HAL
open science

Mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la décontamination de matériaux cimentaires en profondeur par une compresse

Hicham Dialla

To cite this version:

Hicham Dialla. Mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la décontamination de matériaux cimentaires en profondeur par une compresse. Matériaux. Université Gustave Eiffel, 2022. Français. NNT : 2022UEFL2063 . tel-04089776

HAL Id: tel-04089776

https://theses.hal.science/tel-04089776

Submitted on 5 May 2023

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 de doctorat d'Université Gustave Eiffel

Spécialité du doctorat : Sciences des Matériaux

Mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la décontamination de matériaux cimentaires en profondeur par une compresse

Soutenue le 08 décembre 2022 par

Hicham DIALLA

Composition du jury présidé par Mme. Sandrine GAUFFINET :

Mme. Catherine DAVY	Rapporteure
M. Stéphane POYET	Rapporteur
M. Thibaud CHEVALIER	Examinateur
Mme. Sandrine GAUFFINET	Examinatrice
M. Alban GOSSARD	Co-encadrant de thèse
M. Philippe COUSSOT	Directeur de thèse
M. Jean-Baptiste CHAMPENOIS	Invité
M. Benjamin MAILLET	Invité

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Philippe Coussot, pour toute son aide pendant ces trois années de recherches mais aussi pour sa disponibilité inconditionnelle. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. J'ai beaucoup appris en travaillant avec toi et je suis certain que mes expériences me serviront dans ma future carrière professionnelle.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Alban Gossard, pour son soutien tout au long de cette thèse, mais aussi pour sa bonne humeur et ces discussions scientifiques ou hors-scientifiques. Ton expertise et tes conseils ont été précieux pour moi et ont grandement contribué à la réussite de ma thèse. J'aimerais te remercier aussi pour ton soutien moral important lors des moments difficiles de cette thèse.

Je remercie également à Jean-Baptiste Champenois. Merci à ta disponibilité, ta rigueur scientifique et d'avoir partagé avec-moi ton expertise sur les matériaux cimentaires. Merci aussi à ta bonne humeur et à tes nombreux encouragements.

Mes remerciements s'adressent aussi à Benjamin Maillet, de m'avoir fait découvrir le monde de la RMN et IRM et d'avoir partagé avec moi son savoir-faire dans ce domaine. C'est grâce à toi que j'ai eu une bonne base de connaissances sur la RMN et que j'ai pu devenir rapidement indépendant pour les manipes. Merci pour toutes les séquences RMN, la modélisation, les discussions et tes suggestions pertinentes.

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir évalué mon travail de thèse. Je remercie Catherine Davy et Stéphane Poyet qui ont aimablement accepté d'être rapporteurs de cette thèse, et également Sandrine Gauffinet et Thibault Chevalier d'avoir accepté d'examiner mon mémoire. Je remercie enfin Jean-Baptiste Champenois et Benjamin Maillet pour leur présence dans ce jury de thèse en tant qu'invités. L'intérêt porté à mon travail s'est reflété dans les échanges très pertinents que l'on a pu avoir ensemble à l'issue de ma soutenance, et ont montré qu'il y a encore beaucoup de chemin à explorer. Merci à vous tous.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Tout d'abord, je tiens à remercier Fabien Frances pour son aide tout au long de ces trois années de thèse. Merci également à Myriam Dunand qui m'a formé à l'utilisation de l'ICP, sans oublier de remercier Audrey Hertz qui m'a formé sur l'utilisation du MEB, Adrien Gerenton pour les mesures de Poromercure et BET, Pascal Antonucci pour la scie à fil à diamant, la DRX et broyeur, Virginie Fremy pour la SAA et David Hautemayou pour l'usinage de différentes pièces qui ont été d'une très grande utilité pour mener différentes expériences IRM.

Je remercie énormément, les personnes du couloir, Géraldine, Maryline, Karine, Arnaud, Sophie, Elodie et Camille qui m'ont accueilli avec beaucoup d'amour et de bienveillance. Je n'oublierai jamais les magnifiques moments que nous avons partagés durant ma thèse et votre soutien morale durant les moments difficiles ainsi que vos encouragements qui m'ont beaucoup aidé. Également un grand merci aux doctorants et en particulier Jihane, Aline, Rachel, Georges, Sophie, Charles, Théo, Thibault pour ces trois ans mémorables, pour votre compagnie, vos soutiens, nos discussions sur des sujets très vastes sur le chemin à la cantine ou pendant les pauses café sans oublier les nouveaux doctorants.

Quant au laboratoire de Navier, je remercie tout d'abord tous les doctorants que j'ai côtoyé durant mon année passée au laboratoire Navier, Walid, Rahima, Anatole, Margaux, Nabil, Antoine, Elisa, Yasmine et Kassem. J'ai passé de très bons moments avec vous et j'en garderai un très bon souvenir.

Enfin un immense merci à mes parents, ma sœur et mes deux frères pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien indéfectible durant ma thèse de doctorat. Votre présence et votre aide ont été une source d'inspiration pour moi, et j'ai pu atteindre ce but grâce à votre amour et à votre confiance en moi. Merci du fond du cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi, je n'oublierai jamais votre contribution à mon succès.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre 1 État de l'art 1

1. Contexte de l'étude 9

1.1. Le parc nucléaire mondial et français 9

1.2. Le démantèlement d'une installation nucléaire 10

1.3. Classification des déchets radioactifs 10

1.4. Les principaux radionucléides 12

1.5. Les procédés de décontamination des matériaux cimentaires 12

2. Décontamination d'un milieu poreux à l'aide de compresses 15

2.1. Principe d'une opération de décontamination d'un milieu poreux à l'aide d'une compresse 15

2.2. Compresse à base de kaolin 17

2.3. Etude d'une opération « réelle » de dessalement à l'aide de compresses 17

2.4. Paramètres clés à maitriser lors d'une opération de dessalement avec une compresse.. 18

3. Description physicochimique du ciment Portland 19

3.1. Ciment Portland 19

3.2. Hydratation du ciment Portland 21

3.3. Microstructure des matériaux cimentaires 26

4. Rétention des radioéléments dans les matériaux cimentaires 31

4.1. Définition de l'adsorption à l'interface liquide/solide 31

4.2. Modélisation thermodynamique de l'adsorption du strontium sur des matériaux cimentaires 32

4.3. La rétention du strontium sur des matériaux cimentaires 32

4.4. Synthèse des coefficients de partage issus de la littérature obtenus pour l'adsorption de strontium sur différents matériaux cimentaires 33

5. Physique des transferts d'eau dans les matériaux cimentaires 34

5.1. Généralités et définitions physiques 34

5.2. Phénomènes physiques régissant les transferts hydriques dans les matériaux poreux 36

5.3. Imbibition par un liquide et séchage d'un milieu poreux « simple » 38

5.4. Séchage convectif d'un milieu poreux 39

5.5. Mécanismes physiques intervenant dans un procédé de décontamination utilisant des compresses 42

6. Transferts d'eau dans les matériaux cimentaires 46

6.1. Imbibition des matériaux cimentaires 46
6.2. Etude du séchage des matériaux cimentaires par IRM 51
7. Conclusion 53
8. Bilan, objectif de la thèse 53
Chapitre 2 Matériaux utilisés et méthodes expérimentales 55
1. Matériaux utilisés 59
1.1. Mortier 59
1.2. Pâte de ciment (PDC) 65
1.3. Compresse à base de kaolin 65
1.4. Composition de la solution contaminante 67
2. Dispositifs expérimentaux 68
2.1. Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP OES) 68
2.2. Spectroscopie Raman 69
2.3. Minispec Bruker MQ 20 0,5T (mesure temps de relaxation T_2) 70
2.4. Imageur Bruker 24/80 DBX 0,5T 71
3. Principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et description des séquences utilisées 71
3.1. Principe de la RMN 72
4. Installations expérimentales 77
4.1. Mesures macroscopiques 77
4.2. Mesures RMN/IRM 80
Chapitre 3 Transferts hydriques intervenant entre un mortier et une compresse pendant les phases d'imbibition et de séchage 93
1. Introduction 91
2. Imbibition d'un mortier par de l'eau pure : « système simplifié » 91
2.1. Tests d'imbibition « macroscopique » 91
2.2. Observation d'une imbibition d'un mortier par IRM 95
2.3. Discussion et conclusion 98
3. Imbibition d'un échantillon de mortier par une compresse de kaolin 99
4. Séchage du système « compresse/mortier » 101
4.1. Séchage d'une compresse à base de kaolin décrit par des suivis RMN/IRM 101
5. Séchage d'un échantillon de mortier seul 106
5.1. Essais macroscopiques 106
5.2. Suivi du séchage d'un mortier par RMN 108

