sont réalisées sur un élément de maillage pour une durée de 300 ans (durée de surveillance du centre de stockage).

1. Modèle de diffusion sur surface lisse et matériau homogène

La première étape pour aboutir au modèle de diffusion permettant la modélisation de diffusion de CO_2 à travers des échantillons de béton FCH/bas-pH est de réaliser un modèle simple, sur un matériau homogène et sans surface rugueuse, ayant les propriétés chemo-mécaniques de la matrice cimentaire du béton FCH/bas-pH étudié.

Il existe sous Cast3M des modèles de diffusion, utilisant la seconde loi de Fick (cf. équation I – 18, Chapitre I, § 7.). Cette loi décrit la diffusion d'une espèce sous gradient de concentration chimique, ce qui correspond, à notre cas : le CO_2 est présent à l'extérieur du béton FCH/bas-pH, mais pas à l'intérieur. Les paramètres d'entrée nécessaires aux calculs (porosité, taux de saturation, concentration des carbonates etc.) sont définis à partir des résultats obtenus expérimentalement, ou des paramètres expérimentaux.

Les modèles existants (*Papadakis et al. 1991; Adenot et Buil 1992; Delagrave et al. 1996; Nguyen 2005; Pan et al. 2018*) présentent la porosité et le taux de saturation des échantillons comme étant des facteurs prépondérants à prendre en compte pour modéliser la diffusion. Sous Cast3M, il est possible de prendre en compte la porosité et le taux de saturation à travers un coefficient de diffusion. Ce coefficient peut être exprimé sous forme d'équation si l'on souhaite traduire une modification de ces paramètres. Dans le cas où la porosité et le taux de saturation ne varient pas, la valeur de ce coefficient est prise égale à 1. Dans le cas étudié ici, la porosité évolue en fonction de l'avancement des réactions de décalcification des hydrates et de précipitation de la calcite. Ce coefficient, traduisant ces changements de porosité, est donc écrit sous forme d'équation (Eq. VII – 13).

L'établissement du modèle se divise en plusieurs parties : la génération du maillage, l'identification des lois et équations utilisées pour la résolution du problème, la détermination des paramètres d'entrée, les conditions aux limites, et le post traitement pour montrer les résultats obtenus. L'influence des discrétisation spatiale (maillage) et temporelle (pas de temps de calcul) ont ensuite été étudiées.

1.1. Génération du maillage

La réalisation d'un modèle de diffusion sur une surface lisse constitue le point de départ du développement du modèle servant aux calculs de la profondeur de diffusion dans le béton considéré après des centaines d'années. Les calculs de ce modèle à surface lisse et sur matériaux homogène ne sont réalisés que pour un an maximum. On se base sur ces résultats pour la génération du maillage et à la détermination des dimensions de l'échantillon testé numériquement : il n'est pas utile de réaliser le calcul sur tous les points d'un maillage d'un échantillon d'une dizaine de cm de dimensions si les variations de concentration ne concernent qu'une profondeur d'1 cm. Réaliser le calcul sur un maillage d'un échantillon de 2 cm de largeur et 1 élément de hauteur suffit à observer la profondeur de dégradation, tout en minimisant les temps et énergies de calcul.

Une fois les dimensions de l'échantillon numérique fixées, le maillage est à déterminer. En effet, la taille des mailles va jouer sur la précision du calcul : un maillage grossier ne permet pas de modéliser avec précision l'avancement du front de dégradation. Par ailleurs, un maillage trop fin engendre des temps de calcul supplémentaires. Il faut donc choisir un compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats. Pour cela, le modèle est appliqué à différents maillages et l'examen des résultats permet de faire ce compromis.

Les maillages générés sont composés de tailles de mailles variables dans le sens de diffusion. Le maillage type obtenu est présenté à la figure VII – 1 :

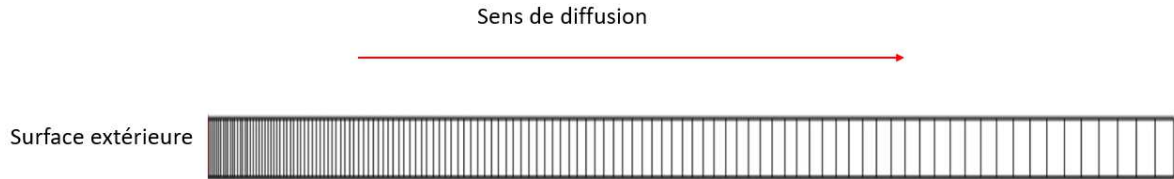


Figure VII - 1 : Exemple de maillage pour le modèle de diffusion à partir d'une surface lisse.

Comme la figure VII – 1 le représente, la surface extérieure de l'échantillon modélisé est lisse. Le maillage utilisé est un maillage généré automatiquement à partir d'éléments quadrilatères et à interpolation parabolique. Les deux mailles utilisées aux extrémités présentent un rapport de taille de 100. La hauteur des mailles est calculée de sorte à avoir un rapport largeur sur hauteur de maille compris entre 0,1 et 10 (au-delà de ces valeurs, les résultats sont incorrects). Du côté de la surface extérieure où est imposée la concentration en carbonates (à gauche sur le maillage, cf. figure VII – 2), le maillage est raffiné et plus dense, afin d'augmenter la précision de l'avancée de la pénétration ionique. D'après la seconde loi de Fick, la diffusion des carbonates suit la racine carrée du temps. Ainsi, du côté opposé à cette surface (intérieur du béton), le maillage au fur et à mesure est plus large et éparse car les variations de concentration en carbonates sont plus faibles et par conséquent requièrent moins de précision.

Dans cet exemple, la taille des éléments varie de 0,01 mm à 1 mm. Mais pour l'étude de l'influence de la discrétisation spatiale, d'autres tailles de mailles sont étudiées afin de choisir les bonnes tailles de maille.

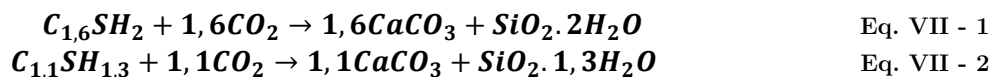
1.2. Lois et équations gouvernant la diffusion

L'objectif est donc de modéliser la diffusion de CO_2 en vue de simuler la carbonatation de béton FCH/bas-pH. Comme décrit dans le Chapitre I, § 4.1., cette attaque se caractérise par la décalcification des hydrates et par la précipitation de calcite. Ces deux processus modifient la porosité des bétons FCH/bas-pH, qui gouverne la diffusion d'espèces dans le béton (c.f. § 6, Chapitre I). Il est donc nécessaire de modéliser ces changements dans le réseau poreux induits par les réactions chimiques. Les équations de ces réactions chimiques sont analysées avant d'utiliser les équations de diffusion et de la conservation de masse, permettant de relier les équations chimiques à la diffusion, comme présenté ci-dessous.

1.2.1. Réactions chimiques induites par la carbonatation

Il s'agit ici de développer un modèle de diffusion de CO_2 dans une matrice cimentaire. Afin de bien mettre en équation les réactions chimiques dans le modèle, il faut précisément les décrire. Comme évoqué dans le Chapitre I de ce manuscrit, pour des bétons classiques, les carbonates, issus de la dissolution de CO_2 , réagissent avec les ions calcium issus de la dissolution de la portlandite et de la décalcification des C-S-H, pour former des carbonates de calcium et de manière prépondérante sous forme de calcite. Or, pour le béton FCH/bas-pH ici étudié, il n'y a plus de portlandite au sein de la matrice cimentaire (cf Chapitre III, résultats DRX). Les carbonates ne peuvent réagir qu'avec les ions calcium issus de la décalcification/dissolution des C-S-H. Cependant, il existe une multitude de C-S-H avec des rapports C/S de différentes valeurs compris entre 0,66 et 1,65 (cf. Chapitre I, § 1.1.2.). Prendre des C-S-H pour chaque rapport serait trop long, il a donc été choisi de ne prendre que des rapport moyens représentant des C-S-H primaires et secondaires. Les rapports C/S choisis sont de 1,6 et de 1,1.

Pour ce modèle, l'hypothèse d'une décalcification totale des C-S-H est faite. Ainsi, les réactions chimiques peuvent être décrites par les équations suivantes VII – 1 et VII – 2 :



Afin de faciliter la lecture, la notation cimentaire est conservée pour désigner les C-S-H. Chaque mol de C-S-H va former selon sa nature par réaction avec les carbonates une quantité de carbonates de calcium déterminée par son coefficient stœchiométrique.

1.2.2. Équations principales décrivant la diffusion

La diffusion de CO_2 dans la matrice cimentaire est régie par les gradients de concentration selon la seconde loi de Fick, décrite par l'équation VII – 3.

$$\frac{\partial \mathbf{C}_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = \mathbf{0} \quad \text{Eq. VII - 3}$$

Avec :

\mathbf{C}_i : la concentration molaire d'un élément i [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] ;

\mathbf{j}_i : le flux molaire de l'élément i [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$].

Or, le CO_2 est présent sous différentes formes, à la fois sous forme gazeux (CO_2), sous forme aqueux, par sa dissolution dans l'eau (HCO_3^- et CO_3^{2-}), mais aussi sous forme solide, dû à la précipitation de calcite. À partir de la loi de conservation de la masse, il est possible d'obtenir les équations VII – 4 et VII – 5 qui représente les conservations de CO_2 et de C-S-H dans le système.

$$\frac{\partial[\Phi(1-s)C_{CO_2(g)}]}{\partial t} = \Phi(1-s)D_{CO_2(g)}\nabla^2 C_{CO_2(g)} - f_{d,CO_2(g)} \quad \text{Eq. VII - 4}$$

$$\frac{\partial[\Phi s C_{CO_2(d)}]}{\partial t} = \Phi s D_{CO_2(d)}\nabla^2 C_{CO_2(d)} + f_{d,CO_2(g)} - \Phi s(1,6f_{c,CSH1,6} + 1,1f_{c,CSH1,1}) \quad \text{Eq. VII - 5}$$

Avec :

Φ : la porosité de la matrice cimentaire [%] ;

s : la saturation du milieu [\emptyset] ;

$D_{CO_2(g)}$: le coefficient de diffusion effectif du CO_2 gazeux [$m^2.s^{-1}$] ;

$C_{CO_2(g)}$: la concentration de CO_2 sous forme de gaz [$mol.m^{-3}$] ;

$f_{d,CO_2(g)}$: le taux de CO_2 dissout [$mol.m^{-3}.s^{-1}$] ;

$D_{CO_2(d)}$: le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dissout [$m^2.s^{-1}$] ;

$f_{c,CSH1,6}$: l'avancement réactionnel des C-S-H de rapport C/S de 1,6 [$mol.m^{-3}.s^{-1}$] ;

$f_{c,CSH1,1}$: l'avancement réactionnel des C-S-H de rapport C/S de 1,1 [$mol.m^{-3}.s^{-1}$].

Un équilibre s'établit entre les différentes formes d'un même élément chimique. Dans le cas d'un élément sous formes ionique et gazeuse, la dissolution du gaz s'arrête lorsque la concentration d'équilibre est atteinte. Il est alors possible d'appliquer la loi de Henry (équation VII – 6) : à température constante, la quantité de gaz dissoute est proportionnelle à la pression partielle de gaz sur le liquide :

$$P_i = x^g_i P = x^l_i k_{H,i,s} \quad \text{Eq. VII - 6}$$

Avec :

P_i : la pression partielle de l'élément dissout i [Pa] ;

x^g_i : la fraction molaire de l'élément i dans le gaz [\emptyset] ;

P : la pression totale du mélange liquide – gaz [Pa] ;

x^l_i : la fraction molaire de l'élément i dans le liquide [\emptyset] ;

$k_{H,i,s}$: la constante de Henry de l'élément i dans la solution s (à T et P constants du mélange) [Pa].

Il est possible de passer de l'équation VII – 6 concernant deux pressions à une relation concernant les concentrations (équation VII – 7) en faisant l'hypothèse que le CO_2 est un gaz parfait et en utilisant la loi concernant ces gaz :

$$PV = nRT \quad \text{Eq. VII - 7}$$

Avec :

P : la pression du gaz [Pa] ;

V : le volume de ce gaz [m^3] ;

n : la quantité de matière de ce gaz [mol] ;

R : la constante de gaz parfait ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;

T : la température du gaz [K].

En remplaçant la pression dans l'équation VII – 6 par le rapport nRT/V , puis en simplifiant, l'équation VII – 6 devient l'équation VII – 8 :

$$C_{CO_2(d)} = HRTC_{CO_2(g)} \quad \text{Eq. VII - 8}$$

Avec :

H : la constante d'Henry pour le CO_2 dissout dans l'eau à 25 °C ($34,2 \text{ mol.m}^{-3}.\text{atm}^{-1}$).

En intégrant l'équation VII – 8 dans l'équation VII – 4, on obtient l'équation VII – 9 qui décrit l'évolution de la concentration de CO_2 en fonction de temps et de la consommation des C-S-H :

$$\frac{\partial[\Phi s HRTC_{CO_2(g)}]}{\partial t} = \Phi s D_{CO_2(g)} \nabla^2 (HRTC_{CO_2(g)}) + f_{d,CO_2(g)} - \Phi s (\mathbf{1}, \mathbf{6} f_{C,CSH1,6} + \mathbf{1}, \mathbf{1} f_{C,CSH1,1}) \quad \text{Eq. VII - 9}$$

Enfin, en combinant les équations VIII – 5 et VII – 9, finalement l'équation VII – 10 est obtenue :

$$\frac{\partial\{C_{CO_2(g)}[\Phi(1-s)+sHRT]\}}{\partial t} = \Phi D_{CO_2} \nabla^2 C_{CO_2(g)} - \Phi s (\mathbf{1}, \mathbf{6} f_{C,CSH1,6} + \mathbf{1}, \mathbf{1} f_{C,CSH1,1}) \quad \text{Eq. VII - 10}$$

Avec :

D_{CO_2} : le coefficient effectif de diffusion de CO_2 [$m^2.s^{-1}$].

En se basant également sur la loi de conservation de la masse, les équations VII – 11 à VII – 13 permettent de décrire l'évolution de la concentration des deux types de C-S-H dans le temps :

$$f_{c,i} = k_i HRTC_i C_{CO_2(g)} \quad \text{Eq. VII - 11}$$

$$\frac{\partial C_{CSH1,6}}{\partial t} = -f_{C,CSH1,6} \quad \text{Eq. VII - 12}$$

$$\frac{\partial C_{CSH1,1}}{\partial t} = -f_{C,CSH1,1} \quad \text{Eq. VII - 13}$$

Avec :

$C_{CSH1,6}$: la concentration au sein de la matrice cimentaire des C-S-H avec un rapport C/S de 1,6 [$\text{mol.m}^{-3}.$];

$C_{CSH1,1}$: la concentration au sein de la matrice cimentaire des C-S-H avec un rapport C/S de 1,1 [mol.m^{-3}].

Les équations VII – 10 à VII – 13 permettent d'évaluer la concentration de CO_2 , le coefficient de diffusion de CO_2 et des C-S-H dans le temps.

Une fois les équations décrivant la diffusion établie, les paramètres d'entrée du modèle et les conditions aux limites qui permettent d'orienter l'application de la diffusion sur la surface extérieure sont déterminées.

Cast3M ne résous pas les équations différentielles en l'état comme présenté précédemment. Pour cela, il est nécessaire de passer par deux procédures particulières : la procédure « parather » qui permet de mettre à jour l'avancement de la réaction chimique à chaque pas de temps ainsi que la procédure « charter » qui permet d'évaluer les flux chimiques liés aux réactions chimiques.

1.3. Paramètres d'entrée du modèle

Comme évoqué précédemment, la diffusion est contrôlée par différents paramètres dont principalement la porosité et la saturation du matériau. La porosité a été quantifiée expérimentalement lors des mesures de porosité accessible à l'eau. La figure VII – 2 montre l'évolution de la porosité des échantillons de béton FCH/bas-pH en fonction de l'avancement de la carbonatation.

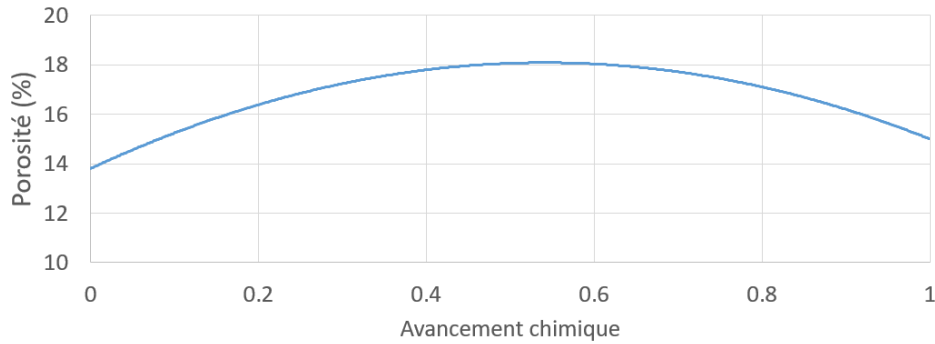


Figure VII - 2 : Évolution de la porosité en fonction de l'avancement de la carbonatation.