5.3. Suivi du séchage d'un mortier par IRM : 113
5.4. Discussion des résultats 117
6. Etude du séchage d'un système « compresse/mortier » 123
7. Conclusion du chapitre 125
Chapitre 4 Décontamination d'un monolithe de mortier à l'aide d'une compresse à base de kaolin 129
1. Introduction 131
2. Localisation des ions strontium au sein d'un matériau cimentaire 131
2.1. Identification des conditions opératoires à mettre en œuvre pour la réalisation des essais de mise en contact : essais de conditionnement 132
2.2. Localisation des ions strontium dans un mortier par essais de sorption 136
3. Contamination du mortier par une solution de nitrate de strontium 143
3.1. Description du protocole de contamination 143
3.2. Evaluation et mesure de la profondeur contaminée 145
4. Evaluation de la faisabilité de décontamination d'un mortier par une compresse 147
5. Conclusions et perspectives 151
Conclusion générale 155
Annexes 161
Références bibliographiques 163

Introduction générale

L'industrie nucléaire entre dans une période où ses premières installations sont sur le point d'être démantelées. Avant, ou au cours de, toute opération d'assainissement-démantèlement d'installations nucléaires, il est souvent nécessaire de décontaminer les infrastructures pour minimiser les doses reçues par les opérateurs, faciliter les opérations de démantèlement, réduire la quantité de déchets et maîtriser l'impact environnemental. Les matériaux cimentaires constituent une part majoritaire de la composition des infrastructures à démanteler et vont ainsi représenter un volume important de déchets nucléaires. Or, ces derniers s'avèrent difficiles à décontaminer du fait de leur structure poreuse multi-échelle ainsi que leur réactivité chimique avec les contaminants tels que le césium, le strontium, ou le cobalt, pouvant engendrer leur rétention sur des sites spécifiques. Les différents procédés mécaniques (découpe, grenaillage, arasage), chimiques (pulvérisation de liquides, gels ou mousses) ou par ablation laser actuellement utilisés pour la décontamination de ce type de matériaux sont généralement bien maîtrisés. Cependant, les inconvénients liés à ces procédés sont nombreux (difficulté de mise en œuvre, coût, volume de déchets générés élevé...). Par ailleurs, ces procédés sont destructifs et nécessitent de corroder les surfaces cimentaires sur plusieurs millimètres, ce qui rend ce type d'opération pas toujours compatible avec les chantiers en cours. Par conséquent, le développement de nouveaux procédés simples à mettre en œuvre et générant un volume de déchets secondaires minimal et facile à traiter reste un sujet d'actualité [1].

Cette thèse s'inscrit ainsi dans le cadre de l'étude d'un procédé de décontamination de matériaux cimentaires par des compresses humides, ainsi que de la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Ce procédé s'inspire de techniques utilisées dans la restauration du patrimoine architectural utilisant des compresses, qui sont des pâtes humides constituées généralement d'argile et/ou de cellulose et d'eau [2] [3]. Ces compresses sont appliquées en surface du substrat poreux contaminé afin d'extraire les contaminants incorporés sur quelques millimètres, voire quelques centimètres, grâce à des phénomènes d'advection ou de diffusion. Ce procédé se déroule en deux phases : une phase d'imbibition du matériau poreux par la compresse solubilisant les contaminants, puis une phase de séchage permettant l'extraction du liquide imbibé contenant les contaminants grâce à des forces de rééquilibration capillaire qui font remonter le liquide vers la surface. Des études basées sur des techniques de Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) et Imagerie par Résonance Magnétique nucléaire (IRM) menées conjointement entre le CEA et le laboratoire Navier ont permis d'appréhender les mécanismes de transfert d'eau entre une compresse et un matériau poreux modèle. Par ailleurs, ce procédé a montré une bonne efficacité de décontamination sur ces matériaux poreux modèles pour lesquels il n'y a pas ou peu d'adsorption d'ions [4].

Notre travail vise donc à étudier la possibilité de transposer ce procédé sur des matériaux de composition plus proche d'une application réelle, en l'occurrence des matériaux cimentaires. L'adaptation d'un tel procédé sur des matériaux cimentaires nécessite une bonne compréhension des

mécanismes physico-chimiques qui gouvernent les différentes phases du procédé (imbibition, solution des contaminants, extraction des contaminants). En effet, la difficulté particulière de l'étude est liée au fait que les matériaux cimentaires sont connus pour posséder de nombreux sites réactifs pouvant être des sites d'adsorption pour les radionucléides. En plus de leurs réactivités, ce type de matériaux dispose d'une structure multi-échelle qui rend les mécanismes de transport d'eau au sein de la porosité très spécifiques. En ce sens, deux axes principaux d'études ont été abordés. Le premier est consacré à l'étude des transferts d'eau pouvant avoir lieu entre une compresse et un mortier notamment grâce à des suivis par IRM pour visualiser de manière non invasive, non destructive et résolue dans le temps la distribution de l'eau entre une compresse et un mortier lors d'une imbibition et d'une étape de séchage, et ainsi comprendre les phénomènes physiques qui gouvernent les deux phases du procédé. Le second axe est consacré à l'étude de l'extraction de contaminants présents au sein de la porosité de matériaux cimentaires à l'aide d'une compresse et à la mise en relation entre les résultats obtenus et les mécanismes physiques identifiés au cours de la première partie des travaux de thèse. Le contaminant sélectionné au cours de ce projet est l'ion strontium. En effet, le Sr est l'un des radionucléides les plus fréquemment retrouvés au sein des bétons des installations nucléaires et ses interactions avec des matériaux cimentaires apparaissent moins complexes que celle d'autres contaminants tels que le Cs.

Afin de répondre à ces problématiques, le manuscrit a été organisé en 4 chapitres :

Le chapitre 1 présente le contexte de l'étude ainsi que les difficultés rencontrées dans les opérations de décontamination de matériaux cimentaires, et est divisé en 5 parties. Dans la première partie, les différentes problématiques liées au contexte du démantèlement d'installations nucléaires et de la gestion des déchets engendrés sont exposées. Différents procédés utilisés pour la décontamination de matériaux cimentaires sont notamment décrits ainsi que leurs avantages et inconvénients. Dans un second temps, le principe d'une opération de décontamination d'un milieu poreux à l'aide d'une compresse, faisant l'objet de ces travaux de thèse, est décrit. En particulier, les paramètres clés à maitriser pour optimiser l'efficacité du procédé seront présentés. Dans la troisième partie, la structure multi-échelle ainsi que les propriétés physico-chimiques des matériaux cimentaires, essentielles pour interpréter nos observations expérimentales, sont abordées. Suite à cela, les phénomènes d'interaction des ions strontium avec les matériaux cimentaires sont passés en revue ainsi que les phénomènes physiques gouvernant les phases d'imbibition et de séchage de matériaux cimentaires. Finalement, les problématiques de recherche liées à ce procédé sont présentées et les objectifs de la thèse sont énoncés.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse ainsi qu'à l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées et des méthodes expérimentales mises en place : les techniques classiques, telles que les essais d'imbibition/séchage macroscopiques, ou les techniques plus avancées, comme les essais d'(IRM).

Le chapitre 3, présente les principaux résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des transferts hydriques entre une compresse et un mortier. Tout d'abord, l'imbibition d'un mortier initialement sec par de l'eau pure a été investiguée grâce à des essais macroscopiques d'imbibition et IRM. Le rôle de l'état de surface du mortier sur le mécanisme d'imbibition a notamment été étudié. Ensuite, les transferts d'eau ayant lieu entre une compresse saturée en eau et un mortier initialement sec ont été suivis et comparés avec les essais réalisés avec de l'eau pure. Une seconde partie est consacrée à l'étude de la phase séchage du procédé. D'abord, le séchage d'une compresse seule saturée en eau a été étudié afin d'identifier les mécanismes physiques impliqués. Puis, le séchage d'un mortier seul initialement saturé a permis de mettre en lumière des phénomènes complexes et originaux. Enfin, l'étude du séchage d'un système composé d'une compresse saturée en eau appliquée sur un mortier initialement sec par IRM est présentée. L'ensemble des résultats obtenus nous permet ainsi d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui gouvernent les deux phases d'une opération de décontamination d'un matériau cimentaire par une compresse.

Le chapitre 4 est finalement consacré à l'évaluation de l'efficacité du procédé. Ce chapitre regroupe deux parties. Dans un premier temps, les interactions susceptibles d'avoir lieu entre des ions strontium et les différentes phases d'un mortier modèle ont été caractérisées grâce à des essais de mises en contact et ce, afin de pouvoir évaluer la fraction de strontium facilement récupérable par le procédé. La seconde partie porte ensuite sur l'estimation de l'efficacité de décontamination d'un mortier modèle, préalablement contaminé par imbibition, par une compresse.

Finalement, une synthèse des travaux effectués ainsi que les perspectives qui en découlent sont présentées pour clore ce manuscrit de thèse.

Chapitre 1

État de l'art

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire

1. Contexte de l'étude 9
1.1. Le parc nucléaire mondial et français 9
1.2. Le démantèlement d'une installation nucléaire 10
1.3. Classification des déchets radioactifs 10
1.4. Les principaux radionucléides 12
1.5. Les procédés de décontamination des matériaux cimentaires 12
1.5.1. Les procédés mécaniques 13
1.5.2. Les procédés chimiques 13
1.5.3. Les procédés thermiques 14
1.5.4. Les procédés électrochimiques 14
2. Décontamination d'un milieu poreux à l'aide de compresses 15
2.1. Principe d'une opération de décontamination d'un milieu poreux à l'aide d'une compresse 15
2.2. Compresse à base de kaolin 17
2.3. Etude d'une opération « réelle » de dessalement à l'aide de compresses 17
2.4. Paramètres clés à maitriser lors d'une opération de dessalement avec une compresse 18
3. Description physicochimique du ciment Portland 19
3.1. Ciment Portland 19
3.2. Hydratation du ciment Portland 21
3.2.1. Réactions chimiques impliquées 21
3.2.2. Formation de la structure du matériau cimentaire 23
3.2.3. Description des silicates de calcium hydratés (CSH) 24
3.3. Microstructure des matériaux cimentaires 26
3.3.1. Notions de base pour caractériser une porosité 26
3.3.2. Distribution des pores dans les matériaux cimentaires 27
3.3.3. Différents types d'eau présents dans la microstructure des matériaux cimentaires 30
4. Rétention des radioéléments dans les matériaux cimentaires 31

4.1. Définition de l'adsorption à l'interface liquide/solide 31
4.2. Modélisation thermodynamique de l'adsorption du strontium sur des matériaux cimentaires 32
4.2.1. Modèle d'échange d'ions 32
4.2.2. Modèle de complexation de surface 32
4.3. La rétention du strontium sur des matériaux cimentaires 32
4.4. Synthèse des coefficients de partage issus de la littérature obtenus pour l'adsorption de strontium sur différents matériaux cimentaires 33
5. Physique des transferts d'eau dans les matériaux cimentaires 34
5.1. Généralités et définitions physiques 34
5.1.1. Humidité relative (HR) 35
5.1.2. Taux d'évaporation 35
5.1.3. Pression capillaire 36
5.2. Phénomènes physiques régissant les transferts hydriques dans les matériaux poreux 36
5.2.1. Diffusion 37
5.2.2. Advection 37
5.3. Imbibition par un liquide et séchage d'un milieu poreux « simple » 38
5.3.1. Imbibition d'un matériau poreux par un liquide 38
5.4. Séchage convectif d'un milieu poreux 39
5.4.1. Dynamique de séchage d'un milieu poreux indéformable 40
5.5. Mécanismes physiques intervenant dans un procédé de décontamination utilisant des compresses 42
5.5.1. Etude de l'imbibition d'un empilement de billes de verre par une compresse 42
5.5.2. Etude du séchage d'un système compresse/empilement de billes de verre 43
6. Transferts d'eau dans les matériaux cimentaires 46
6.1. Imbibition des matériaux cimentaires 46
6.1.1. Influence du rapport eau/ciment et de l'humidité relative 47
6.1.2. Gonflement (Swelling effect) et réactivité des CSH 49
6.2. Etude du séchage des matériaux cimentaires par IRM 51
7. Conclusion 53
8. Bilan, objectif de la thèse 53

1. Contexte de l'étude

1.1. Le parc nucléaire mondial et français

En 2017, le parc nucléaire mondial compte 454 réacteurs nucléaires en fonctionnement, répartis dans 31 pays [5]. Ce nombre devrait augmenter au cours des prochaines décennies grâce la démocratisation de l'énergie nucléaire dans le monde et plus particulièrement dans les pays en voie de développement. Selon un rapport publié par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) en 2016, les trois principaux pays producteurs d'électricité d'origine nucléaire sont les États-Unis, la France et la Chine (Tableau 1) [5].

Tableau 1 : Principaux pays producteurs d'électricité en 2017 selon l'AIEA [5].

Pays	Production (TWh)	Pourcentage de la production électrique d'origine nucléaire
Etats-Unis	804,9	20,05
France	397,1	71,61
Chine	247,5	3,94
Russie	187,5	17,79
Corée du sud	141,1	27,12
Canada	96,1	14,64
Ukraine	85,6	55,10
Allemagne	72,2	11,63
Royaume-Uni	63,9	19,27
Suède	63,1	39,64

En France, plus de 70 % de la production d'électricité est assurée par les 58 réacteurs de différents niveaux de puissance (de 900 jusqu'à 1450 MW) répartis sur l'ensemble du territoire (Figure 1).

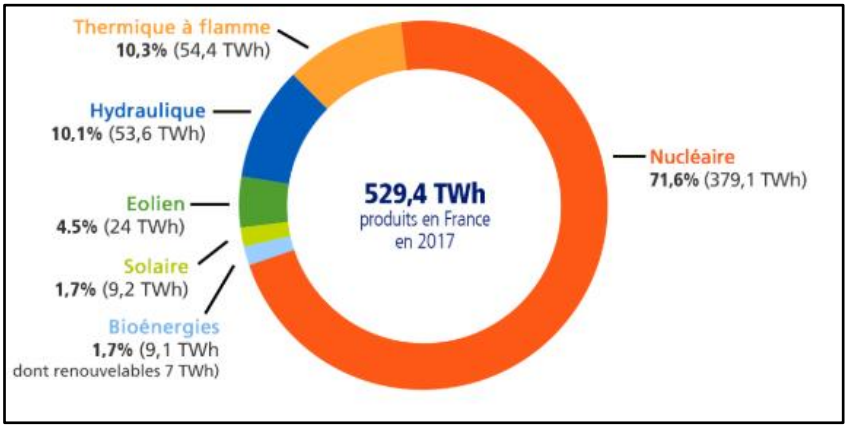


Figure 1 : Origine de la production d'électricité en France [5].

1.2. Le démantèlement d'une installation nucléaire

Le cycle d'une installation nucléaire passe par deux phases importantes : la phase d'exploitation qui est encadrée par le décret d'autorisation de création (DAC) et la phase de démantèlement qui est définie par le décret d'autorisation de mise à l'arrêt définitif et de démantèlement (Figure 2) [6].

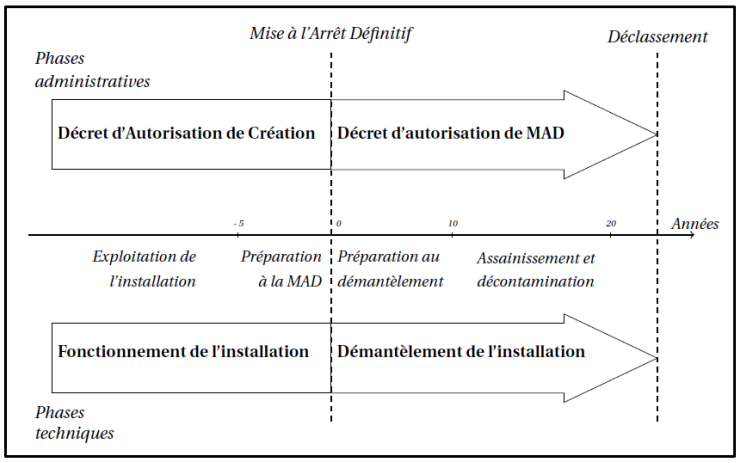


Figure 2 : Phases de vie d'une installation nucléaire [6].

Une fois la période d'exploitation terminée (jusqu'à 40 ans en France), les installations nucléaires font l'objet d'opérations de mise à l'arrêt définitif et de démantèlement. Ainsi, le terme « démantèlement » désigne l'ensemble des opérations réalisées après l'arrêt d'une installation (conditionnement des déchets, destruction des infrastructures du génie civil, démontage des équipements, etc.) afin d'atteindre un état final prédéfini tout en respectant les intérêts visés par l'article L. 593-1 (santé, sécurité et protection de l'environnement). Après son démantèlement et sous certaines conditions, une installation nucléaire de base (INB) peut être déclassée [6].