D'après les résultats obtenus, l'évolution de cette porosité dans le temps, soit en fonction de l'avancement de la carbonatation peut être décrite par l'équation VII – 14 :

$$\phi = -14,667\alpha^2 + 15,867\alpha + \phi_0 \quad \text{Eq. VII - 14}$$

Avec :

Φ : la porosité de la matrice cimentaire [%] ;

α : le degré de carbonatation [ø].

Le degré de carbonatation, ou avancement de la carbonatation, s'exprime comme la quantité de C-H-S des deux rapports ayant réagi sur la quantité initiale, il est calculé d'après l'équation VII – 15 :

$$\alpha = \frac{C_{CSH_{1,6},0} - C_{CSH_{1,6}} + C_{CSH_{1,1},0} - C_{CSH_{1,1}}}{C_{CSH_{1,6},0} + C_{CSH_{1,1},0}} \quad \text{Eq. VII - 15}$$

Ces relations (Eq. VII – 14 et VII – 15) sont établies qu'à partir des résultats pour seulement 3 échéances de carbonatation : état sain (t_0), 6 et 12 mois d'attaque (Sain, C6 et C12), c'est pourquoi cette équation reste simple. Pour améliorer la précision de la modélisation, la réalisation de mesures à d'autres échéances est nécessaire.

Les concentrations de chaque C-S-H sont calculées à chaque pas de temps.

Les autres paramètres d'entrée du modèle de diffusion et indépendants du temps sont donnés dans le tableau VII – 1. Les concentrations initiales des deux C-S-H ainsi que le facteur de réaction des C-S-H sont obtenus à partir d'une recherche bibliographique. Le reste étant des paramètres obtenus expérimentalement.

Tableau VII - 1 : Paramètres d'entrée du modèle de diffusion commun au modèles qui suivent.

Paramètres	Valeurs
Porosité initiale (%)	11,98
Diffusion initiale ($m^2.s^{-1}$)	$3,80 \times 10^{-13}$
Humidité relative (%)	0,62
Rapport E/L_t	0,40
Concentration initiale de C-S-H ($C/S=1,6$) ($mol.l^{-1}$)	4460
Concentration initiale de C-S-H ($C/S=1,1$) ($mol.l^{-1}$)	3530
Concentration de CO_2 ($mol.l^{-1}$)	0,2
Saturation en eau du milieu poreux	0,65
Facteur de réaction des C-S-H	1×10^{-8}

1.4. Conditions aux limites

Les conditions aux limites permettent d'imposer une concentration (continue ou variable selon le cas voulu) sur la surface choisie pour représenter les conditions d'essais expérimentaux.

Expérimentalement, la concentration en carbonates durant la carbonatation est maintenue la plus constante possible par des renouvellements de solution afin d'avoir une attaque continue des échantillons de béton (cf. Chapitre II, § 3.1. et 3.3.). Dans le modèle, la concentration est imposée sur le côté gauche des échantillons et sa valeur est constante et imposée à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$.

La figure V – 3 représente le maillage avec les conditions aux limites imposées par ce modèle.

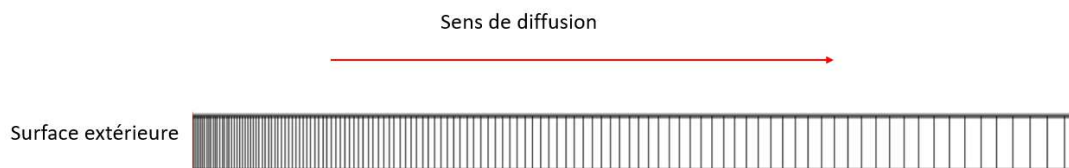


Figure VII - 3 : Représentation des conditions aux limites sur le maillage du modèle de diffusion avec une surface lisse.

1.5. Étude de l'influence de la discrétisation spatiale et temporelle.

Une fois les paramètres d'entrée et les conditions aux limites définis, il est possible de réaliser une étude sur l'influence de la discrétisation spatiale : le maillage, et la discrétisation temporelle : le pas de temps. Il est naturel de penser que la précision des résultats augmente avec

la précision du maillage (donc avec le raffinement des mailles). Cependant, ces raffinements allongent considérablement le temps de calcul. L'étude de l'influence de ces discrétisations sur les résultats permettent de trouver une optimisation entre la précision des résultats et le temps de calcul. Pour ces études (spatiale et temporelle), les problèmes modélisés sont plus simples : la porosité et le coefficient de diffusion ne varient pas et le taux de saturation est de 1. De plus, les résolutions de ces problèmes par Cast3M seront comparées à la solution analytique décrite dans le Chapitre I par les équations I – 19 et I – 20.

1.5.1. Influence de la discrétisation spatiale

Afin de tester l'influence du maillage sur les résultats, trois maillages sont testés. Dans ces trois cas, le maillage reste plus dense du côté où la concentration de CO₂ est imposée. Le tableau VII – 2 présente les tailles des mailles des maillages testés.

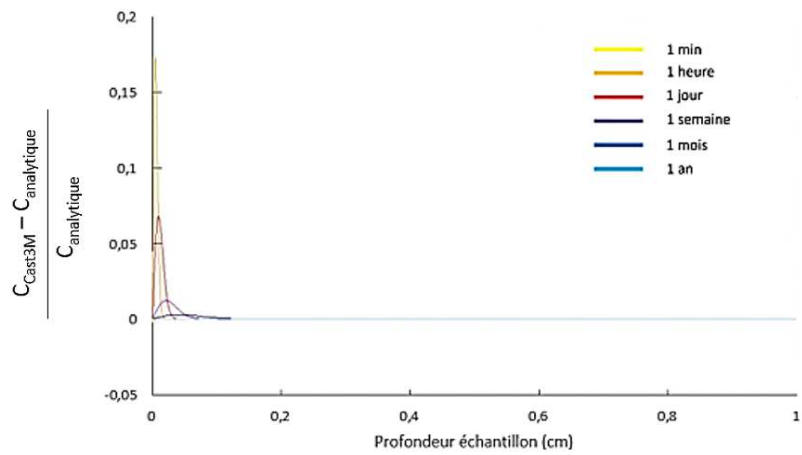
Tableau VII - 2 : Tailles de mailles testées pour l'analyse de l'influence de la discrétisation spatiale.

Maillage 1	0,1 mm → 1 mm
Maillage 2	0,01 mm → 1 mm
Maillage 3	0,001 mm → 0,1 mm

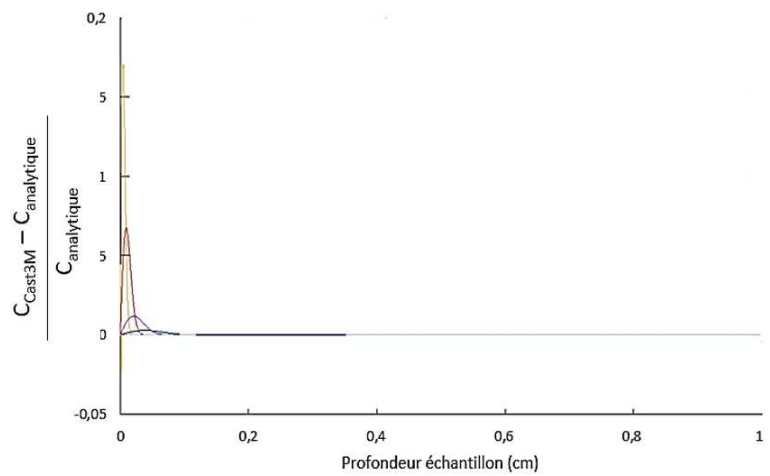
Le premier maillage, est composé de mailles de 0,1 mm de large au niveau de la surface extérieure en contact avec les carbonates et de mailles de 1 mm de large vers le cœur du matériau. Le deuxième maillage, est composé de mailles de 0,01 mm de large au niveau de la surface extérieure et de mailles de 1 mm de large du côté opposé. Le troisième est composé de maille de 0,001 mm de large au niveau de la surface extérieure et de maille de 0,1 mm de large du côté opposé. Pour tous les maillages, la taille des mailles entre les deux surfaces est générée automatiquement.

Le modèle de diffusion est appliqué aux trois maillages. Les résultats obtenus sont comparés avec la solution analytique et la différence entre ces deux solutions sont représentés dans la figure VII – 4 par ordre de maillage, du plus grossier au plus raffiné.

Maillage 1



Maillage 2



Maillage 3

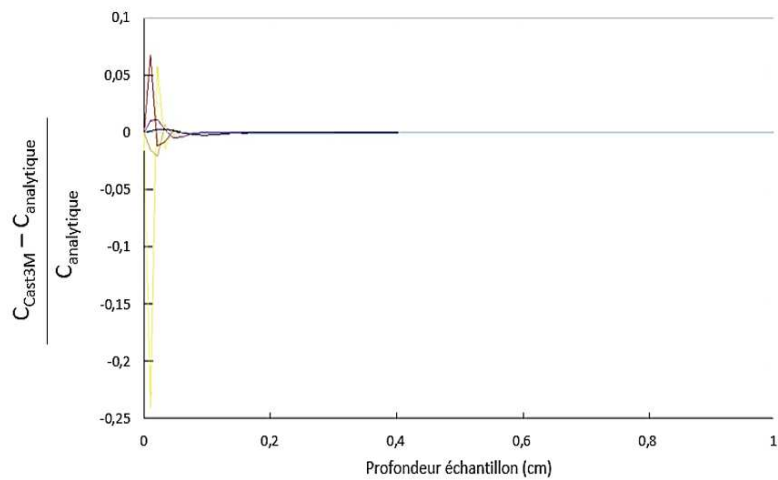


Figure VII - 4 : Différence entre les solutions calculées par éléments finis et la solution analytique pour chaque maille étudiée et à différents temps de calcul.

Les deux premiers maillage (1 et 2), présentent des différences significatives entre les solutions calculées par éléments finis et les solutions analytiques : il s'avère donc préférable d'utiliser le maillage le plus fin, soit le maillage 3 pour minimiser les erreurs.

1.5.2. Influence de la discrétisation temporelle

Après l'influence de la discrétisation spatiale sur la précision des résultats, l'étude sur l'influence de la discrétisation temporelle sur la précision des résultats est menée.

Pour cette étude, un seul et même maillage est utilisé et d'après les résultats précédents, le maillage 3 est choisi.

Tout comme pour l'étude de la discrétisation spatiale, trois séquences différentes de pas de temps ont été utilisées. Les pas de temps au sein d'une séquence sont de plus en plus larges car la diffusion est proportionnelle à la racine carrée du temps.

Pour la première séquence, le pas de temps est de 10 seconde jusqu'à 2 minute de calcul, puis toute les 100 seconde jusqu'à 10 minutes, puis toute les deux minutes jusqu'à 6 heure ensuite toute les 20 minutes jusqu'à 1 mois de calcul et enfin toute les heures jusqu'à 1 an de calcul.

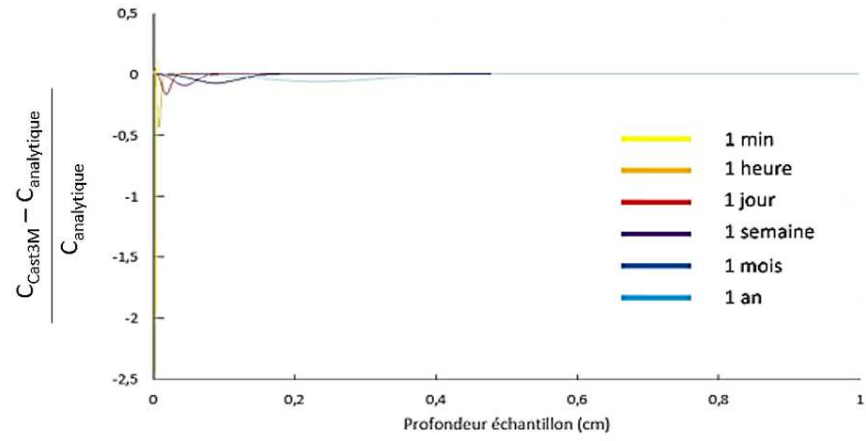
La deuxième séquence de pas de temps est constituée de pas de temps de 1 seconde jusqu'à 2 minutes, puis de 10 seconde jusqu'à 10 minutes, ensuite de 1 minutes jusqu'à 6 heures, de 10 minutes jusqu'à 1 mois et de 30 minutes jusqu'à 1 an.

La dernière et troisième séquence est constituée de pas de temps de 1 seconde jusqu'à 100 minutes, puis de 100 secondes jusqu'à 6 heures, ensuite de 1 minutes jusqu'à 1 mois et enfin de 10 minutes jusqu'à 1 an de calcul.

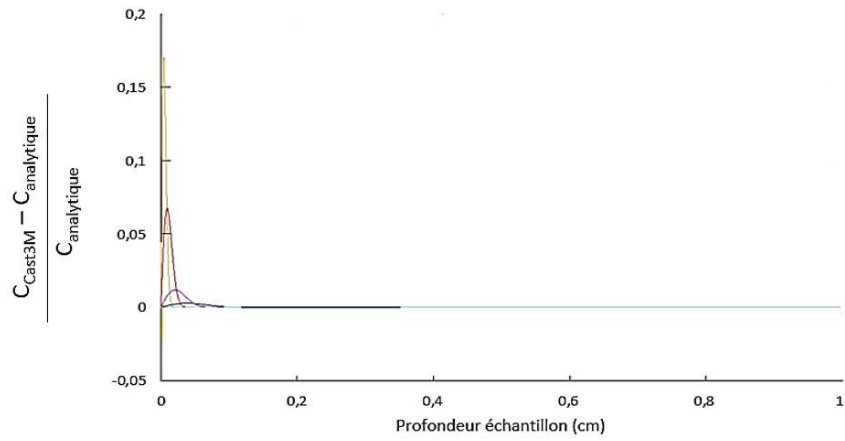
Comme pour l'analyse de l'influence de la discrétisation spatiale, les solutions calculées par éléments fini sous Cast3M sont comparées avec la solution analytique, la différence entre les deux solutions sont présentés dans la figure VII – 5.

Les résultats obtenus pour différentes séquences de pas de temps montrent que la discrétisation temporelle 2, est celle qui permet d'avoir le moins de différences entre les solutions calculées par éléments finis et les solutions analytiques. C'est donc cette discrétisation qui sera utilisée par la suite.

Séquence 1



Séquence 2



Séquence 3

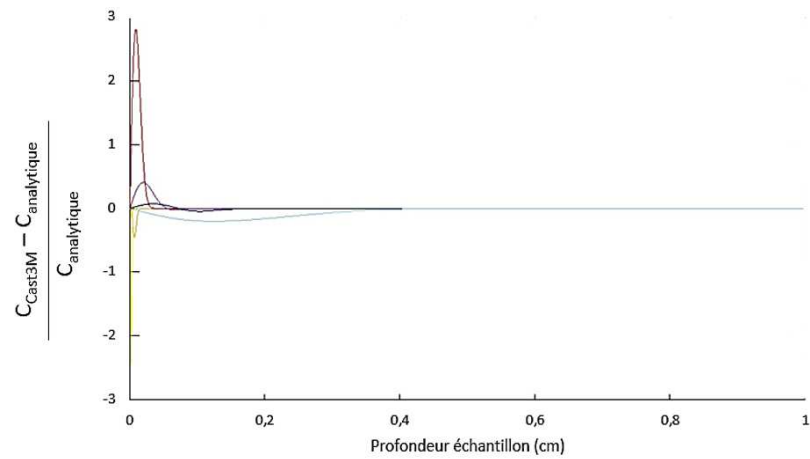


Figure VII - 5 : Différence entre les solutions calculées par éléments finis et la solution analytique pour discrétisation temporelle et à différents temps de calcul.

1.6. Résultats et validation du modèle

Afin de valider ce modèle et de présenter les résultats obtenus, il faut le valider. Pour cela, les travaux de Papadakis et de ses collaborateurs (*Papadakis et al. 1991*) sont reproduits.