1.3. Classification des déchets radioactifs

Le démantèlement d'une installation nucléaire engendre un volume très important de déchets contaminés. Ces déchets, et de manière générale tous les déchets produits par l'industrie nucléaire, doivent être gérés à long terme afin de protéger l'homme et son environnement. Selon l'Article L.542-1-1 du code de l'environnement : « Une substance radioactive est une substance qui contient des radionucléides, naturels ou artificiels, dont l'activité ou la concentration justifie un contrôle de radioprotection. ». Un inventaire national réalisé par l'ANDRA (Agence Nationale française pour la gestion des Déchets RAdioactifs) met en évidence la répartition des volumes de déchet nucléaire pour les différents secteurs économiques. On constate qu'une grande partie des déchets nucléaires (87 % en volume) provient de l'électronucléaire (production d'électricité) et d'activités de recherche. Pour le reste (13 % en volume), ils sont issus des secteurs de la défense, de certaines industries non nucléaires et du médical (Figure 3) [7].

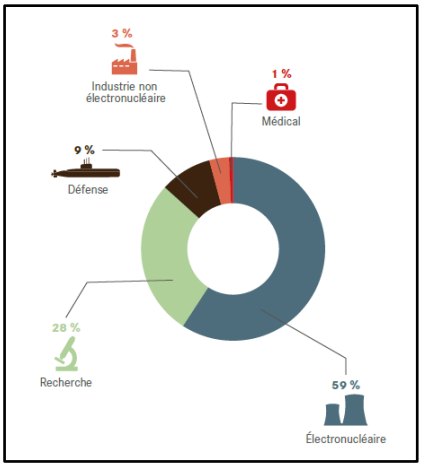


Figure 3 : Répartition par secteur économique des volumes de déchets déjà stockés ou destinés à être pris en charge par l'ANDRA à la fin de l'année 2017 [7].

En France, pour permettre une gestion optimale et plus sûre des déchets nucléaires, ces derniers sont classés en 6 catégories. Cette classification repose sur deux critères [7] :

- Le niveau de radioactivité exprimé en Becquerel (le nombre de désintégrations par seconde) permet d'évaluer le niveau de dangerosité des déchets.
- La période radioactive représente le temps pendant lequel les substances contenues dans le déchet restent radioactives. Un déchet contenant des radioéléments de période inférieure à 31 ans est dit « à vie courte » tandis qu'un déchet contenant des radioéléments de période supérieure à 31 ans est dit « à vie longue »

Les différentes catégories de déchets ainsi que les filières de gestion associées à chaque catégorie sont résumées dans la Tableau 2.

Catégorie	Déchets dits à vie très courte	Déchets dits à vie courte	Déchets dits à vie longue
Très faible activité (TFA)	VTC Gestion par décroissance radioactive	TFA Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA)		FMA-VC Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	FA-VL Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA)			MA-VL Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA)	Non applicable		HA

Tableau 2 : Classification des déchets radioactifs et filières de gestion associées [8].

1.4. Les principaux radionucléides

Une étude menée par Dickerson *et al.* [9] sur les différentes installations du DOE (Department Of Energy) aux Etats-Unis a permis de répertorier les principaux radioéléments qui contaminent les bétons (Figure 4). Ainsi, les radionucléides les plus fréquents sont le césium (^{137}Cs), l'uranium (^{238}U), le cobalt (^{60}Co), le strontium (^{90}Sr) et le tritium (^{3}H), ce qui correspond à environ 30 % de la totalité des radioéléments détectés. On notera que 24 % des contaminants ont été répertoriés comme inconnu car le seuil de détection des outils de caractérisation a été dépassé. Les 25 % restant correspondent aux isotopes qui ne dépassent pas le seuil du 1 % (environ 100 isotopes).

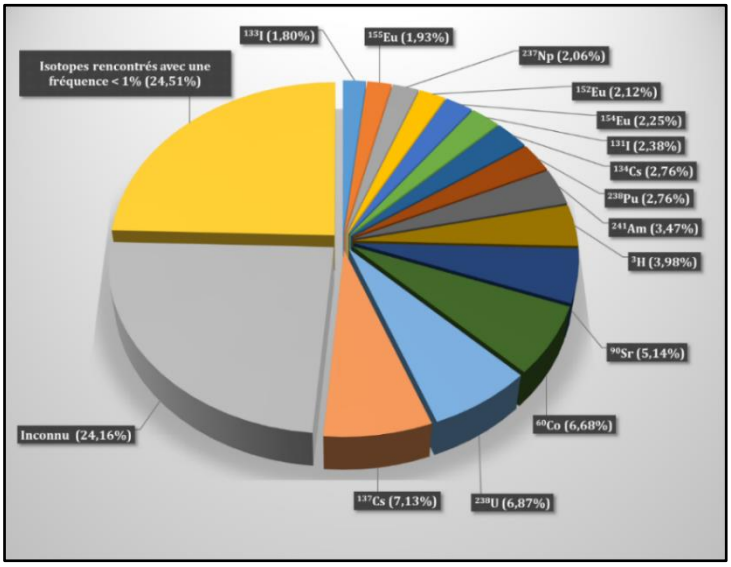


Figure 4 : Fréquences de détection des contaminants dans les matériaux cimentaires des différentes installations du DOE [9].

1.5. Les procédés de décontamination des matériaux cimentaires

Avant toute opération de démantèlement d'installations nucléaires, il est souvent pertinent de passer par des étapes de décontamination pour plusieurs raisons : minimiser les doses et, garantir un environnement de travail sain et sécurisé aux opérateurs lors des opérations de démantèlement, réduire le volume des déchets contaminés et permettre leur déclassement.

La décontamination représente les diverses opérations d'assainissement assurant le déplacement de la contamination radioactive d'une phase contaminée vers une seconde phase plus pratique à traiter, à conditionner ou stocker tout en respectant les intérêts visés par le principe ALARA (As Low As Reasonably Achievable) [10]. Ainsi, le choix d'un procédé de décontamination repose sur plusieurs critères :

- L'efficacité de décontamination du procédé (facteur de décontamination, FD), exprimée en $Bq.m^{-2}$ ou $Bq.kg^{-1}$, correspond au rapport entre l'activité initiale de la surface et l'activité finale après décontamination
- Les coûts des opérations mises en œuvre

- Le volume de déchets secondaires générés
- Les caractéristiques du déchet considéré (géométrie, état de la surface, etc.)
- La nature des substances radioactives
- La limitation des doses individuelles et des risques durant les opérations

Lors des opérations de démantèlement, on retrouve deux types de surface à décontaminer, les surfaces non-poreuses qui sont généralement faciles à décontaminer grâce aux différentes technologies qui sont bien maitrisées actuellement, tels que les procédés mécaniques, chimiques ou par ablation laser. Les surfaces poreuses quant à elles s'avèrent plus difficiles à décontaminer, notamment les matériaux cimentaires, car ils possèdent une structure poreuse assez complexe ainsi qu'une importante réactivité avec les différents contaminants. Actuellement, différentes techniques de décontamination des matériaux cimentaires sont utilisées.

1.5.1. Les procédés mécaniques

La décontamination des matériaux cimentaires d'une installation nucléaire peut être réalisée par des techniques de découpe (utilisation de scie à ruban ou au câble diamanté), de grenaillage (projection de particules abrasives par air comprimé sur la surface en béton à traiter) ou d'arasage (utilisation d'une disqueuse pour poncer les surfaces contaminées) [11]. L'objectif est d'éliminer une couche de béton suffisante pour atteindre une profondeur à partir de laquelle la structure poreuse du matériau n'est plus contaminée. Bien que ces procédés présentent un avantage en termes de coût et soient faciles à mettre en œuvre, ils restent néanmoins pénibles pour les travailleurs et génèrent un volume de déchets secondaires important qu'il faudra conditionner ou traiter dans un second temps.

1.5.2. Les procédés chimiques

Les procédés chimiques consistent à corroder la surface des matériaux contaminés sur quelques microns en utilisant des solutions acides, basiques et/ou oxydantes afin de récupérer la contamination. Leur formulation dépend essentiellement du matériau à décontaminer. Ces procédés chimiques sont peu utilisés dans les chantiers car ils génèrent une quantité de déchets secondaires liquides importante et augmentent le risque d'exposition des travailleurs. Pour remédier à ces difficultés, un procédé basé sur l'utilisation de gels aspirables peut être utilisé. Le principe de ce procédé est d'appliquer sur la surface à traiter un film de gel contenant une solution de décontamination corrosive. Le matériau sera ainsi attaqué sur quelques microns et les contaminants libérés seront absorbés dans le gel. Finalement, les gels se fracturent au cours de leur séchage en quelques heures pour former des paillettes millimétriques contenant la contamination (Figure 5) [1]. Les résidus secs sont alors récupérés en surface par brossage ou aspiration. Ce type de procédé présente ainsi un grand intérêt car il génère de faibles quantités de déchets solides et ne produit aucun déchet liquide.

Figure 5 : Séchage d'une couche de gel aspirable et observation des paillettes millimétriques [1].

1.5.3. Les procédés thermiques

Les traitements thermiques sont souvent couplés avec d'autres procédés de décontamination. Ils sont par exemple utilisés pour fragiliser le béton en surface et améliorer ainsi l'efficacité de décontamination des procédés mécaniques. Ce type de traitement utilise généralement des lances thermiques ou des lasers. La décontamination par laser consiste à appliquer un faisceau laser qui provoque l'ablation par micro-explosion de la surface du matériau. La matière ablatée est intégralement récupérée via un système d'aspiration/confinement (Figure 6) [1].

Figure 6 : Démonstration de fonctionnement de l'Aspilaser (procédé breveté par le CEA) à l'atelier de traitement de l'uranium de Cadarache (décontamination d'une peinture sur un béton) [1].

1.5.4. Les procédés électrochimiques

La décontamination électrocinétique des matériaux cimentaires a été étudiée par des travaux antérieurs conduits par Frizon [12] et Ben Hadj Hassine [11]. Ces procédés consistent à appliquer un champ électrique pour déplacer des contaminants contenus dans le substrat poreux. Ils sont basés sur l'électro-migration de la contamination ionique à travers la solution porale du ciment et sont généralement utilisés pour la décontamination des bétons en profondeur. Ce type de procédé reste néanmoins assez cher et complexe à mettre en œuvre pour une large utilisation sur des chantiers d'A&D.

Comme on vient de le voir, il existe différents procédés de décontamination. Les procédés mécaniques, thermiques et chimiques présentent divers les inconvénients. Notamment, ces procédés ont pour objectif d'éliminer la couche de béton contenant la contamination ce qui génère une quantité de déchets importante à traiter par la suite. De ce fait, le développement de procédés permettant le déplacement des contaminants sans dégrader la structure du matériau cimentaire apparaît comme une priorité afin de diminuer le volume de déchets secondaire engendré par l'opération. En ce sens, nous allons ainsi étudier la faisabilité d'un procédé de décontamination de matériaux cimentaires par des compresses à base de kaolin qui consiste à déplacer les contaminants du matériau cimentaire vers une compresse sans dégrader la structure de ce dernier.

2. Décontamination d'un milieu poreux à l'aide de compresses

Le procédé de décontamination avec des compresses est en pratique relativement simple à mettre en œuvre : la compresse humide est appliquée sur la surface du substrat poreux à traiter et est maintenue en place un certain temps avant d'être retirée. Cependant, l'efficacité de décontamination est plus difficile à prévoir car elle dépend non seulement des conditions du milieu extérieur (température, humidité relative et vitesse du flux d'air), mais également de la porosité de l'échantillon, sa surface spécifique et son degré de saturation en eau. Cette partie sera donc consacrée à la compréhension de l'influence de ces paramètres sur les phénomènes physiques (imbibition/séchage) mis en jeu lors de ce procédé et sera divisée en plusieurs sections. Dans la première section, le procédé de décontamination utilisant des compresses sera présenté en détails. Ensuite, la composition des compresses utilisées dans ce procédé sera exposée. Cette section se terminera par la présentation d'un exemple d'application de compresses pour le dessalement d'un monument du patrimoine architectural. Dans la seconde section, quelques généralités relatives aux phénomènes physiques qui gouverne les deux phases (imbibition et séchage) mise en jeu lors d'une décontamination avec des compresses seront exposés. Puis, une partie des travaux de thèse menés par Ben Abdelouahab [4] seront présentés et résumés, permettant d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu au cours des transferts de fluides ayant lieu entre une compresse et un matériau poreux. Enfin, les transports d'ions entre le substrat et la compresse seront étudiés.

2.1. Principe d'une opération de décontamination d'un milieu poreux à l'aide d'une compresse

Le procédé de décontamination des matériaux poreux par des compresses s'inspire d'une méthode qui est utilisée aujourd'hui pour le dessalement de matériaux de construction traditionnels du patrimoine architectural [2], [13]. Cette technique consiste à appliquer une compresse constituée principalement d'argile et/ou de cellulose et d'eau sur la surface libre d'un substrat poreux, ce qui permet par la suite d'extraire des contaminants ou des sels grâce à des phénomènes d'advection et de diffusion. Les phénomènes physiques mis en jeu lors de ce procédé sont présentés dans la Figure 7.

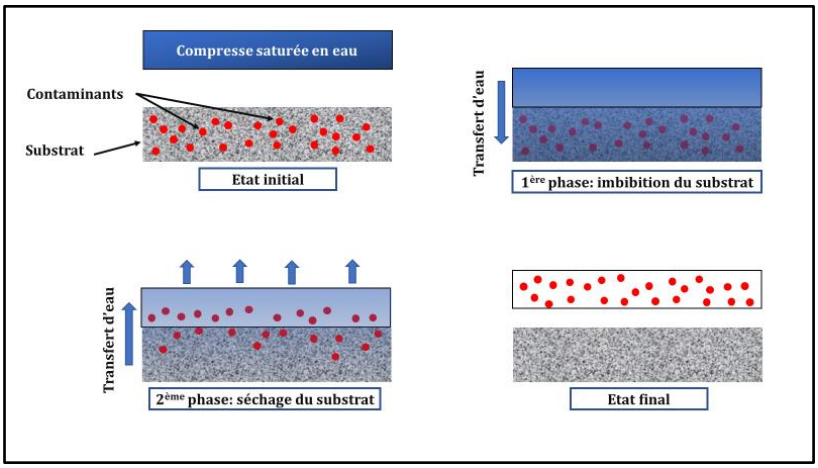


Figure 7 : Principe de fonctionnement d'une compresse pour décontaminer un matériau poreux. Le niveau de saturation en eau est représenté par la couleur bleu : plus la couleur est bleue foncée, plus le substrat ou la compresse est saturée en eau.

Il est important de noter que la compresse est considérée comme un matériau poreux saturé en eau, dont la porosité dépend de sa composition (ratio solide/liquide). Ainsi, dans le procédé de décontamination utilisant des compresses, le système est composé de deux matériaux poreux superposés (compresse saturée en eau sur substrat initialement sec).

La première étape, appelée imbibition, consiste à appliquer une compresse saturée en eau sur le substrat poreux. Durant cette phase la compresse joue un rôle de réservoir d'eau. Ainsi, l'eau apportée par la compresse va pénétrer progressivement à l'intérieur du réseau poreux, provoquant une solubilisation des contaminants. La seconde étape est le séchage du système « compresse / substrat ». Les contaminants solubilisés sont alors transportés du substrat vers la compresse. Deux mécanismes de transport peuvent être identifiés, d'une part, les contaminants peuvent être transportés par advection. Dans ce cas, les contaminants sont transportés via l'eau liquide sous l'effet des forces de rééquilibration capillaire engendrées par le séchage. D'autre part, ils peuvent être transportés par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration en contaminants entre la compresse et le substrat poreux.

L'efficacité d'un procédé de dessalement (ou de décontamination) (ED) peut être évaluée comme étant le rapport entre la masse de sels (ou d'ions) extraite par le procédé (Δm) et la masse de sels (ou d'ions) initialement présente dans le substrat (m_0) :

$$ED(\%) = \frac{\Delta m}{m_0} * 100 \qquad 1.1$$

2.2. Compresse à base de kaolin

En général, les matériaux sélectionnés pour formuler une compresse sont à base de composants cellulosiques tels que la poudre cellulosique, le coton ou le papier buvard ou à base d'argiles comme l'attapulgite, la sépiolite ou le kaolin. Ils peuvent être mélangés avec d'autres composants pour améliorer leur ouvrabilité ou leurs propriétés d'adhésion, comme des tensioactifs, des agents biocides ou des échangeurs ioniques.

Dans le cadre de notre étude les compresse à base d'argile seront utilisée pour la décontamination des matériaux cimentaires. Ces compresses sont souvent utilisées en raison de leur bonne capacité d'absorption, leur maniabilité et leur bonne capacité d'adhésion. Cependant, leur capacité d'adhésion est si élevée qu'elles laissent parfois des résidus sur le substrat. C'est pour cela que les compresses à base d'argile sont généralement utilisées pour le dessalement d'objets sans valeurs, comme les maçonneries non sculptées [3]. De plus, ces compresses ne contiennent pas de composés organiques tels que de la cellulose. En les utilisant préférentiellement, on s'affranchit de problématique de radiolyse pouvant avoir lieu au contact de la radioactivité.