Les paramètres utilisés par ces auteurs sont décrits dans le Chapitre I (§ 6.). Ils prennent en compte les réactions de la portlandite et des C-S-H avec le CO₂, décrites par les équation I – 23 et I – 24. Ils démontrent que le front de pénétration de CO₂ peut être mis en équation selon l'équation :

$$x_c = \left[\frac{2[CO_2]^0 D_{e,CO_2}}{[Ca(OH)_2]^0 + [CSH]^0} \right]^{1/2} \sqrt{t} \quad \text{Eq. I - 38}$$

Avec :

x_c : la limite de diffusion de CO₂ dans le béton [m] ;

$[CO_2]^0$: la concentration de CO₂ dans l'air [mol.l⁻¹] ;

D_{e,CO_2} : la diffusivité effective du CO₂ dans le béton [m².s⁻¹] ;

$[Ca(OH)_2]^0$: la concentration de portlandite à la fin de l'hydratation du béton [mol.l⁻¹] ;

$[CSH]^0$: la concentration de C-S-H à la fin de l'hydratation du béton [mol.l⁻¹].

Avec le coefficient de diffusion de CO₂, D_e s'écrivant selon l'équation VII – 15 :

$$\sqrt{D_e} = B \epsilon_p \left[1 - \left(\frac{RH}{100} \right) \right] \quad \text{Eq. I - 39}$$

Avec :

B : un coefficient valant 1,2 10⁻³ [m.s^{1/2}] ;

ϵ_p : la porosité de la pâte de ciment [%] ;

RH : l'humidité relative [%].

Afin de reproduire le modèle de ces auteurs, de la portlandite est ajoutée à notre modèle sous Cast3M et un seul C-S-H est gardé (au lieu de deux C-S-H). Les auteurs modélisent une carbonatation atmosphérique pendant 10 jours à 50% de CO₂, 25 °C et à 65% d'humidité relative. Ces paramètres sont utilisés pour la validation.

Les résultats obtenus en insérant les données de ces auteurs et en les incluant dans le modèle développé dans ce travail de thèse et les résultats obtenus par les auteurs sont comparés à la figure VII – 6. La courbe noire représente notre modélisation réalisé sous Cast3M, la courbe en pointillées représente la modélisation de Papadakis et les point représente les résultats expérimentaux sur lesquels s'appuie Papadakis.

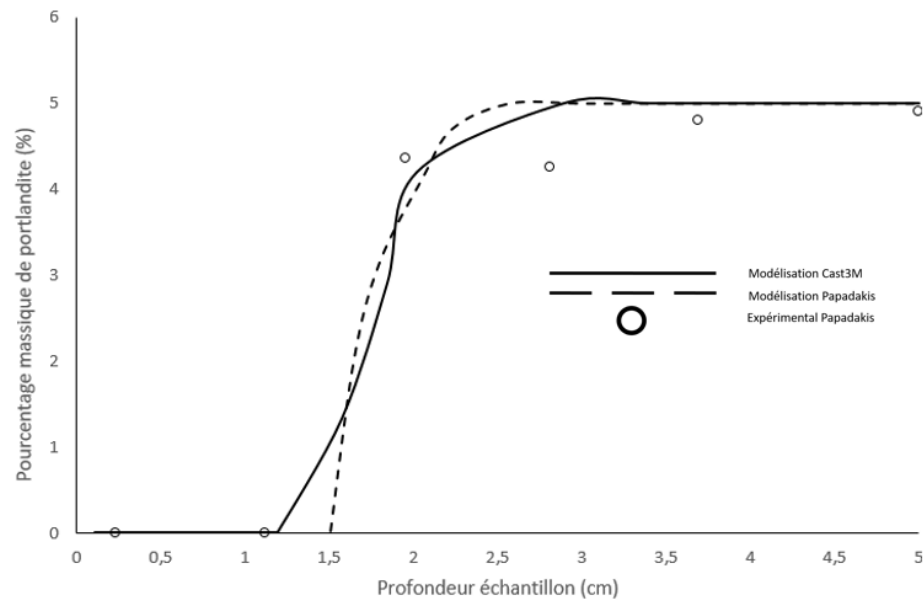


Figure VII - 6 : Comparaison des résultats obtenus en littérature par Papadakis *et al.* (expérimental et modélisé) et ceux obtenus par Cast3M.

Pour la validation de ce modèle, la concentration de portlandite est analysée. Les résultats obtenus pour le modèle développé dans le cadre de cette thèse sont proches de ceux obtenus par Papadakis *et al* durant leurs travaux, validant le modèle réalisé dans le cadre de cette thèse.

En intégrant les paramètres trouvés expérimentalement dans cette thèse et les formules décrites dans le paragraphe 1.2., nous obtenons le profil de carbonates suivant pour un an d'attaque. La figure VII – 7 présente la concentration de carbonates présente dans la profondeur de l'échantillon d'un matériau homogène (correspondant expérimentalement à de la pâte de ciment).

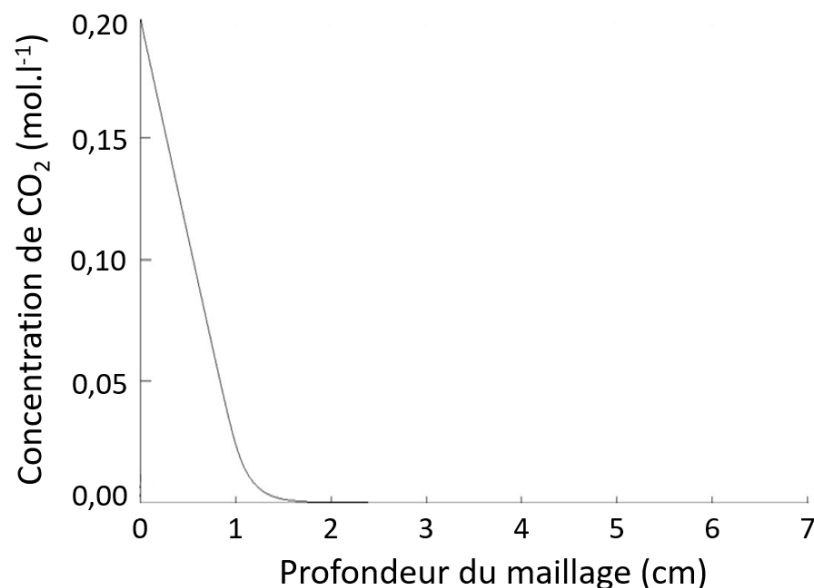


Figure VII - 7 : Profondeur de pénétration de CO₂ au bout d'un an de carbonatation dans un matériau homogène.

Les résultats montrent que le CO₂ pénètre l'échantillon jusqu'à environ 1,5 cm de profondeur depuis la surface externe de l'échantillon homogène. Le calcul du front de pénétration maximale en fonction du temps donnera une idée plus précise quant à son évolution. La figure VII – 8 montre la profondeur du front en fonction du temps d'attaque :

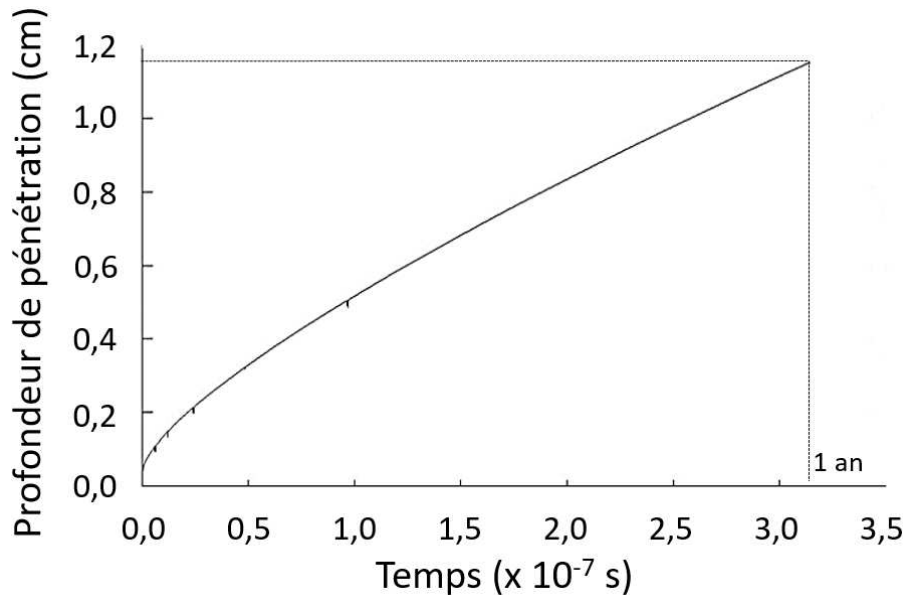


Figure VII - 8 : Profondeur de pénétration en fonction du temps.

Les résultats montrent que le front de pénétration tend vers une valeur de 1,15 cm pour un an d'exposition à la carbonatation sous eau. Ces résultats sont déjà proches des valeurs mesurées expérimentalement. Cependant, il s'agit ici des résultats numériques pour un matériau homogène sans rugosité et d'un élément de largeur, la surface rugueuse et les granulats ne sont pas encore pris en compte. L'influence de ces deux éléments est étudiée dans les deux prochaines parties.

2. Étude de l'influence de la rugosité

Un modèle de diffusion a été développé pour ce travail de thèse dont le maillage et la discrétisation temporelle ont été adaptés puis validés *via* des comparaisons avec des données bibliographiques. Dans un premier temps, ce modèle est appliqué sur une surface lisse. Afin de tenir compte de la réalité de structures en bétons, il faut considérer non pas une surface externe lisse mais une surface rugueuse en contact des carbonates. Afin d'étudier l'influence du type de rugosité sur la diffusion d'espèces ioniques, deux différentes surfaces rugueuses sont générées et le modèle y est appliqué. La génération des surfaces rugueuses se fait aléatoirement à partir d'un algorithme présenté dans le premier paragraphe de cette partie. Tout comme le reste des modélisations développées dans ce travail de thèse, cet algorithme de génération de surfaces rugueuses est développé sous Cast3M.

2.1. Génération de surfaces rugueuses

Un modèle de génération de fissures développé par Boussa et al (2001) sert de base à l'élaboration des surfaces rugueuses. Afin de produire une fissure réaliste, le modèle de ces auteurs s'appuie sur des scans de fissures réelles : les fractures fraîches d'échantillons fissurés par flexion trois points sont scannées.

Les fissures sont décrites par des suites de segments, caractérisés par leur angle par rapport à la normale et leur longueur. Des études sur la répartition statistique de ces deux paramètres (angles et longueurs de segments) sont réalisées. La figure VII – 9 représente les répartitions obtenues :

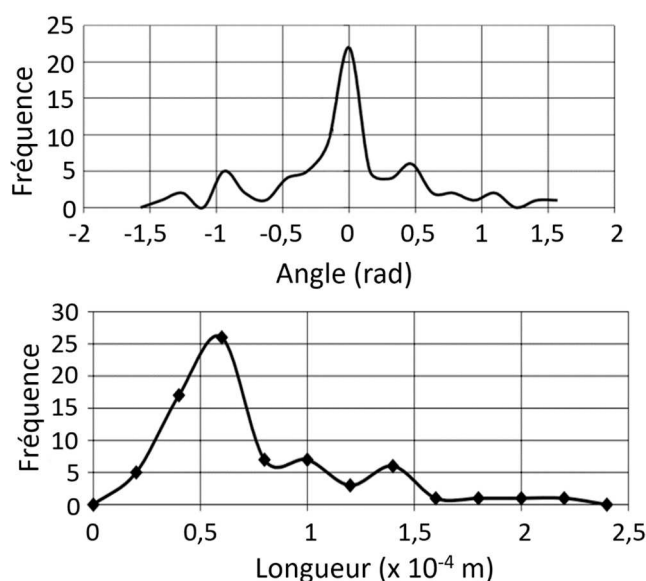


Figure VII - 9 : Distribution statistiques des angles (en haut) et des longueurs de segments (en bas) d'après les profils scannés de surfaces (Boussa et al. 2001).

Les angles suivent une distribution logarithmique normale autour de 0 rad.

À la suite de ces analyses, le modèle réalise des tirages aléatoires donnant les longueurs régulières ou des angles supérieurs à 90° ou inférieurs à -90° sont exclus. La distribution des longueurs est normale d'une moyenne donnée (ici 0,5 mm) et dont l'écart-type est usuellement pris comme étant égal à la moitié de la largeur de la moyenne. La figure VII – 10 montre la création de deux surfaces rugueuses différentes à partir de ce modèle.



Figure VII - 10 : Création de deux surfaces rugueuses aléatoires avec le modèle utilisé.

Ces deux surfaces rugueuses sont différentes de par leur forme générale. Réaliser le modèle avec ces deux surfaces permet d'étudier l'influence de la rugosité sur la pénétration de CO_2 au sein de la matrice cimentaire.

Après avoir généré ces surfaces, le modèle de diffusion de carbonates est appliqué, utilisant les mêmes paramètres et équations décrits dans la première partie de ce chapitre, mais un imposant la concentration de CO_2 sur la surface rugueuse. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus.

2.2. Influence de la rugosité sur la diffusion

Les calculs sont réalisés pour un an de carbonatation sur un maillage homogène (représentant des pâtes de ciment) de dimension de 2 cm de long et 3 cm de hauteur en moyenne. Les paramètres utilisés sont ceux décrits dans le tableau VII – 1. La comparaison de la diffusion au travers des deux surfaces rugueuses est présentée dans les figure VII – 11 qui représente pour chacune d'elle la concentration de CO_2 au sein d'échantillon au bout d'un an de carbonatation.

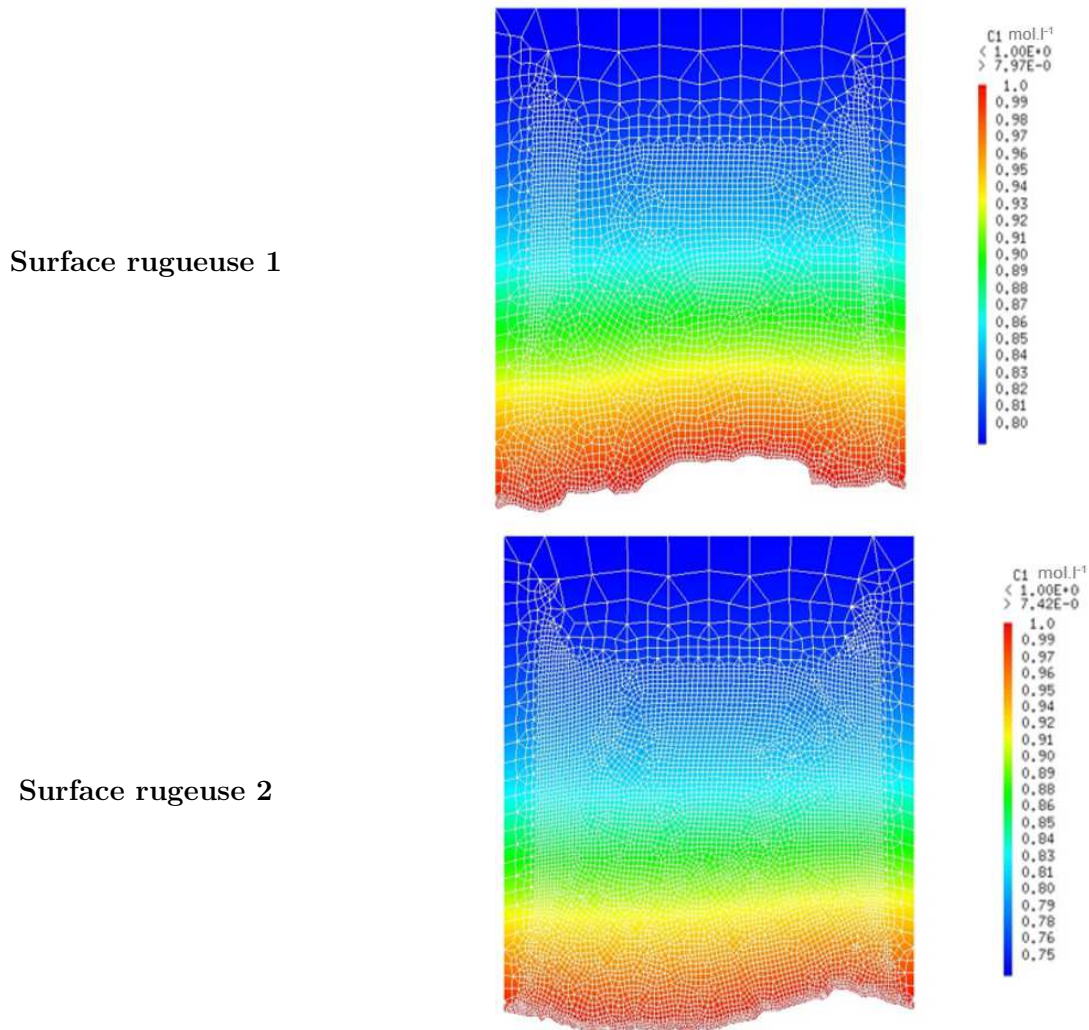


Figure VII - 11 : Concentration de CO_2 au sein de l'échantillon pour la surface rugueuse 1 et la surface rugueuse 2.