2.3. Etude d'une opération « réelle » de dessalement à l'aide de compresses

Dans le cadre du projet européen « Desalination », Bourgès et al. [2] ont comparé l'efficacité de dessalement de 5 compresses appliquées sur des murs situés à l'intérieur de l'église Saint Philibert de Dijon (France). Le bâtiment était utilisé depuis la révolution française comme lieu de stockage du sel. En 1972, une plaque de béton a été installée à des fins de chauffage au sol. Le sol, déjà chargé de chlorure de sodium, ne pouvait s'évaporer qu'à travers la maçonnerie (murs). Une dégradation rapide et sévère s'est produite jusqu'à ce que la faiblesse de la structure interdise tout accès public au site. Un dessalement de la structure de l'église était donc nécessaire. La structure de cette église est composée majoritairement de calcaire dense, qui se caractérise par une très faible porosité (5,7 %) et une distribution de taille des pores repartie entre 0,01 µm à 0,1 µm, principalement centrée sur 0,03 µm. Les cinq compresses sélectionnées pour le dessalement sont les suivantes : une compresse à base de fibres de cellulose avec différentes tailles de fibres (200 et 700 µm), deux compresses à base d'argile (kaolin/sable et bentonite/sable), une compresse composée de fibres de cellulose, d'argile et de sable et une compresse à base de sable et de la fumée de silice. Les compresses ont été appliquées manuellement sur les murs et ont été laissées pendant 5 mois jusqu'à ce qu'elles soient totalement sèches. Le calcul de l'efficacité de dessalement de chaque compresse a été ensuite effectuée pour trois ions différents (Cl^-, NO^{3-}, SO_4^{2-}). Les résultats ont été par la suite comparés aux résultats obtenus à l'issue d'une autre étude de dessalement de structure à base de briques, réalisée par Domaslowski *et al.* [14]. A noter que l'étude de Domaslowski *et al.* ne spécifie pas les ions extraits mais tous les sels de manière générale. Les résultats obtenus lors des essais de dessalement de l'église Saint Philibert sont résumés dans la Figure 8.

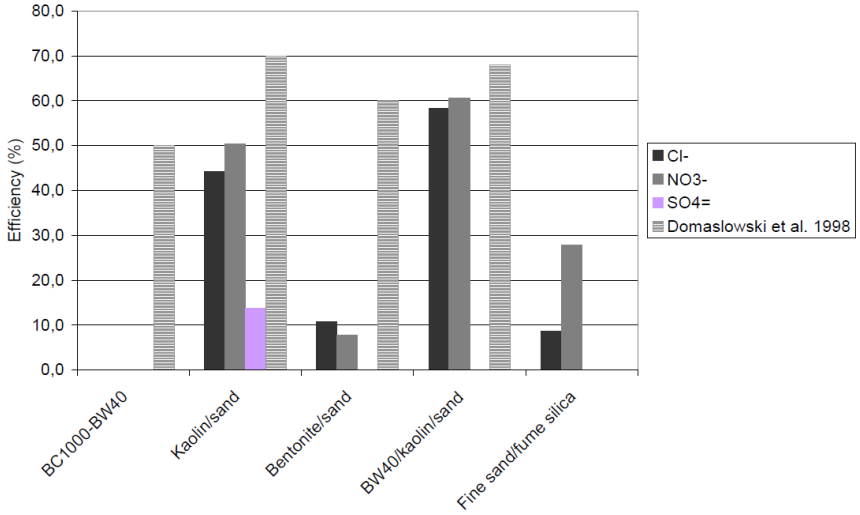


Figure 8 : Influence de la formulation de la compresse sur l'efficacité du dessalement de l'église Saint Philibert [3].

Les résultats montrent que les mélanges contenants du kaolin présentent une meilleure efficacité de dessalement (supérieure à 50%). Cette même tendance a été observée par Domaslowski *et al.* [14]. En revanche, la compresse à base de bentonite montre une efficacité beaucoup plus faible (10 %) par rapport aux résultats obtenus par Domaslowski (environ 60 %). Selon Verges *el al.*, cette différence s'explique par le fait que la compresse se soit détachée lors du séchage, engendrant donc l'arrêt des échanges de fluides avec le substrat. Concernant la compresse à base de cellulose (notée BW40 / BC1000 sur la Figure 8), aucun sel n'a pu être extrait à l'aide de ces compresses, tandis que Domaslowski *et al.* [2] a montré une efficacité de 50 % avec ce type de compresse.

2.4. Paramètres clés à maitriser lors d'une opération de dessalement avec une compresse

L'étude de dessalement menée par Verges *et al.* [3] mets en évidence plusieurs paramètres qu'il faut bien maitriser afin d'avoir une bonne efficacité de dessalement.

La teneur en eau doit être suffisante pour avoir une bonne imbibition du substrat et ainsi faciliter la solubilisation des sels contenus dans le substrat.

Les distributions de taille des pores du substrat et de la compresse doivent être bien étudiées pour assurer un bon transfert hydrique de la compresse vers le substrat (imbibition) puis inversement (séchage). Ainsi, lors du dessalement des murs de l'église de Saint Philibert, ce sont les compresses (kaolin/sable et BW40/kaolin/sable) qui ont donné une efficacité élevée. En effet, ces dernières disposaient d'une distribution de tailles de pores qui se chevauche avec celle du substrat (Figure 9) favorisant ainsi le mouvement de l'eau du substrat vers la compresse. En effet, comme le montre la

Figure 9, les compresses kaolin/sable et BW40/kaolin/sable disposent de pores de petites tailles par rapport aux autres compresse. Cela assure ainsi une bonne capacité de pompage de l'eau par capillarité L'ouvrabilité de la compresse doit permettre une bonne adhésion sur le substrat pour maintenir une bonne liaison hydrique qui est responsable du transfert des ions toute au long du procédé.

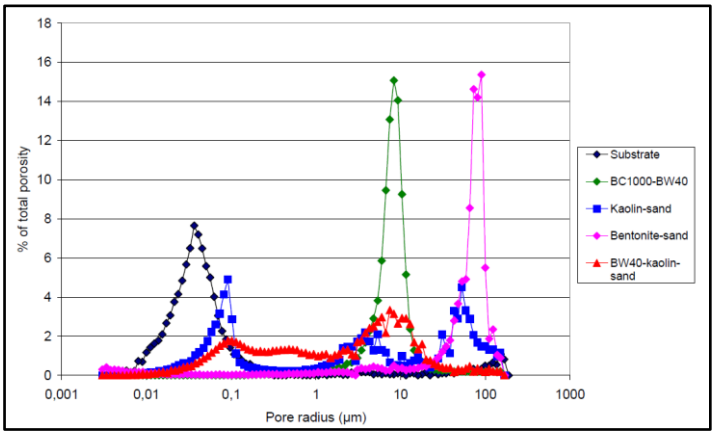


Figure 9 : Distribution de tailles des pores du mur de l'église Saint Philibert et celle des 5 compresses [3].

L'adaptation d'un tel procédé pour la décontamination nucléaire des matériaux cimentaires s'avère plus difficile. En effet, les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux particulièrement complexes d'une part du fait de leur porosité multi-échelles et, d'autre part, du fait de « l'état physico-chimique » potentiellement complexe de l'eau (eau libre - eau liée ?) au sein de ce type de matériau, ce qui rend les mécanismes de transports d'eau au sein de ces matériaux très spécifiques et assez mal connus. En plus de sa structure poreuse complexe, ce type de matériau dispose de nombreux sites réactifs pouvant être des sites d'adsorption, voire de rétention, pour les radionucléides. Afin d'adapter ce procédé, une description physico-chimique des matériaux cimentaires ainsi qu'une investigation des mécanismes de rétention des contaminants dans ces matériaux sont primordiaux et seront ainsi présentés dans les parties qui suivent.

3. Description physicochimique du ciment Portland

3.1. Ciment Portland

Le ciment Portland est un liant hydraulique obtenu à partir d'un mélange d'argile (composé majoritairement de silice (SiO_2), d'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'alumine (Al_2O_3)) et de calcaire qui est calciné à une température de 1450 °C pour obtenir une substance appelée « clinker ». Le clinker se présente alors sous la forme de nodules, dont le diamètre peut varier entre 3 mm et 25 mm (Figure 10.a). Le mélange est ensuite refroidi et broyé pour obtenir une poudre fine d'une granulométrie autour de 200 µm. Une faible quantité de gypse (environ 5 %) est ajoutée au mélange pour réguler la prise du ciment. La production ainsi que la composition du ciment sont résumées sur la (Figure 10.b) [15].