Comme le montre les résultats de la diffusion de carbonates pénétration de CO₂ au sein des matériaux homogènes, les deux fronts obtenus s'avèrent identiques pour les deux surfaces rugueuses. Ce front se propage et semble devenir lisse au cours du temps. Pour vérifier ce point, le front d'attaque au cours du temps est représenté dans la figure VII – 12.

La profondeur du front en fonction du temps est calculée en calculant l'intégrale de la quantité de CO₂ en fonction de la profondeur à chaque pas de temps de calcul, puis en divisant l'intégration par la longueur de l'échantillon. En divisant à nouveau par la concentration initiale, la profondeur de pénétration est obtenue.

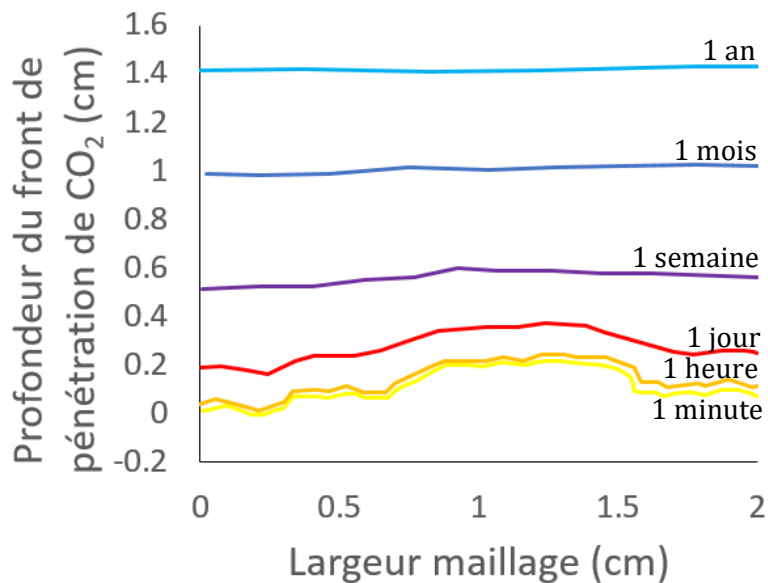


Figure VII - 12 : Profondeur du front de pénétration de CO₂ dans l'échantillon avec la fissure 1 au cours du temps.

Le graphique confirme la tendance du front de pénétration à devenir lisse au fur et à mesure de son avancée dans le matériau. Il est possible d'établir un taux de planéité du front par rapport à une droite, qui prend la valeur de 1 lorsque que le front est totalement lisse. Ce taux en fonction de la profondeur de diffusion est représenté sur la figure VII – 13 pour les deux surfaces rugueuses considérées.

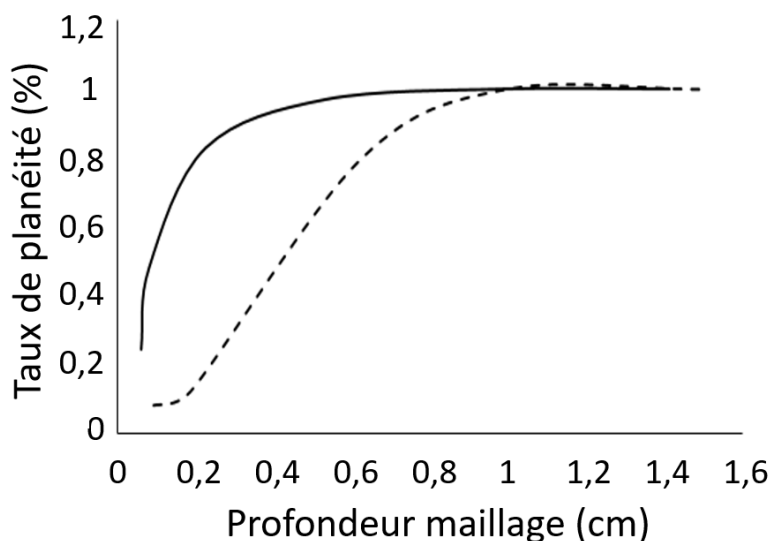


Figure VII - 13 : Taux de planéité en fonction de la profondeur depuis les surfaces rugueuse.

Les résultats montrent que pour les deux surfaces, ce coefficient se rapproche de 1 avec l'augmentation de la profondeur. Ainsi, il semblerait qu'au bout d'1 cm de profondeur, soit 20 fois la longueur moyenne choisie pour la génération de surface rugueuse, le front de pénétration devient linéaire, traduisant le fait que la surface rugueuse n'influence plus la forme du front de pénétration. Cette profondeur de 1 cm correspond aussi à la profondeur de pénétration de CO₂ pour un matériau homogène à surface lisse soumis à la carbonatation pendant la même période (1 an).

Une petite étude a été réalisée afin de voir s'il est possible de généraliser une planéité du front à une distance égale à 20 fois la longueur moyenne prise pour réaliser les surfaces rugueuses et deux autres surfaces rugueuses ont été générées avec des longueurs moyennes de 1 mm et 5 mm. Les résultats obtenus pour ces deux surfaces rugueuses ont montré une planéité du front de pénétration à 2 cm pour les deux cas, ce qui correspond à 20 et 4 fois les longueurs moyennes (respectivement 1 et 5 mm). Ce n'est donc pas possible de généraliser la planéité du front à 20 fois la longueur moyenne de la surface rugueuse. Cependant, avec une étude plus complète sur l'influence de la longueur moyenne sur la planéité du front, il est probablement possible de faire une loi pouvant prédire la distance nécessaire pour avoir un front plan à partir de la longueur moyenne.

D'après les résultats, il semble important de prendre en compte la rugosité lorsque la pénétration de CO₂ dans l'échantillon est inférieure à 1 cm. Au-delà, la surface rugueuse n'a plus d'impact, soit au bout d'un mois d'attaque.

3. Intégration des granulats : modèle mésoscopique

Le terme mésoscopique se rapporte au fait que ce modèle est utilisé pour une diffusion dans une structure plus grande que la microstructure des échantillons (par exemple la porosité) mais qu'il s'agit d'une structure plus petite que la structure réelle (massif de béton FCH/bas-pH par exemple). Il s'agit donc ici d'une analyse sur une échelle moyenne, entre deux autres échelles de grandeur et d'analyse, donc d'un modèle mésoscopique.

Après analyse de l'influence de la rugosité de la surface sur la profondeur de diffusion, il faut aussi inclure la présence de granulats dans le matériau jusqu'alors considéré homogène afin de pouvoir appliquer ce modèle pour la simulation du comportement de béton soumis à la carbonatation sous eau. La présence de granulats peut modifier la diffusion des carbonates au sein d'un échantillon de béton : les carbonates diffusent dans le réseau poreux de la pâte de ciment, contournent donc les granulats, pour se propager au sein du béton, la matrice cimentaire des bétons étant plus diffusive que les granulats et les carbonates choisissant la voie qui requiert le moins d'énergie.

Les lois et les équations utilisées précédemment pour décrire la diffusion des carbonates ne sont pas modifiées pour considérer les granulats. Les paramètres d'entrée du modèle et les conditions aux limites sont aussi conservés.

Dans cette partie, la génération des granulats dans le maillage est détaillée. Puis, les résultats d'application du modèle sont exposés pour discuter de l'influence de la présence de granulats sur la diffusion.

3.1. Génération des granulats dans le maillage

La génération des granulats se fait à partir d'une courbe granulométrique. Afin de représenter cette courbe dans le modèle, la courbe granulométrique est divisée en quatre classes, de D_{\max} : 7 mm, 3 mm, 1,5 mm et 0,5 mm, et leur quantité fixée par la courbe granulométrique.

Schématiquement, les granulats sont représentés dans le modèle par des cercles, caractérisés par leurs centre et rayon, calculé d'après la courbe granulométrique. Les centres des granulats sont disposés de sorte qu'aucun granulat ne soit superposé à un autre (pas de recouvrement possible). De plus, afin que chaque granulat soit entièrement intégré dans l'élément numérique testé (que le granulat ne soit ni coupé ni qu'il dépasse), les contours des granulats dépassant les frontières de l'échantillon sont supprimés et remplacés par une droite.

Enfin, des éléments de maillages sont générés en surface des granulats dans toute la matrice cimentaire afin d'avoir un maillage relativement ordonné. Pour cela, les contours de chaque granulat de même que la surface de l'échantillon sont divisés en un certain nombre de points et des éléments triangulaires (les mieux adaptés pour le contour d'un cercle) de maillage sont générés à partir de ces points. Enfin, le maillage global fait 7 cm de long et 2,5 cm de haut. La figure VII - 14 représente ce maillage final avec les granulats qui occupent environ 60% du maillage 2D.

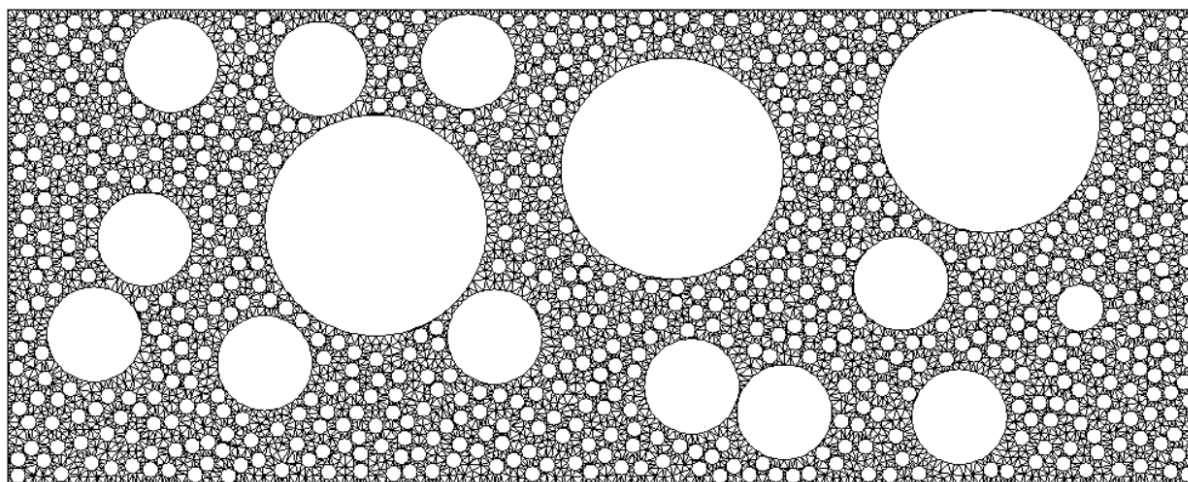


Figure VII - 14 : Génération du maillage d'un échantillon de béton avec granulats de différentes tailles par un modèle mésoscopique.

Considérant ce maillage, il semblerait que la diffusion des carbonates soit ralentie par les plus gros granulats de par le contournement qu'ils imposent aux carbonates, le contournement des granulats de plus petite taille devrait être moins important. Cependant, le nombre de gros granulats étant restreint, la diffusion ne devrait être ralentie que localement.

3.2. Influence de la présence de granulats sur la diffusion

Le modèle développé est appliqué à ce maillage incluant la présence de granulats pour un an de d'attaque. Les paramètres utilisés sont ceux présentés dans le tableau VII – 1. Le pas de temps utilisé est le deuxième pas de temps analysé dans le paragraphe 1.5.2. de ce chapitre. La figure VII – 15 représente les résultats obtenus pour cette modélisation à l'échelle mésoscopique de la diffusion de carbonates après un an d'exposition à la carbonatation sous eau :

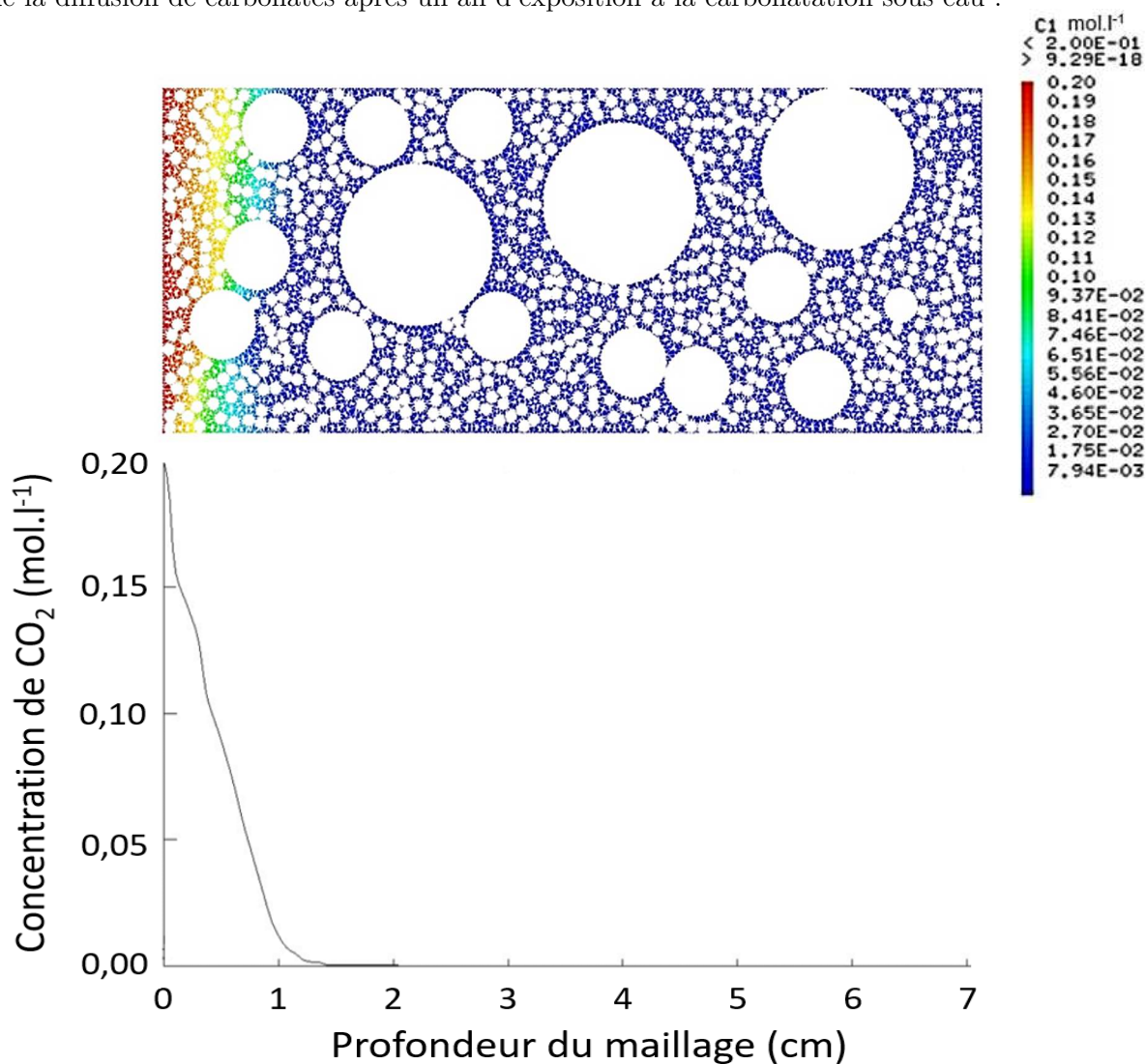


Figure VII - 15 : Modélisation de la concentration de CO_2 en fonction de la profondeur du béton après 1 an de carbonatation sous eau.

La décroissance de la concentration avec la profondeur de l'échantillon est proportionnelle à la racine carrée de la durée de carbonatation, comme décrit par la seconde loi de Fick. Pour une profondeur proche de 1,5 cm, la concentration de CO_2 devient nulle, ce qui correspond au front de diffusion.

Afin de pouvoir étudier l'influence des granulats dans l'avancement de la diffusion, la profondeur du front de diffusion en fonction du temps est tracée pour le cas du matériau

homogène (pâte de ciment – courbe grise) et avec granulats (béton – courbe noire) dans la figure VII – 16.

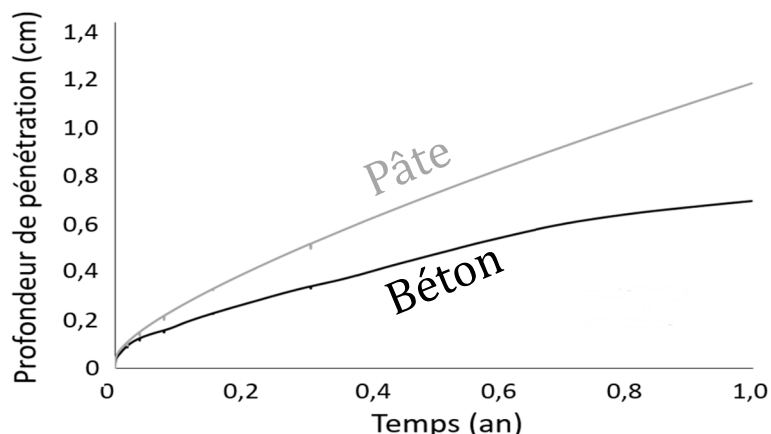


Figure VII - 16 : Avancée du front de diffusion en fonction du temps jusqu'à un an d'attaque pour un matériau homogène (gris) et avec granulats (noir).

L'avancée du front de pénétration est plus importante pour le matériau homogène (sans granulat) qu'avec des granulats. Ces résultats sont représentatifs de l'expérimentation où les pâtes de ciment se dégradent plus vite que les bétons. Le rapport entre les deux résultats est donné par le graphique de la figure VII – 17.

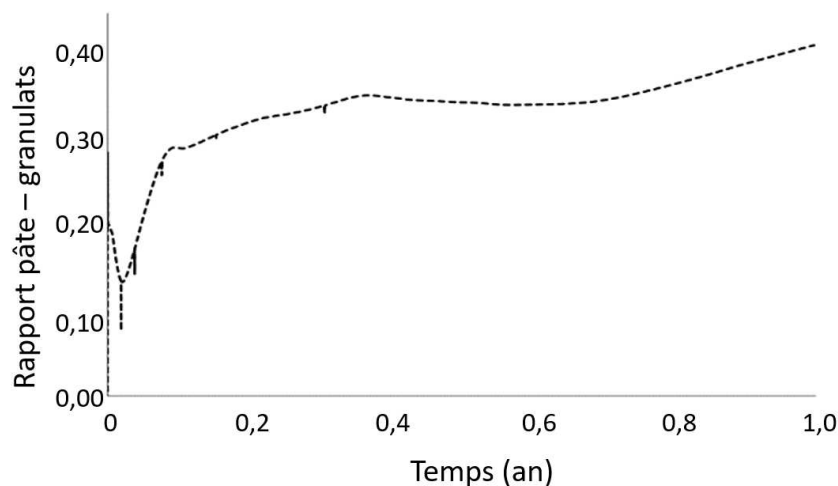


Figure VII - 17 : Rapport des résultats avec granulats/résultats homogène.

Le rapport tend à augmenter en fonction du temps mais reste en dessous de 0,4 jusqu'à un an de calcul. Les variations correspondent à des profondeurs où la quantité de granulats au sein du maillage change. Les variations du rapport entre les résultats sont fonction du rapport surface granulat/pâte de la zone contenant du CO_2 et tendent vers le rapport volumique pâte/granulat du maillage, de 0,4.

Pour prendre en compte les granulats à partir d'un modèle homogène pour le prochain modèle (comportement à long terme), il faut prendre en compte ce rapport dans le coefficient de diffusion du CO_2 , mais il semble varier au cours du temps, dépendamment du rapport surface granulat/pâte du maillage de la zone attaqué (contenant du CO_2). Or, plus cette zone sera grande, plus ce rapport tend vers 0,4 (rapport total granulat/pâte du maillage). Le calcul se fera

sur 300 ans, la profondeur de pénétration sera donc plus importante et par conséquent le rapport granulats/pâte sera proche de 0,4. Il est donc possible de prendre un coefficient de 0,4 multiplier au coefficient de diffusion utilisé sur matériau homogène.

Pour conclure sur la prise en compte des granulats dans le modèle, les granulats semblent diminuer la profondeur de pénétration de 0,7 cm au bout d'un an de calcul. Le rapport entre les résultats homogènes et avec granulats semble varier en fonction du rapport granulats/pâte de la zone attaquée. Pour le calcul à long terme, il est possible de varier d'un résultat à un autre en utilisant un coefficient de diffusion diminué de 0,4.

4. Simulation du comportement à long terme

Après avoir validé le modèle, étudié l'impact de la discrétisation spatiale et temporelle, de la rugosité et de l'incorporation des granulats, une modélisation du comportement des bétons FCH/bas-pH face à la carbonatation sur une durée de 300 ans est menée. Cette période correspond à la durée de surveillance du projet des déchets radioactifs dans la structure du stockage.

Le calcul est réalisé sur un maillage homogène d'un élément de haut de 1 m de long. Le coefficient de diffusion de CO_2 utilisé correspondant à 0,4 fois celui utilisé pour le modèle à surface lisse (partie 1. de ce Chapitre) afin d'avoir les résultats qui seraient obtenus pour un matériau avec granulats. Le reste des paramètres sont laissés à l'identiques.

La figure VII – 18 représente la concentration de CO_2 au sein du matériau au bout de 300 ans de calcul.

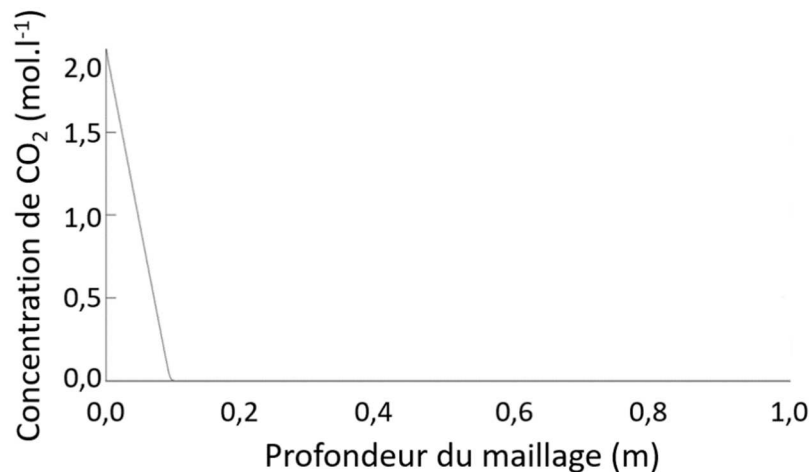


Figure VII - 18 : Modélisation de la concentration de CO_2 pour un béton soumis à de la carbonatation durant 300 ans

La concentration diminue pour atteindre 0 mol.l^{-1} vers 10 cm de profondeur au bout de 300 ans de calculs.

L'évolution de la profondeur de pénétration de CO_2 en fonction du temps est présentée dans le graphique de la figure VII – 19.

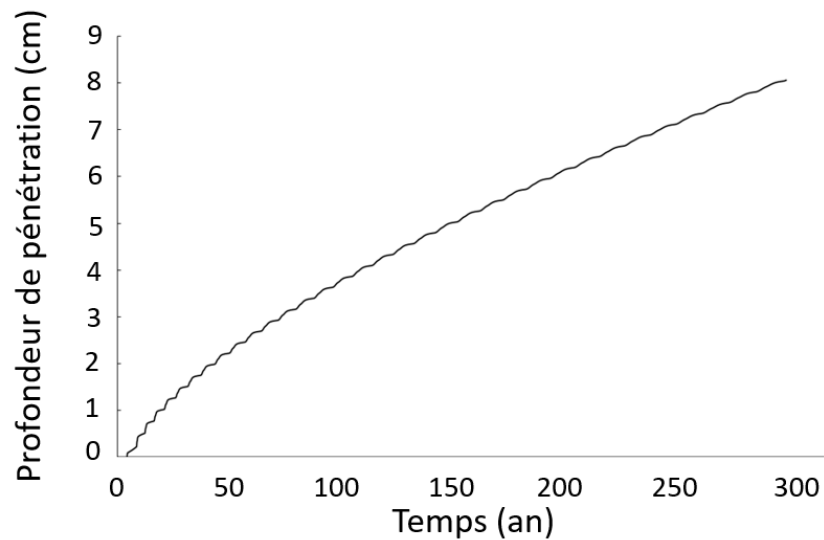


Figure VII - 19 : Profondeur de diffusion de CO₂ en fonction du temps pour une carbonatation de 300 ans.

La profondeur de pénétration (la profondeur maximum où du CO₂ peut être trouvé dans l'échantillon) augmente avec le temps. La diminution du gradient de concentration empêche de plus en plus la propagation de CO₂ au sein des échantillons comme il a déjà été remarqué pour les modèles précédents.

Au bout de 300 ans de carbonatation, la profondeur de pénétration de CO₂ dans du béton est de 8 cm. L'allure continue de la courbe laisse supposer que cette profondeur de pénétration augmente au-delà de 300 ans.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude pour analyser l'évolution du front de pénétration dans le temps, s'il se stabilise et à partir de quand.

Conclusions

La réalisation de ce modèle numérique permettant d'évaluer la profondeur de diffusion des carbonates a été découpée en quatre étapes.

La première étape consiste à réaliser un modèle sur un matériau homogène à surface lisse. Ce modèle a permis de mettre en avant les équations et lois utilisées dans ce modèle, à savoir les équations de réaction chimique entre le CO_2 atmosphérique et les différents hydrates cimentaire, qui, dans le cas de bétons FCH/bas-pH, se trouvent être des C-S-H primaires et secondaire de différents rapport C/S. à partir de la loi de conservation de la masse, il est possible d'écrire la deuxième loi de Fick en fonction des concentrations de CO_2 et des C-S-H. Ces nouvelles équations sont intégrées dans le modèle. L'évolution de la porosité observée lors des essais expérimentaux est aussi traduit en équation pour être prises en compte dans ce modèle. Les paramètres et les conditions initiales ont été intégrés en fonction des résultats obtenus expérimentalement.

Les impacts des discrétisations spatiales et temporelles ont été étudiés à travers différentes tailles de mailles et de séquences de pas de temps. Il en ressort que plus la tailles des mailles et la séquence de pas de temps sont petites, plus les résultats sont précis mais demande plus de temps pour résoudre les calculs numériques. D'après ces études, les tailles de mailles, ainsi que la séquence de pas de temps ont été choisis.

Enfin, le modèle a été validé en comparant les résultats obtenus par le modèle avec ceux obtenus en littérature et en reprenant les mêmes paramètres d'entrée.

La deuxième étape est celle de la prise en compte de la surface rugueuse des échantillons de bétons afin de s'approcher de la réalité. Un modèle développé sous Cast3M permet de générer automatiquement des surfaces rugueuses aléatoires. Ce modèle est utilisé pour créer la surface en contact avec le CO_2 atmosphérique. L'influence de la surface rugueuse sur la profondeur de pénétration est étudiée. Il en ressort que cette influence disparaît au-delà d'une profondeur de 1 cm.

Pour plus se rapprocher de la réalité, un modèle mésoscopique prenant en compte des granulats est utilisé. Les résultats obtenus montrent que les granulats augmentent la profondeur de pénétration. Afin de pouvoir prendre en compte ce décalage à partir de modèle sans granulat, la différence entre les résultats pour matériau homogène est calculée et se trouve être linéaire en fonction du temps. Il est alors possible d'interpoler les résultats de béton à partir des résultats homogènes.

Un dernier modèle est réalisé en prenant en compte ce coefficient. Ce dernier calcul se fait sur 300 ans, mais afin de ne pas prendre trop de temps ni de ressource, les calculs sont réalisés sur un maillage d'un élément de hauteur. Les résultats montrent que la profondeur de pénétration de CO_2 au bout de 300 ans est de 8 cm et ne semble pas stagner. Une profondeur plus importante pour un temps de calcul plus long devrait être envisagé.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Le béton FCH/bas-pH étudié est composé d'un liant ternaire mélangeant clinker, fumée de silice et de laitier de haut fourneau permettant de diminuer la chaleur d'hydratation. L'ajout des additions permet de diminuer le pH de la solution interstitielle par consommation de portlandite induite par réactions pouzzolaniques. Ce béton est en contact avec l'eau du Callovo-Oxfordien chargée en carbonate et en sulfates. Cette étude cherche donc à vérifier la durabilité de ce béton face à la carbonatation et l'attaque sulfatique externe.

Un protocole permettant de simuler les attaques accélérées des carbonates et des sulfates, découplées et couplées, est mis au point. Une fois les échantillons attaqués, et pour différentes échéances de temps, ils sont caractérisés et les résultats comparés à ceux des échantillons sains. L'analyse de la minéralogie est réalisée par DRX. Le réseau poreux est analysé par différentes méthodes complémentaires en terme de taille : nano-porosité (par adsorption de gaz), porosité capillaire (par absorption capillaire, imbibition capillaire, perméabilité au gaz et diffusion des chlorures) et porosité globale (par porosité accessible à l'eau). Le comportement mécanique est analysé par des mesures de module d'Young, de résistance à la compression et à la flexion ainsi que par le calcul de l'énergie de fissuration. Enfin, l'interface est analysée par mesure de la rugosité et de la résistance au cisaillement. Les caractéristiques sont comparées à celles du matériau sain pour appréhender les modifications liées aux attaques.

Les résultats obtenus permettent de dresser les conclusions générales suivantes.

- Hydratation du béton FCH/bas-pH :

L'analyse de la minéralogie de ce béton FCH/bas-pH est réalisée après 3 mois de cure sous eau et avant d'être placés sous attaque chimique. Le diffractogramme obtenu révèle l'absence de pic de portlandite, traduisant sa totale consommation par les réactions pouzzolaniques de la fumée de silice et du laitier. Des pics peu intenses d'ettringite sont aussi observés. La déformation de la ligne de base du diffractogramme suggère la présence de C-S-H.

La mesure de la porosité accessible à l'eau pour des échantillons ayant été placés en cure pendant 15 mois montre une diminution par rapport celle d'échantillons après 3 mois de cure. Ces résultats indiquent une poursuite de l'hydratation des bétons FCH/bas-pH au-delà de 3 mois de cure, ce qui est en accord avec la lente hydratation du laitier de hauts fourneaux contenu dans les bétons FCH/bas-pH.

- Effets de la carbonatation sous eau sur propriétés du béton FCH/bas-pH :

Des pics intenses de calcite sont visibles sur les diffractogrammes obtenus par DRX après 6 et 12 mois d'attaque par immersion dans une solution riche en carbonates. De la vaterite est observée après 6 mois d'attaque, mais disparaît au bout de 12 mois étant métastable par rapport à la calcite, elle se transforme en celle-ci par la suite.

Les résultats des mesures de surfaces spécifiques BET, d'absorption et d'imbibition capillaires prouvent un raffinement de la porosité sur toutes les classes de pores avec une diminution se chiffrant en ordre de grandeur. Il est dû à une précipitation importante dans les réseaux poreux et à la segmentation des pores par la précipitation de la calcite, produit de

réaction des carbonates avec le calcium dissout des C-S-H. Les faibles évolutions de la porosité accessible à l'eau, de la perméabilité intrinsèque et du coefficient de diffusion des chlorures suite à la carbonatation confirment une précipitation diffuse de la calcite dans la zone attaquée des échantillons FCH/bas-pH, à l'inverse des bétons contenant de la portlandite pour lesquels un front net de précipitation correspondant à la transformation portlandite/calcite est observé. Ces conclusions sont confirmées par la caractérisation de la rugosité de surface des bétons FCH/bas-pH, inchangée suite à la carbonatation.

Du point de vue mécanique, la résistance à la compression n'évolue pas dans un premier temps (les 6 premiers mois), mais diminue par la suite. Ces résultats dévoilent une compétition entre les réactions de dissolution des hydrates et de précipitation de la calcite. Dans un premier temps (à 6 mois), la calcite précipite suffisamment pour compenser la dissolution des hydrates et permettre une reprise des efforts en compression. Dans un second temps (à 12 mois), cette précipitation ne suffit plus et la résistance diminue. La diminution de la résistance à la flexion et l'augmentation de la résistance au cisaillement montrent que la calcite, par ses propriétés mécaniques différentes de celles des hydrates et un manque de cohésion avec la matrice cimentaire, induit un désordre mécanique dans la matrice cimentaire. Autrement dit, il y a beaucoup de zones non liées avec des propriétés mécaniques différentes. Il est donc plus difficile de propager une fissure (au sein de la matrice ou au niveau des aspérités), qui changent de direction à chaque croisement avec une zone d'une résistance plus élevée. La surface de fissuration augmente donc, confirmé par l'augmentation de l'énergie de fissuration, ce béton n'est donc pas plus fragile.

Il est donc à souligner que lors de la carbonatation, la précipitation diffuse de calcite impacte à la fois la minéralogie et la porosité, mais ses effets se compensent d'un point de vue porosité macroscopique, les propriétés de transfert analysées étant peu modifiées. Cependant ce précipité ne participe pas à la cohésion des hydrates et crée du désordre au sein de la matrice cimentaire.

- *Effets de l'attaque sulfatique externe sur les propriétés du béton FCH/bas-pH :*

Les diffractogrammes obtenus à 3 et 6 mois ne montrent aucun pic de sulfoaluminates cristallins, suggérant une absence de réactivité chimique des aluminates présents dans ce liant et une faible sensibilité des bétons FCH/bas-pH à cette attaque.