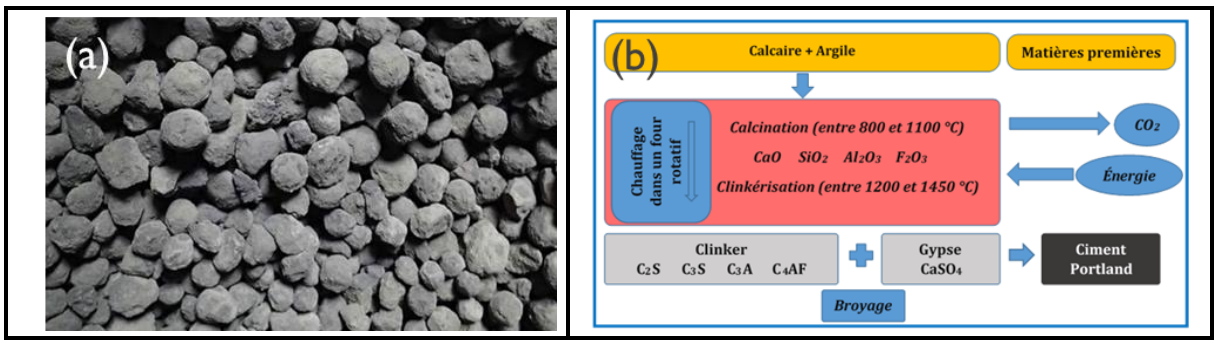


Figure 10 : (a) Nodules de clinker (b) Les étapes de la fabrication du ciment Portland [15].

Une analyse chimique élémentaire réalisée sur le clinker met en évidence les différents oxydes en présence. Les teneurs de ces composés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : Teneur massique des différents oxydes qui compose le clinker [16].

Oxydes	Fractions massiques (%)
Al_2O_3	2 - 9%
SO_3	1 - 3%
Fe_2O_3	1 - 5%
SiO_2	19 - 25%
CaO	62 - 67%
MgO	0 – 3%
K_2O	0,6%
Na_2O	0,2%

Les oxydes majoritaires se combinent alors pour former les quatre phases anhydres qui composent le clinker. Ces phases sont présentées dans le Tableau 4 [16] :

Tableau 4 : Les quatre phases qui composent le clinker.

Elément	Notation cimentière*	Formule chimique	Teneur (%)
Silicate tricalcique (Ca_3SiO_5), appelé Alite	C_3S	Ca_3SiO_5	60 - 65
Silicate bi-calcique (Ca_2SiO_4), appelé Bélite	C_2S	Ca_2SiO_3	20 - 25
Aluminate tricalcique ($Ca_3Al_2O_6$)	C_3A	$3CaO.Al_2O_3$	8 - 12
Aluminate tétra-calcique ferrique ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$), appelé Ferrite	C_4AF	$4CaO.Al2O_3.Fe_2O_3$	8 - 10

**La notation cimentière est un système de notation simplifiée utilisé pour décrire les différentes phases minérales et réactions chimiques rencontrées dans les matériaux cimentaires et céramiques. Nous en rappelons ici les principales désignations : C ↔ CaO, A ↔ Al_2O_3, F ↔ Fe_2O_3, H ↔ H_2O, S ↔ SiO_2.*

3.2. Hydratation du ciment Portland

Le terme « hydratation » désigne l'ensemble des réactions chimiques qui résultent de la mise en contact des grains anhydres de clinker (Tableau 4) avec de l'eau. Le mécanisme le plus pertinent pour mettre en évidence les phénomènes observés pendant l'hydratation du ciment et qui a toujours été confirmé par les constatations expérimentales est le mécanisme décrit par Le Chatelier basé sur des étapes de dissolution - précipitation. En effet, lorsque les grains anhydres (C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF) entrent en contact avec l'eau, ils vont progressivement se dissoudre. Ces derniers vont donc sursaturer la solution et causer la précipitation des hydrates pour former principalement deux phases que sont les silicates de calcium hydratés (CaO-SiO_2-H_2O, noté CSH selon la notation cimentière) et la portlandite (CH selon la notation cimentière). Les CSH sont constitués de particules nanométriques liées entre elles. Ils jouent un rôle important dans la cohésion et la résistance mécanique du ciment hydraté. La portlandite se présente quant à elle sous forme de larges feuillets hexagonaux. Contrairement aux CSH, elle ne participe que peu à la résistance mécanique du matériau cimentaire mais a un grand impact sur sa durabilité [17] [18].

3.2.1. Réactions chimiques impliquées

Les mécanismes d'hydratation démarrent dès la mise en contact des phases anhydres (C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF) avec l'eau. Au contact de l'eau, les liaisons insaturées des différentes espèces anhydres sont à l'origine de nombreuses réactions élémentaires (adsorption, hydrolyse, dissolution, solvatation, cristallisation). Ces différents mécanismes sont essentiellement régis par l'hydratation des silicates tricalciques (C_3S) qui sont des phases prépondérantes dans le clinker (généralement autour de 65 %). Différents travaux menés sur cette phase montrent que son hydratation est à l'origine de la prise du ciment. L'hydratation des C_3S s'effectue selon trois réactions qui vont se produire simultanément jusqu'à épuisement des réactifs [19] :

1- Dissolution de la phase anhydre C_3S

Les silicates tricalciques se dissolvent dans l'eau selon la réaction suivante :

$$Ca_3SiO_5 + 3H_2O \longrightarrow 3Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4OH^- \qquad 1.2$$

2- Précipitation des phases CSH

La phase C_3S se dissout selon la réaction (1.2) jusqu'à atteindre une sursaturation en ions Ca^{2+}, $H_2SO_4^{2-}$ et OH^- par rapport aux CSH. Une fois la solubilité des hydrates dépassée, les CSH précipitent suite à la combinaison des ions en solution (Ca^{2+}, $H_2SO_4^{2-}$ et OH^-) selon la réaction suivante [19] :

$$xCa^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 2(x-1)OH^- \longrightarrow (CaO)_x(S_iO_2)(H_2O)_y \qquad 1.3$$

Les mécanismes d'hydratation des silicates bicalciques (C_2S) sont identiques à ceux des C_3S mais s'effectuent dans un second temps.

3- Précipitation de la portlandite

Une fois que le système est sursaturé par rapport à la portlandite, cette dernière précipite selon la réaction suivante :

$$Ca^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ca(OH)_2 \qquad 1.4$$

La portlandite est la phase la plus soluble dans le mortier avec une solubilité dans l'eau pure de l'ordre de 22 mmol.L^{-1} à 25°C, ce qui correspond à un pH de 12,6. La structure de la portlandite est bien connue, elle se présente sous forme de larges feuillets hexagonaux (Figure 11) [18].

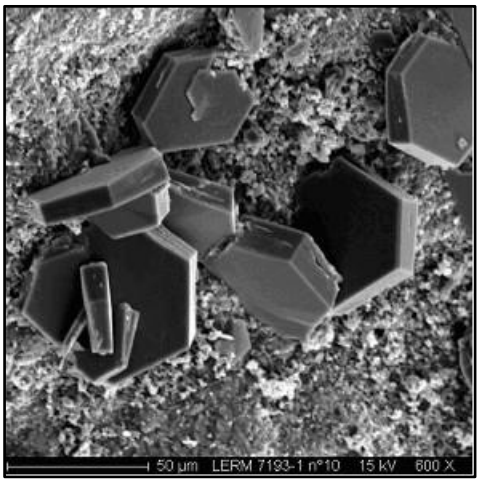


Figure 11 : Cristaux de portlandite vu au Microscope Electronique à Balayage (MEB) [18].

4- Formation d'une phase hydratée secondaire : l'ettringite (AFt)

Durant les premières heures d'hydratation, le comportement rhéologique du ciment dépend fortement de l'hydratation des silicates tricalciques (C_3A), qui réagissent rapidement avec l'eau. Leur hydratation rapide provoque ainsi une « prise éclair » du ciment. Pour retarder cette prise, une faible quantité (environ 5 %) de gypse, d'anhydrite ou d'hemi-hydrate (source de sulfate de calcium ($CaSO_4$)) est généralement ajoutée au clinker. Les aluminates vont alors réagir avec les ions sulfate apportés par la source de sulfate de calcium pour former de l'ettringite (AFt) selon la réaction suivante [19] [20] :

$$6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 4OH^- + 26H_2O \longrightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O \qquad 1.5$$

Une fois la source de sulfate de calcium épuisée, une nouvelle phase hydratée, appelée monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm), précipite selon la réaction suivante [20] :

$$4Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + SO_4^{2-} + 4OH^- + 6H_2O \longrightarrow 3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O \qquad 1.6$$

Des images obtenues par MEB permettent de révéler la morphologie de ces deux hydrates. L'ettringite (AFt) cristallise sous forme d'aiguilles (Figure 12) alors que le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) précipite sous forme de plaquettes hexagonales.