Les surfaces spécifiques BET, l'absorption capillaire, l'imbibition capillaire et la perméabilité au gaz sont comparables à celles des échantillons sains, ce qui confirme la faible sensibilité du béton FCH/bas-pH à l'attaque sulfatique externe. Cependant, la diminution de la porosité (à 3 et 6 mois), l'augmentation du coefficient de Klinkenberg (à 3 mois) et l'impossibilité de réaliser la diffusion des chlorure (à 6 mois) suggèrent une obstruction de plus en plus importante de la porosité ouverte. La ou les phases ayant précipité dans la porosité n'étant pas observées par DRX, on peut donc les considérer comme amorphes.

La résistance à la compression diminue à la suite de cette attaque : le précipité ne compense pas la dissolution des hydrates et ne participe pas à la reprise d'efforts. Le désordre créé par la dissolution des hydrates induit l'augmentation de la résistance à la flexion et de l'énergie de fissuration. La résistance au cisaillement augmente à la suite de cette attaque, mais

la dilatance diminue, confirmant la présence d'un produit précipitant en surface et non en profondeur.

Le béton FCH/bas-pH semble donc peu sensible à l'attaque sulfatique externe contrairement aux béton ordinaires : pas de sulfoaluminates expansifs observés et les propriétés sont peu modifiées. Seul un produit amorphe issu de cette attaque se forme à la surface des échantillons et ne compense pas la dissolution des hydrates. Une diminution de la cohésion de la matrice cimentaire est observé par dissolution des hydrates.

- Effets de l'attaque couplée sur les propriétés du béton FCH/bas-pH :

La précipitation de calcite induite par cette attaque couplée est identifiée sur les diffractogrammes mais aucun sulfoaluminate de calcium n'est identifiable. Cette précipitation diminue la porosité ouverte, même si ni la perméabilité intrinsèque, ni l'imbibition capillaire à 3 mois n'évoluent par rapport à l'état sain. Après 6 mois d'attaque, l'imbibition capillaire démontrent un début de raffinement de la porosité, confirmée par les résultats d'absorption, de diffusion des chlorures et du calcul du coefficient de Klinkenberg. De ces observations, on peut supposer que la précipitation de la calcite ne prend le dessus qu'à partir de 6 mois en présence de sulfates, et donc une cinétique de réaction plus lente par rapport à la carbonatation seule. La précipitation de la calcite pourrait être gênée par la précipitation en surface du produit issu de l'attaque sulfatique.

Cette cinétique particulière est mise en avant lors de l'analyse de la résistance à la compression qui montre une reprise d'efforts au bout de 6 mois seulement. Avant, la résistance à la compression chute suite à la décalcification des hydrates, non compensée par la précipitation de calcite. La calcite produite à 6 mois crée un désordre qui tend à augmenter l'énergie de fissuration. Enfin, les effets antagonistes des deux attaques se compensent pour la résistance à la flexion et au cisaillement, puisque celles-ci évoluent peu par rapport à l'état sain.

L'attaque couplée est donc la somme des attaques simples : diminution de la nanoporosité et des pores capillaires comme pour la carbonatation, et diminution de la porosité accessible à l'eau comme pour l'attaque sulfatique. Il y a une synergie entre les réactions, la pénétration des carbonates, la dissolution des hydrates, la précipitation de calcite et la pénétration de sulfates.

- Modélisation de la diffusion de CO_2 sous Cast3M

Un modèle homogène à surface lisse est d'abord réalisé en prenant en compte la consommation de C-S-H et de CO_2 pour former de la calcite. La seconde loi de Fick et la loi de conservation de la masse sont utilisées pour traduire la consommation de CO_2 et de C-S-H en fonction du temps ainsi que la diffusion de CO_2 dans le temps. Des analyses sur les discrétisations spatiales et temporelle sont réalisées afin de choisir les bonnes tailles de mailles et de pas de temps. Le modèle réalisé est validé en retrouvant les résultats expérimentaux et modélisés par Papadakis *et al.* pour la diffusion de CO_2 pendant dix jours de carbonatation atmosphérique. Enfin, les paramètres (porosité, saturation etc.) trouvés expérimentalement dans cette thèse sont incrémentés dans le modèle de diffusion de CO_2 sous Cast3M.

Puis deux études ont été réalisées sur l'impact d'une surface rugueuse ainsi que des granulats sur la profondeur de la pénétration de CO₂. Les résultats montrent qu'au-delà de 1 cm de pénétration, la surface rugueuse n'avait plus d'impact sur le front de pénétration. Il a aussi été vu que les granulats ont pour effet de diminuer la profondeur de pénétration. En comparant les résultats obtenue pour un matériaux homogène (sans granulats) et un matériau avec granulats, il apparait que la différence entre les deux résultats augmente linéairement avec le temps. Il est donc possible de déterminer une fonction permettant de passer des résultats homogènes aux résultats avec granulats.

Cette fonction a été utilisée pour le calcul de 300 ans, réalisé sur un matériau homogène. Les résultats au montré qu'au bout 300 ans, la profondeur de pénétration de CO₂ est de 8 cm mais semble augmenter au-delà de 300 ans. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser un modèle non linéaire pour ces bétons.

- Perspectives :

Pour compléter ses travaux, différentes perspectives autant expérimentales que numériques peuvent être envisagées.

Il est nécessaire de continuer l'étude de ce système particulier pour comprendre la réactivité chimique et le système d'équilibre des deux attaques :

- des analyses complémentaires comme des analyses MEB/EDS, la spectroscopie Raman, ou des mesures d'ATG/ATD peuvent être réalisées afin de localiser les sulfates dans la matrice cimentaire et mieux comprendre leur mécanisme d'attaque. La première méthode permettant de quantifier des éléments présents dans la matrice cimentaire, la deuxième permettant d'analyser et de quantifier les liaisons chimiques des sulfates, par exemple et la dernière permettant de faire une étude sur la composition et analysant les pertes de masse. Elles permettront ainsi d'identifier quel produit obstrue la porosité en surface et induit la diminution de la porosité accessible à l'eau ;
- des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure peuvent être utiles afin d'analyser les effets des attaques sur la porosité comprise entre 10 nm et 0,1 mm. Cette porosité comprend la porosité capillaire, inter-hydrates et une partie de la macroporosité (bulle d'air entraînée ou microfissures) ;
- réaliser des essais d'Afm permettrait de relier la nano-échelle à la macro-échelle ;
- continuer l'étude de l'équilibre dans le temps.

Enfin, une poursuite d'étude permettrait de réaliser un modèle prenant en compte la décalcification et l'équilibre des concentrations de Ca²⁺ solides et en solution ainsi qu'un modèle chemo-mécanique permettrait de modéliser non seulement la diffusion de CO₂ mais aussi la précipitation de calcite, et de relier l'avancement des réactions chimique à l'évolution des propriétés mécanique. Il serait tout aussi intéressant d'analyser à partir de quand la profondeur de pénétration de CO₂ se stabilise dans le temps.

BIBLIOGRAPHIE

[A]

- Adenot, F., and Aspart, A. (1997). "Dégradation accélérée au nitrate d'ammonium. Protocole et exemples de résultats." *Note technique du CEA*, SESD 97.35.
- Adenot, F., and Buil, M. (1992). "Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water." *Cement and Concrete Research*, 22(2-3), 489-496.
- AFPC-AFREM. (1997). *Durabilité des bétons "méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité."* Compte-rendu des journées techniques, Toulouse.
- Allen, A. J., Thomas, J. J., and Jennings, H. M. (2007). "Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement." *Nature Materials*, 6(4), 311-316.
- Andra. (2005). *Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue - Tome 2: Matériaux cimentaires.* Collection Les Rapports, Rapport Andra.
- Andra. (2012). *Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue - Tome 2: Les matériaux cimentaires.* Rapport Andra.
- Arel, H. Ş., and Thomas, B. S. (2017). "The effects of nano- and micro-particle additives on the durability and mechanical properties of mortars exposed to internal and external sulfate attacks." *Results in Physics*, 7, 843-851.
- Atiş, C. D. (2003). "Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash." *Construction and Building Materials*, 17(3), 147-152.
- Auroy, M. (2014). "Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires." thèse de doctorat, Université Paris-Est, Paris.
- Auroy, M., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J.-M., Charpentier, T., Moskura, M., and Bourbon, X. (2015). "Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials." *Cement and Concrete Research*, 74, 44-58.
- Auroy, M., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J.-M., Charpentier, T., Moskura, M., and Bourbon, X. (2018). "Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking." *Cement and Concrete Research*, 109, 64-80.

[B]

- Bandis, S. (1981). "Experimental Studies of Scale Effects on the Shear Behaviour of Rock Joints." 21.
- Baroghel-Bouny, V. (1994). "Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances."
- Baroghel-Bouny, V. (2005). "Nouvelle approche de la durabilité du béton. Méthodologie et exemples." 20.
- Baron - Olivier. (1996). *La durabilité des bétons.* Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées.
- Barton, N. (1976). "The shear strength of rock and rock joints." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 13(9), 255-279.
- Bogue, R. H. (1929). "Calculation of the compounds in Portland cement." *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1, 192-197.
- Borges, P. H. R., Costa, J. O., Milestone, N. B., Lynsdale, C. J., and Streatfield, R. E. (2010). "Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS." *Cement and Concrete Research*, 40(2), 284-292.
- Boussa, H., Tognazzi-Lawrence, C., and Borderie, C. L. (2001). "A model for computation of leakage through damaged concrete structures." 9.
- Branch, J. L., Epps, R., and Kosson, D. S. (2018). "The impact of carbonation on bulk and ITZ porosity in microconcrete materials with fly ash replacement." *Cement and Concrete Research*, 103, 170-178.
- Bresson, A. (2006). "Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge." Université de Laval.
- Brown, P. W. (1981). "An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment." *Cement and Concrete Research*, 11, 719-727.

Brown, P. W., and Badger, S. (2000). "The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack." *Cement and Concrete Research*, 30(10), 1535–1542.

[C]

- Cau Dit Coumes, C., Courtois, S., Nectoux, D., Leclercq, S., and Bourbon, X. (2006). "Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories." *Cement and Concrete Research*, 36, 2152–2163.
- Cazaux, J., and Despujols, J. (1992). "Tomographie à rayons X." *Techniques de l'ingénieur. Archives*, 1.
- Cefis, N., and Comi, C. (2017). "Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete." *Cement and Concrete Research*, 93, 57–70.
- Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W., and Jennings, H. M. (2004). "Solubility and structure of calcium silicate hydrate." *Cement and Concrete Research*, 34, 1499–1519.
- Codina, M. (2007). "Les bétons bas pH-Formulation, caractérisation et étude à long terme." thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- Cody, A. M., Lee, H., Cody, R. D., and Spry, P. G. (2004). "The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite [Ca₃Al(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O." *Cement and Concrete Research*, 34(5), 869–881.
- Courard, L., Darimont, A., Schouterden, M., Ferauche, F., Willem, X., and Degeimbre, R. (2003). "Durability of mortars modified with metakaolin." *Cement and Concrete Research*, 33(9), 1473–1479.

[D]

- Damidot, D., and Glasser, F. P. (1992). "THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF THE CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O." *Cement and Concrete Research*, 22, 1179–1191.
- Damidot, D., and Glasser, F. P. (1993). "Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25° C and the influence of Na₂O." *Cement and Concrete Research*, 23, 221–238.
- Damidot, D., and Glasser, F. P. (1995). "Investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 25°C by thermodynamic calculations." *Cement and Concrete Research*, 25, 22–28.
- Dauzères, A., Le Bescop, P., Cau-Dit-Coumes, C., Brunet, F., Bourbon, X., Timonen, J., Voutilainen, M., Chomat, L., and Sardini, P. (2014). "On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO₂ partial pressure." *Cement and Concrete Research*, 58, 76–88.
- De Noirfontaine, M.-N. (2000). "Etude structurale et cristallographie des composés du ciment anhydre." Ecole Polytechnique X.
- Delagrave, A., Marchand, J., and Samson, E. (1996). "Prediction of diffusion coefficients in cement-based materials on the basis of migration experiments." *Cement and Concrete Research*, 26(12), 1831–1842.
- Deng, G., He, Y., Lu, L., and Hu, S. (2020). "Evolution of aluminate hydrate phases in fly ash-cement system under the sulfate conditions." *Construction and Building Materials*, 252, 119045.
- Dixon, D. A., Martino, J. B., Vignal, B., Masumoto, K., and Fujita, T. (2007). "Overview of the evolution, performance and state of a bentonite-based tunnel seal after 5 years of operation." *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(8–14), 741–752.
- Drouet, E. (2010). "Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques." thèse de doctorat, ENSC, Cachan.

[E]

- El Bied, A., and Sulem, J. (2003). "Adaptation du mode opératoire pour la réalisation d'essais en compression « vraie » sur les roches." *Revue Française de Géotechnique*, (103), 43–60.
- El-Diadamony, H., Amer, A. A., Sokkary, T. M., and El-Hoseny, S. (2016). "Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes." *HBRC Journal*.

Engelder, J. T., and Scholz, C. H. (1976). "The role of asperity indentation and ploughing in rock friction—II." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 13(5), 155–163.

[F]

Flamand, R. (2000). *Validation d'un modèle de comportement mécanique pour les fractures rocheuses en cisaillement* /. Université du Québec à Montréal ;, Montréal.

[G]

García Calvo, J. L., Hidalgo, A., Alonso, C., and Fernández Luco, L. (2010). "Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories Resistance against ground waters aggression." *Cement and Concrete Research*, 40, 1290–1297.

Garcia, V., and Verdier, J. (2009). "Optimisation des formulations de bétons 'bas pH.'" Andra.

Gentier, S. (1986). "Morphologie et comportement hydromécanique d'une fracture naturelle dans le granite sous contrainte normale - Etude expérimentale et théorique." Université d'Orléans.

Ghrichi, M., Kenai, S., and Meziane, E. (2006). "Mechanical and durability properties of cement mortar with Algerian natural pozzolana." *Journal of Materials Science*, 41, 6965–6972.

Gollop, R. S., and Taylor, H. F. W. (1996). "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. comparison of different slag blends." *Cement and Concrete Research*, 26(7), 1029–1044.

Grange, S., and Prensier, J.-L. (2007). "La mécanique de la rupture et la mesure de la ténacité." 10.

[H]

Hussain, S., Bhunia, D., and Singh, S. B. (2017). "Comparative study of accelerated carbonation of plain cement and fly-ash concrete." *Journal of Building Engineering*, 10, 26–31.

Hyvert, N., Sellier, A., Duprat, F., Rougeau, P., and Francisco, P. (2010). "Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation." *Cement and Concrete Research*, 40(11), 1582–1589.

[I]

Indraratna, B., Price, J., Ranjith, P., and Gale, W. (2002). "Some aspects of unsaturated flow in jointed rock." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 39(5), 555–568.

[J]

Jaffel, H. (2007). "Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre."

[K]

Kallel, H. (2016). "Influence de la température et de l'hygrométrie sur le comportement instantané du béton." thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Anglet.

Khaddour, F. (2014). "Amélioration de la production de gaz des 'Tight Gas Reservoirs.'" thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau.

Khelifa, M. R. (2009). "Effet de l'attaque sulfatique externe sur la durabilité des bétons autoplaçants." thèse de doctorat, Université d'Orléans et Université de Constantine.

Klinkenber, L. J. (1941). "THE PERMEABILITY OF POROUS MEDIA TO LIQUIDS AND GASES." 14.

[L]

- Lavoisier, A. L. (1793). *Traité élémentaire de Chimie, pr^{senté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes}*. Cuchet, Paris.
- Lawrence, R. M., Mays, T. J., Rigby, S. P., Walker, P., and D'Ayala, D. (2007). "Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars." *Cement and Concrete Research*, 37, 1059–1069.
- Legrain, H. (2007). "Etude de l'influence de la rugosité sur l'écoulement de fluide dans les fissure rocheuses."
- Leung Pah Hang, T. (2015). "Les bétons bas pH: comportements initial et différé sous contraintes externes." thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Kulik, D. A., and Scrivener, K. (2016). "Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate." *Cement and Concrete Research*, 85, 111–121.
- Li, G., Zhang, A., Song, Z., Liu, S., and Zhang, J. (2018). "Ground granulated blast furnace slag effect on the durability of ternary cementitious system exposed to combined attack of chloride and sulfate." *Construction and Building Materials*, 158, 640–648.
- Li, S., and Roy, D. M. (1986). "Investigation of relations between porosity, pore structure, and C1-diffusion of fly ash and blended cement pastes." *Cement and Concrete Research*, 16, 749–759.
- Lin, W. Y., Heng, K. S., Sun, X., and Wang, J.-Y. (2015). "Influence of moisture content and temperature on degree of carbonation and the effect on Cu and Cr leaching from incineration bottom ash." *Waste Management*, 43, 264–272.
- Lothenbach, B., and Nonat, A. (2015). "Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition." *Cement and Concrete Research*, 78, 57–70.

[M]

- Ma, X., Çopuroğlu, O., Schlangen, E., Han, N., and Xing, F. (2018). "Expansion and degradation of cement paste in sodium sulfate solutions." *Construction and Building Materials*, 158, 410–422.
- Maleki Dizaj, S., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H., Adibkia, K., and Lotfipour, F. (2015). "Calcium carbonate nanoparticles as cancer drug delivery system." *Expert Opinion on Drug Delivery*, 12(10), 1649–1660.
- Maltais, Y., Samson, E., and Marchand, J. (2004). "Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments—Laboratory validation." *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1579–1589.
- Marache, A. (2002). "Comportement mécanique d'une fracture rocheuse sous contraintes normal et tangentielle." Ecole centrale de Paris, Paris.
- Martino, J. B., Dixon, D. A., Kozak, E. T., Gascoyne, M., Vignal, B., Sugita, Y., Fujita, T., and Masumoto, K. (2007). "The tunnel sealing experiment: An international study of full-scale seals." *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(1–7), 93–107.
- Martino, J. B., Dixon, D. A., Vignal, B., and Fujita, T. (2006). "The Tunnel Sealing Experiment: The Construction and Performance of Full Scale Clay and Concrete Bulkheads at Elevated Pressure and Temperature." *TOPSEAL. Olkiluoto*, 11–16.
- Martino, J. B., Dixon, D., Stroes-Gascoyne, S., Guo, R., Kozak, E. T., Gascoyne, M., Fujita, T., Vignal, B., Sugita, Y., and Masumoto, K. (2008). "The tunnel sealing experiment 10 year summary report." *Atomic Energy of Canada Limited (AECL) Project Report URL-121550-REPT-001, Revision 0*.
- Merah, A., and Krobba, B. (2017). "Effect of the carbonatation and the type of cement (CEM I, CEM II) on the ductility and the compressive strength of concrete." *Construction and Building Materials*, 148, 874–886.
- Miller P, F., VVANDOME F., A., and MCBREWSTER, J. (2010). *Archimède: Vis d'Archimède, Poussée d'Archimède, Spirale d'Archimède, Quadrature de la parabole*. Broché.
- Moorehead, D. R. (1986). "Cementation by the carbonation of hydrated lime." *Cement and Concrete Research*, 16(5), 700–708.
- Morandea, A., Thiéry, M., and Dangla, P. (2015). "Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash." *Cement and Concrete Research*, 67, 226–236.

[N]

- Neves, R., da Fonseca, B. S., Branco, F., de Brito, J., Castela, A., and Montemor, M. F. (2015). "Assessing concrete carbonation resistance through air permeability measurements." *Construction and Building Materials*, 82, 304–309.
- NF EN 196-1. (2016). *Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances*. AFNOR.
- NF EN 197-1. (2012). *Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments corants*. AFNOR.
- NF EN 206. (2014). *Béton - Spécification, performances, production et conformité*. AFNOR.
- NF EN 206/CN. (2014). *Béton - Spécification, performance, production et conformité - Complément national à la norme NF EN 206*. AFNOR.
- NF EN 12350-2. (2012). *Essais pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement*. AFNOR.
- NF EN 12350-7. (2012). *Essais pour béton frais - Partie 7 : Teneur en air - Méthode de la compressibilité*. AFNOR.
- NF EN 12390-7. (2019). *Essais pour béton durcis - Partie 7 : masse volumique du béton durci*.
- NF EN 15167-1. (2006). *Laitier granulé de haut fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : Définitions, exigences et critères de conformité*. AFNOR.
- Nguyen, V.-H. (2005). "Couplage dégradation chimique - comportement en compression du béton." ENPC, Paris.
- Nouailletas, O. (2013). "Comportement d'une discontinuité dans un géomatériau sous sollicitation chemo-mécanique : expérimentations et modélisations." Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour & Université de Sherbrooke, Pau & Sherbrooke.

[O]

- Onofrei, M., Gray, M. N., Coons, W. E., and Alcorn, S. R. (1992). "High performance cement-based grouts for use in a nuclear waste disposal facility." *Waste Management*, 12(2–3), 133–154.

[P]

- Pan, Z., Chen, A., Ma, R., Wang, D., and Tian, H. (2018). "Three-dimensional lattice modeling of concrete carbonation at meso-scale based on reconstructed coarse aggregates." *Construction and Building Materials*, 192, 253–271.
- Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N. (1991). "EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND MATHEMATICAL MODELING OF THE CONCRETE CARBONATION PROBLEM." 46, 6.
- Pellet, M. (2013). "Caractérisation non entière de systèmes biologiques: application au muscle squelettique et au poumon."
- Perlot, C. (2005). "INFLUENCE DE LA DÉCALCIFICATION DE MATERIAUX CIMENTAIRES SUR LES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT: APPLICATION AU STOCKAGE PROFOND DE DÉCHETS RADIOACTIFS." 256.
- Pipilikaki, P., Papageorgiou, D., Dimitroula, M., Chaniotakis, E., and Katsioti, M. (2009). "Microstructure changes in mortars attacked by sulphates at 5°C." *Construction and Building Materials*, 23, 2259–2264.
- Pipilikaki, P., Papageorgiou, D., Teas, Ch., Chaniotakis, E., and Katsioti, M. (2008). "The effect of temperature on thaumasite formation." *Cement and Concrete Composites*, 30, 964–969.

[R]

- Rondeux, M., Courard, L., Michel, F., Vanhamme, G., Pierre, C., Pollet, V., Lecomte, L., and Dieryck, V. (2014). "Durabilité des ciments ternaires à base de laitiers vis-à-vis des attaques sulfatiques." Douai, France, 1–9.
- Rossen, J. E., Lothenbach, B., and Scrivener, K. L. (2015). "Composition of C–S–H in pastes with increasing levels of silica fume addition." *Cement and Concrete Research*, 75, 14–22.
- Rouquerol, F. (2003). "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux." 24.

Bibliographie

- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Beurroies, I., Llewellyn, P., and Denoyel, R. (2017). "Texture des matériaux divisés - Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux." *Techniques de l'ingénieur. Matériaux*, 4.
- Rousseau, B. (2010). "Interfaces fragiles des ouvrages hydrauliques: morphologie et comportement mécanique." Université de Bordeaux.
- Roux, S. (2008). "Evaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle." Manuscrit de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg 1, Strasbourg.
- Rozière, E. (2007). "Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle." Ecole Centrale de Nantes, Nantes.
- Rozière, E., Loukili, A., El Hachem, R., and Grondin, F. (2009). "Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks." *Cement and Concrete Research*, 39(12), 1188–1198.
- Ruste, J. (2009). "Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation." 23.

[S]

- Santhanam, M., Cohen, M. D., and Olek, J. (2002). "Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars." *Cement and Concrete Research*, 32(4), 585–592.
- Šauman, Z. (1971). "Carbonization of porous concrete and its main binding components." *Cement and Concrete Research*, 1(6), 645–662.
- Scherer, G. W. (2004). "Stress from crystallization of salt." *Cement and Concrete Research*, 34, 1613–1624.
- Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Neuenschwander, J., and Scrivener, K. (2009). "Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements." *Cement and Concrete Research*, 39(12), 1111–1121.
- Scrivener, K., Snellings, R., and Lothenbach, B. (Eds.). (2016). *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. CRC Press, Boca Raton.
- Skinner, L. B., Chae, S. R., Benmore, C. J., Wenk, H. R., and Monteiro, P. J. M. (2010). "Nanostructure of Calcium Silicate Hydrates in Cements." *Physical Review Letters*, 104(19), 195502.
- Stephant, S. (2015). "Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires." Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Sterpenich, J., Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., and Grgic, D. (2009). "Experimental ageing of oolitic limestones under CO₂ storage conditions Petrographical and chemical evidence." *Chemical Geology*, 265, 99–112.

[T]

- Thiery, C. (2013). "Tomographie à rayons X." *Techniques de l'ingénieur. Mesures - Analyses*, 3.

[V]

- Vinsot, A., Mettler, S., and Wechner, S. (2008). "In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition." *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33, S75–S86.

[W]

- Wu, B., and Ye, G. (2017). "Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation." *Construction and Building Materials*, 145, 52–61.
- Wu, L., Farzadnia, N., Shi, C., Zhang, Z., and Wang, H. (2017). "Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review." *Construction and Building Materials*, 149, 62–75.

[Y]

- Yokozeki, K., Watanabe, K., Sakata, N., and Otsuki, N. (2004). "Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment." *Applied Clay Science*, 26(1–4), 293–308.

[Z]

- Zhang, Z., Jin, X., Lin, S., and Bi, J. (2019). "Direct shear behavior of sulfate-exposed shotcrete: Experimental and modelling research." *Construction and Building Materials*, 210, 607–619.
- Zhang, Z.-Y., Zhou, J.-T., Zou, Y., Yang, J., and Bi, J. (2020). "Change on shear strength of concrete fully immersed in sulfate solutions." *Construction and Building Materials*, 235, 117463.

ANNEXES

Annexe 1 : Fiches techniques des constituants du béton FCH/bas-pH

Fiche technique du ciment CEM I

Fiche technique de la fumée de silice


Fiche technique du laitier de haut fourneau

Fiche technique du sable 0/4

Fiche technique du gravillon 4/12,5

FICHE TECHNIQUE PRODUIT

CIMENTES




USINE DU TEIL

CEM I 52,5 N - SR 5 CE PM-CP2 NF HTS

0 825 888 425

Service 24h/24h
+ prix appel

Déclaration de Performance n°
0332-CPR-1203



NF EN 197-1 NF P 15-317 NF P 15-318

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

	DP (mm)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa)			M/V (g/cm ³)	SSB (cm ³)	Demande en eau (%)	Q41 (J/g)	L*
			1 jour	2 jours	28 jours					
Val. moyenne	190	1	19,8	33,4	67,4	3,18	3640	26,7	309	63
Val. garantie	> 60	< 5		> 18	> 50					

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

	Valeur moyenne	Valeur garantie		Valeur moyenne
SO ₃ (%)	2,2	± 2,5	Alcalins équivalents (Na ₂ O + 0,658 K ₂ O) (%)	0,2
Chlorures Cl ⁻ (%)	0,03	± 0,1	Alcalins actifs (selon la norme NF P 15-454) (%)	0,2
Perte au feu 950°C (%)	1,4	± 3	Vc coefficient de variation des alcalins actifs	0,14
Insolubles (%)	0,4	± 0,75		
S ⁻ (%)	0	± 0,2		


CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :

Clinker Portland LE TEIL		Constituants secondaires	
	87,0%		13,0%
C3S + C2S (%)	84	Calcaire	
CaO/SiO ₂	2,8	Fines de cuisson	
MgO (%)	0,9	Laitier de haut fourneau	
C3S (%)	67		
C2S (%)	17		
C3A (%)	4		
C4AF (%)	7		
		Total des constituants	100%


AUTRES CONSTITUANTS

Gypse (%)	2,5
Agent de mouture AMA 32E - Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,04

LIVRAISON EN VRAC









Date de révision : 29/01/2018

Les données figurant sur le présent fiche technique sont la propriété de LafargeHolcim Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif, ils sont susceptibles de varier dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de LafargeHolcim Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel ou sur notre site Internet www.lafarge-france.fr

Figure vii : Fiche technique du CEM I.



Notice technique
Edition 01.2018
 CONDENSIL[®] S95 DM

CONDENSIL[®] S95 DM

Fumée de silice densifiée, addition pour bétons haute durabilité et hautes, très hautes et ultra hautes performances

Conforme à la Norme NF EN 13263-1,2 : 2009, Marquage CE

N° d'enregistrement REACH 01-2119486866-17-0005

Code CAS 69012-64-2

Code EINECS 273-761-1

CARACTERISTIQUES GENERALES	
Présentation	CONDENSIL [®] S95 DM est une fumée de silice ultrafine obtenue lors de la fabrication du silicium.
Domaines d'application	<p>La fumée de silice CONDENSIL[®] S95 DM permet de fabriquer des :</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Bétons à haute durabilité résistants en milieux agressifs : <ul style="list-style-type: none"> - domaines agricoles : ensilage, stockage d'engrais, aires de stabulation... - milieu industriel : industries chimiques et agro-alimentaires, sucreries, conserveries, laiteries, bacs de rétention... - stations-service : béton en contact d'huiles et de carburants - milieu marin : digue, aménagement portuaire ... - zone de montagne : présence d'eau pure, d'eau séléniteuse + gel dégel ou de sels de déverglaçage - stations d'épuration, égouts, caniveaux... ■ Bétons à hautes résistances (BHP, BTHP et BUHP) ■ Bétons pompables ■ Bétons projetés
Caractères généraux	<p>CONDENSIL[®] S95 DM confère aux bétons les propriétés suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ améliore les performances mécaniques à long terme : résistances en compression, flexion et traction ■ augmente le module d'élasticité ■ réduit le fluage ■ améliore la résistance à l'abrasion et à l'érosion ■ améliore la durabilité en milieux agressifs ■ diminue les risques d'expansion dus aux phénomènes d'alcali-réaction et de la réaction sulfatique interne (RSI) ■ diminue la perméabilité aux gaz et aux liquides ■ facilite le pompage de tous les bétons même peu dosés en ciment ■ réduit le risque de ségrégation du béton
CARACTERISTIQUES TECHNIQUES	
Coloris	Gris
Conditionnement	<ul style="list-style-type: none"> ■ Vrac (toutes quantités jusqu'à 25 tonnes = ≈ 55 m³) ■ Big bag (≈ 900 kg)
Stockage	<ul style="list-style-type: none"> ■ Vrac : silo étanche d'un volume suffisant et spécialement équipé (nous contacter). ■ Big bag dans un local à l'abri de l'humidité.
Conservation	En silo ou dans son emballage d'origine intact, le produit se conserve 3 ans.

DONNEES TECHNIQUES		
EN 13263 - 1,2 : 2009*		Valeurs observées**
Densité apparente	0.45 ± 0.1	0.45 ± 0.05
Densité réelle	2.24	
Surface spécifique BET (m ² /g)	Entre 15 et 35	22 ± 2
Teneur en SiO ₂	≥ 85 %	95 % ± 2
Teneur en Si élémentaire	≤ 0.4 %	0.14 % ± 0.05
Teneur en Na ₂ O équivalent	≤ 1.0 %	0.75 % ± 0.5
Teneur en SO ₂	≤ 2.0 %	0.35 % ± 0.50
Teneur en Cl	≤ 0.1%	0.01 % ± 0.01
Indice d'activité à 28 j	≥ 100	≥ 103
Perte au feu	≤ 4.0 %	2 % ± 0.5
Teneur CaO	≤ 1.0%	0.8 % ± 0.1
* Valeurs contractuelles		** Valeurs non contractuelles
CONDITIONS D'UTILISATION		
Consommation / Dosage	Le dosage peut être compris entre 5 à 10 % du poids du ciment. Le dosage le plus courant est de 8 % du poids du ciment.	
Mise en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> ■ CONDENSIL[®] S95 DM doit être pesé dans la bascule à ciment avec le ciment pour le vrac ou introduit avec le ciment. ■ Afin d'obtenir toutes les performances de CONDENSIL[®] S95 DM, il est indispensable de défloculer complètement les micro-particules de silice. Pour cela, CONDENSIL[®] S95 DM doit être systématiquement associé avec un superplastifiant, haut réducteur d'eau. 	
Précautions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> ■ L'emploi d'un masque est obligatoire lors de son utilisation ■ Fiche de données de sécurité fournie sur demande. 	
Mentions légales	<p>Produit réservé à un usage strictement professionnel. Nos produits bénéficient d'une assurance de responsabilité civile.</p> <p>«Les informations sur la présente notice et, en particulier, les recommandations relatives à l'utilisation finale des produits sont fournies en toute bonne foi et se fondent sur la connaissance et l'expérience que la Société CONDENSIL a acquises à ce jour de ses produits lorsqu'ils ont été convenablement stockés, manipulés et utilisés dans des conditions normales. En pratique, les différences entre matériaux et conditions spécifiques sur site sont telles que ces informations ou toute recommandation écrite ou conseil donné n'impliquent aucune garantie de qualité marchande autre que la garantie légale contre les vices cachés. Nous sommes à votre disposition pour toute précision complémentaire. Notre responsabilité ne saurait d'aucune manière être engagée dans l'hypothèse d'une utilisation non conforme à nos renseignements. Toutes les commandes sont acceptées sous réserve de nos Conditions de Vente et de Livraison en vigueur. Les utilisateurs doivent impérativement consulter la version la plus récente de la fiche technique correspondant au produit concerné, qui leur sera remise sur demande».</p>	



CONDENSIL
 265 RUE DES EPINETTES
 ZONE DES LANDIERS NORD
 73000 CHAMBERY

Tél 00 33 4 79 62 74 03
 Fax 00 33 4 79 96 35 94
 E-mail condensil@vicat.fr

Figure viii : Fiche technique de la fumée de silice.

Fiche Technique Produit d'Ecocem

LAITIER GRANULE DE HAUT-FOURNEAU MOULU Revision :
28/02/2017**1. DEFINITION**

Ecocem, le laitier granulé de haut fourneau moulu CE produit par ECOCEM France à Fos sur Mer (13), répond à la norme européenne NF EN 15167-1, 2006 : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité. Le certificat CE de constance des performances 1164-CPR-LGM001, a été renouvelé le 10 Janvier 2017, par le CERIB, organisme notifié n°1164. Ecocem est un laitier moulu de classe A, suivant les distinctions faites dans la norme NF EN 206/CN, classe confirmée, en date du 28 Juin 2013, par le CERIB.

2. FABRICATION

Ecocem est produit par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau. Le laitier granulé est obtenu par trempage à l'eau du laitier à la sortie des hauts-fourneaux de Fos sur Mer, au moyen de granulateur de nouvelle génération (INBA®). Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90% (mesure par diffraction de rayons X). Ecocem est livré en vrac.

3. COMPOSITION CHIMIQUE (centésimale moyenne)

CaO	42,9
SiO ₂	38,0
Al ₂ O ₃	10,8
MgO	6,6

Fe ₂ O ₃	0,7
TiO ₂	0,7
SO ₃	0,1
S ⁻	0,7

Na ₂ O	0,28
K ₂ O	0,35
Na ₂ O éq.	0,51
Cl ⁻	0,01

Module chimique (CaO+MgO)/SiO₂ : > 1,25 (≥1,2 : classe A selon NF EN 206-1/CN)

4. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES (valeurs indicatives représentatives)

FORMULATION		Résistances en Compression (MPa)			Indice d'activité			Temps de prise initial (min)
Ecocem	Ciment référence	7 jrs	28 jrs	90 jrs	7 jrs	28 jrs	90 jrs	
0%	100%	46	58	62	-			143
50%	50%	32	56	69	69%	97%	111%	174
<i>Limites de la Norme produit NF EN 15167-1</i>					≥ 45%	≥ 70%	-	< 2 × Tps Ciment
<i>Limites Classe A selon Norme NF EN 206/CN</i>					≥ 65%	≥ 85%	-	-

5. AUTRES CARACTERISTIQUES

Surface spécifique Blaine : 4450 ± 250 cm²/g
 ≥ 2750 cm²/g : NF EN 15167-1
 ≥ 4200 cm²/g : classe A selon NF EN 206/CN

Passant à 32 µm : ≥ 95%
 Diamètre médian indicatif (d50) : 11 µm

Indice [CIE L*ab] avec CR410 : L* = 89,5 ± 2
 Perte au feu (950°C) : < 1,5%
 Humidité (100°C) : < 0,5%
 Masse volumique (g/cm³) : 2,90 ± 0,03
 Densité apparente : 0,8 ± 0,1

L'emploi du laitier Ecocem contribue à la réduction de la solubilité des résidus tels que chlorures, sulfates et fluorures.

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par la norme de référence.

Figure ix : Fiche technique du laitier de haut fourneau.

CHRYSO® Fluid Optima 175

Superplastifiant Haut réducteur d'eau



CHRYSO® Fluid Optima 175 est un superplastifiant de nouvelle génération à base de polycarboxylate et de phosphonate modifiés. Il permet d'obtenir des bétons à ouvrabilité importante, tout en ayant une diminution du rapport eau/ciment.

Il permet également de garder dans le temps l'ouvrabilité du béton frais sans retard de prise préjudiciable.

CHRYSO® Fluid Optima 175 est particulièrement adapté pour les bétons prêts à l'emploi et pour la mise au point des bétons fluides demandant des résistances élevées à court et long terme.

Informations indicatives

- Nature : liquide
- Couleur : Jaune
- Densité (20°C) : 1,055 ± 0,010
- pH : 6,00 ± 1,00
- Extrait sec (halogène) : 30,00 % ± 1,50 %
- Extrait sec (EN 480-8) : 30,50 % ± 1,50 %
- Teneur en Na₂O équivalent : ≤ 1,00 %
- Teneur en ions Cl⁻ : ≤ 0,10 %
- Durée de vie : 12 mois

Informations normatives et réglementaires

- Ce produit satisfait aux exigences réglementaires du marquage CE. La déclaration correspondante est disponible sur notre site Internet.
- Ce produit est conforme au référentiel de certification NF 085 dont les spécifications techniques sont celles de la partie non harmonisée de la norme NF EN 934-2.

Domaines d'application

- Tous types de ciments
- Bétons pompés
- Maintien d'ouvrabilité
- BPE
- Dallages
- Sols industriels
- Bétons blancs ou clairs
- Bétons pour ouvrages très ferrailés
- BHP - BTHP

Précautions

Stocker à l'abri du gel.

Eviter l'exposition prolongée à de fortes chaleurs. En cas de gel, ce produit conserve ses propriétés. Après dégel, une agitation efficace est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un produit totalement homogène.

Mode d'emploi

Plage de dosage : 0,3 à 3,0 kg pour 100 kg de ciment.

Il est courant de doser ce produit à 1,0 % du poids du ciment.

Ce produit doit être incorporé dans l'eau de gâchage.

Dans le cas d'un ajout différé sur béton frais, dans un camion toupie, il est nécessaire de malaxer à grande vitesse puis à vitesse lente (avec un minimum de 3 minutes, pour chaque régime).

L'efficacité maximale de ce produit doit être déterminée après des essais de convenance prenant en compte les caractéristiques rhéologiques et les performances mécaniques souhaitées pour le béton.



CHRYSO S.A.S. - 19 Place de la Résistance - 52460 Igny-le-Moineux (Aube) - France - Tel : +33 (0) 41 17 16 19 - Fax : +33 (0) 41 17 16 18

Page : 1 / 2
CHRYSO
 04 10 002 07 000 001 000
 www.chryso.com

22/03/2013

Figure x : Fiche technique du superplastifiant.



SAS CARRIERES DU BOULONNAIS
 26 AVENUE DE L EUROPE
 62250 LEULINGHEN BERNES
 FRANCE - Tél : 03.21.99.67.00

Fiche Technique de Produit

Équipement de CONCRETE au 21/03/2018

Page 1/1, imprimé le vendredi 21 septembre 2018

Producteur : CARRIERES DU BOULONNAIS

Granulats : SL8704 : Sable calcaire lavé 0/4 mm à 7 % de fines

Péetrographie : CALCAIRE VISEEN

Elaboration : Concassé Lavé

SB-FTP-SL0704-2585

Granulat pour béton hydraulique

Partie contractuelle
 Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

0	4
---	---

Norme NF P 18-545 Article 10

Catégorie

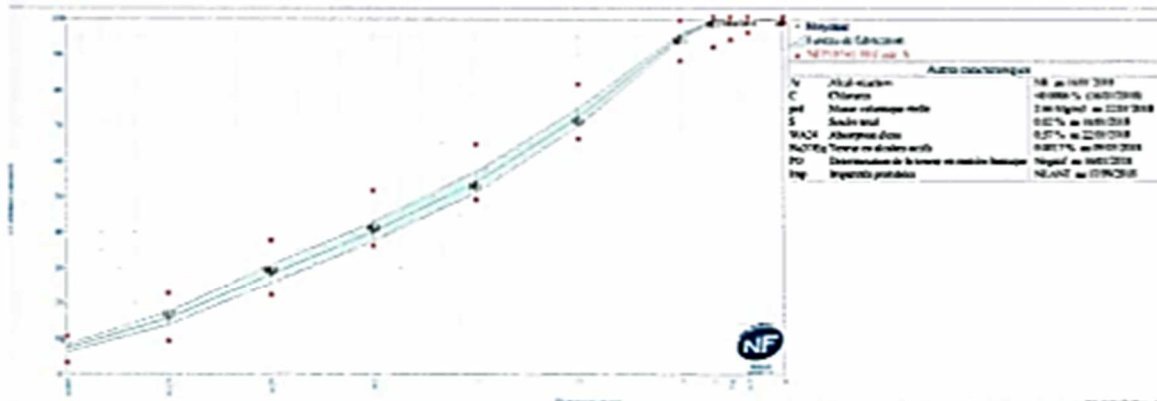
Code A

	0.063	0.25	1	4	5.6	8	FM	MB
V.S.S.+U	12.0	41	68	100	100		3.30	2.00
V.S.S.	10.0	37	64	99	100	100	3.15	1.50
V.S.I.	4.0	23	50	89	95	100	2.55	
V.S.I.-U	2.0	19	46	87	94		2.40	
Écart-type max		4.24	4.24				0.18	

Partie informative
 Résultats de production

du 26/03/18 au 17/09/18

	0.063	0.25	1	4	5.6	8	FM	MB
Maximum	9.7	32	59	97	100	100	3.20	0.70
↳ L25-Contr. type	8.3	31	57	96	100	100	3.07	0.47
Moyenne Xf	7.2	28	54	95	100	100	2.95	0.33
↳ L25-Moy. type	6.1	25	51	94	100	100	2.83	0.20
Minimum	5.2	23	47	93	100	100	2.75	0.15
Écart-type	0.91	2.1	2.4	0.7	0.0	0.0	0.100	0.107
↳ L25-Écart. type	76	76	76	76	76	76	76	74



D. Vanherleghem

(Signature)

Figure xi : Fiche technique du sable (0/4).



SAS CARRIERES DU BOULONNAIS
 26 AVENUE DE L EUROPE
 62250 LEULINGHEN BERNES
 FRANCE - Tél : 03.21.99.67.00

Fiche Technique de Produit

Engagement du 23/11/2018 au 23/05/2018
 Page 1/1, Imprimé le jeudi 22 novembre 2018

Producteur : CARRIERES DU BOULONNAIS
Granulats : GL0412 : Graviillon calcaire lavé 4/12 mm
Pétrographie : CALCAIRE VISEEN
Elaboration : Concassé Lavé

A et MDE réalisés sur la fraction 10/14 mm de nos granulats.
 JB-FTP-GL0412-2616
 Granulats pour béton hydraulique

Partie contractuelle
 Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage
 Norme

Classe granulaire

4 12.5

Norme NF P 18-545 Article 10

Catégorie

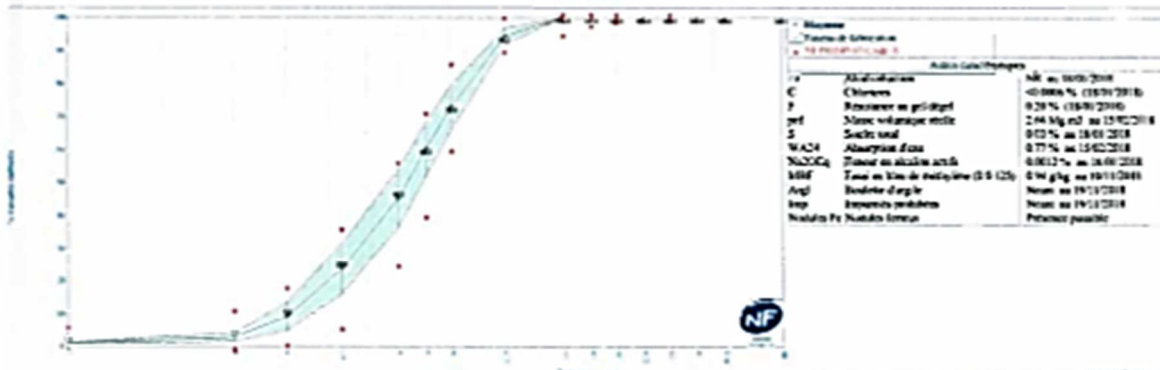
Code A

	d2	d	D/1.4	D	1.4D	2D	f	LA	FI
	2	4	9	12.5	18	25			
V.S.S.+U	6	15	78	100			4.30	33	24.0
V.S.S.	5	10	70	99			4.00	30	20.0
V.S.L			40	90	98	100			
V.S.L-U			34	85	97				
Ecart-type max			9.09						

Partie informative
 Résultats de production

du 23/05/18 au 19/11/18

	2	4	9	12.5	18	25	f	LA	FI
Maximum	3	5	73	97	100	100	1.19	24	18.2
0-1.25-Ecart-type	1	4	68	97	100	100	0.68		14.7
Moyenne Xf	1	3	60	94	100	100	0.45	23	12.1
0-1.25-Ecart-type	1	2	52	92	100	100	0.21		9.5
Minimum	0	1	42	87	100	100	0.19	21	8.5
Ecart-type	0.4	1.1	6.5	2.0	0.0	0.0	0.190	1.0	2.10
nombre de résultats	50	50	50	50	50	50	50	9	25



Resp. Assurance Qualité Produits

Figure xii : Fiche technique du graviillon (4/12,5).

Annexe 2 : Relevés de mesures des essais d'imbibition et d'absorption capillaires

Tableau iv : Relevé de mesure pour les essais d'imbibition capillaires.

Temps (h)	0	0,07	0,13	0,32	0,47	0,62	0,77	0,92	1,07	1,22
Temps (min)	0	4	8	19	28	37	46	55	64	73
Temps (h)	1,37	1,75	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	5,00	6,00	7,00
Temps (min)	82	105	120	150	180	210	240	300	360	420
Temps (h)	23,60	27,43	31,07	47,70	51,52	55,20	71,95	75,22	79,00	
Temps (min)	1417	1646	1864	2862	3091	3312	4317	4513	4740	

Tableau v : Relevé de mesure pour les essais d'absorption capillaires.

Temps (h)	0	0,25	0,50	1	2	4	8	24
Temps (min)	0	15	30	60	120	240	480	1440

ÉCOLE DOCTORALE :
École doctorale Sciences Exactes et leurs Applications (ED 211)

LABORATOIRE :
Laboratoire des Sciences pour l'Ingénieur Appliquées à la Mécanique et génie Electrique
(SIAME)

Université de Pau des Pays de l'Adour

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet Cigéo de l'Andra, projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs. Il traite plus particulièrement de la durabilité du béton spécifiquement formulé pour la fermeture des structures : un béton à faible chaleur d'hydratation et bas-pH (FCH/bas pH). Au contact des argilites de la formation souterraine, de pH inférieur à celui du béton et riches en carbonates et sulfates, des interactions chimiques entre les deux matériaux peuvent conduire à des dégradations de ces deux matériaux en interface.

Le programme expérimental est construit de manière à étudier le comportement de cette interface et plus particulièrement de vérifier l'évolution mécanique de ce béton FCH/bas-pH soumis à une carbonatation sous eau et une attaque sulfatique couplées, en analysant les modifications des propriétés induites par ces attaques par rapport à un béton de référence. Le fait d'étudier de manière découplée la carbonatation sous eau et l'attaque sulfatique permet de comprendre le mécanisme réactionnel et les effets de chaque attaque prises séparément avant d'analyser les conséquences des phénomènes couplés. Les caractéristiques obtenues à différentes échéances permettent d'évaluer l'influence des attaques dans le temps.

Les résultats ont montré que de la calcite précipite lorsqu'il y a des carbonates en solution, mais aucun sulfoaluminate de calcium n'est visible par DRX même après 6 mois d'attaque sulfatique externe. Les bétons FCH/bas pH semblent donc résistants à l'attaque sulfatique. Ces bétons montrent une porosité accessible à l'eau et des surfaces spécifiques BET qui tend à s'ouvrir pour la carbonatation, mais qui diminuent en présence de sulfates (attaque sulfatique externe et attaque couplée). Les propriétés de transfert ne présentent pas d'évolution significative. La résistance en compression a tendance à augmenter avec la carbonatation mais à diminuer pour les attaques sulfatique et couplée. La résistance à la flexion diminue avec la carbonatation mais augmente avec les attaques sulfatique et couplées. L'énergie de fissuration augmente après 6 mois d'attaque (attaques par carbonatation, sulfatique et couplée). La rugosité des échantillons ne semble pas être influencée par les attaques chimiques. Cependant, la résistance au cisaillement augmente à la suite des attaques simples, mais ne semble pas évoluer à la suite de l'attaque couplée. Le modèle de diffusion permet de modéliser la profondeur de pénétration de CO₂ dans le temps.

Mots-clés : Béton bas-pH, carbonatation sous eau, attaque sulfatique externe, attaque couplée, microstructure, propriétés de transfert, diffusion de chlorures, perméabilité au gaz, résistance en compression, flexion trois points, énergie de fissuration, cisaillement direct, rugosité, modélisation.