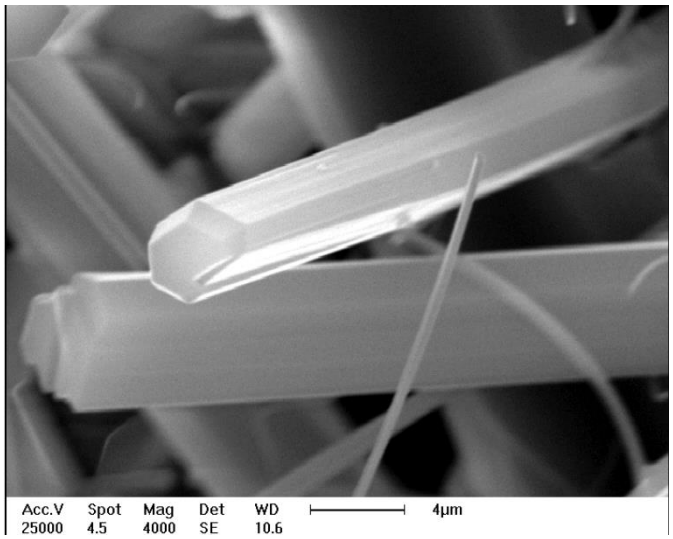


Figure 12 : Aiguilles d'ettringite observées au MEB [21].

3.2.2. Formation de la structure du matériau cimentaire

Les étapes de formation de la structure poreuse du matériau cimentaire sont résumées dans la Figure 13. Au début de l'hydratation, les phases anhydres du ciment se trouvent dispersées dans une solution aqueuse (Figure 13.a). À ce stade, le matériau ne présente ni résistance, ni rigidité. Puis, les hydrates commencent à précipiter. Les CSH vont précipiter en surface des particules solides qui n'ont pas encore réagies (grains anhydres) et la portlandite va quant à elle précipiter dans les pores qui sont remplis d'eau (Figure 13.b). Simultanément, les aiguilles d'ettringite se forment, gagnent en volume et commencent à créer des ponts entre les grains de ciment dispersés. Une fois qu'un degré d'hydratation suffisamment avancé est atteint, les couches de CSH à la surface des grains de clinker (« unhydrated material »), ainsi que les cristaux de portlandite et d'ettringite se relient entre eux et le matériau commence à se rigidifier (Figure 13.c). Enfin, tous les produits d'hydratation se connectent et remplissent ainsi tous les espaces vides pour arriver à une microstructure dense peu poreuse qui va être détaillée par la suite (Figure 13.d). A ce stade, les réactions d'hydratation continuent, mais sans modifier significativement la microstructure et avec une cinétique plus lente.

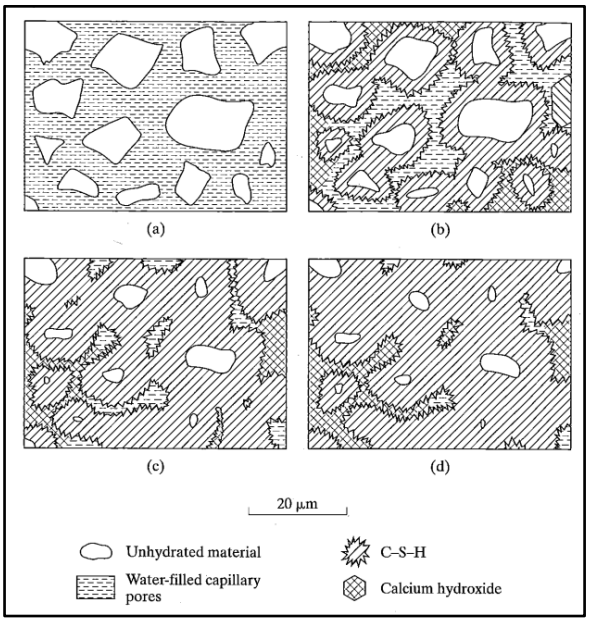


Figure 13 : Représentation schématique de l'évolution de la microstructure du ciment Portland lors de son hydratation : (a) début de la gâchée ; (b) 7 jours après la gâchée ; (c) 28 jours après la gâchée ; (d) 90 jours après la gâchée. Pour simplifier la représentation, les phases Afm sont associées aux CSH, bien que celles-ci cristallisent séparément [22].

3.2.3. Description des silicates de calcium hydratés (CSH)

La stœchiométrie des CSH est définie par les rapports CaO/SiO_2 et H_2O/SiO_2. La structure cristalline de ces derniers n'a pas été entièrement résolue et il y a encore débat sur sa nanostructure ce qui rend leur caractérisation avec les méthodes usuelles d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX) assez difficile. Jusqu'à maintenant, il n'existe donc pas vraiment de consensus au sujet de la structure des CSH. C'est pour cela que la représentation des CSH ne repose actuellement que sur des modèles de structure [23]. Ainsi, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la structure complexe des CSH. Le modèle structural le plus récent est celui proposé par Taylor [21] qui est lui-même inspiré par le modèle de Feldman et Sedera.

3.2.3.1. Modèle de Feldman et Sereda :

Dans ce modèle, les CSH sont considérés comme étant des matériaux constitués de lamelles faiblement cristallisées enroulées sur elles-mêmes et dispersées de façon aléatoire. Chaque lamelle est alors un assemblage de 2 à 4 feuillets comme l'illustre la Figure 14, sur laquelle sont également représentées les différentes natures physico-chimiques de l'eau présente [24].

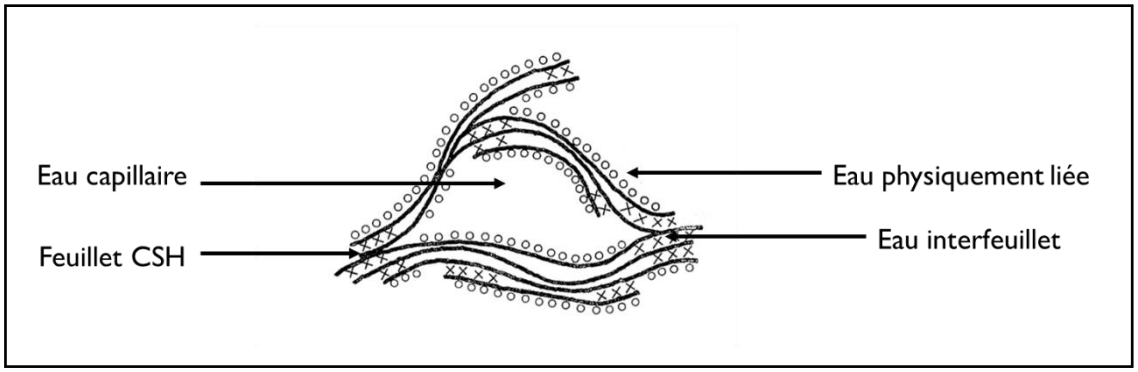


Figure 14 : Représentation de la structure lamellaire des CSH selon Feldman et Sereda [24].

3.2.3.2. Modèle de Taylor

Le modèle de Taylor [25] met en évidence deux grandes familles de CSH : les CSH (I) (0,8 < Ca/Si < 1,5) qui se rapproche de la Tobermorite 14 Å et les CSH (II) (1,5 < Ca/Si < 2,0) dont la structure s'apparente à celle de la Jennite. La Tobermorite et la Jennite sont des CSH naturels et cristallisés. Selon ce modèle, bien que les CSH soient des composés amorphes, ils pourraient être considérés structurés comme des mélanges de feuillets de Tobermorite et de Jennite.

- La Tobermorite

La Tobermorite est un CSH cristallisé rare qui a été découvert à l'état naturel en Irlande du Nord. Sa formule chimique est $Ca_4(Si_6O_{18}H_2).H_2O$ ce qui correspond à un ratio CaO/SiO_2 de 0,83. C'est aussi une des phases hydratées qui apparait au cours du vieillissement du ciment hydraté. Sa structure a été décrite pour la première fois par Megaw et Kelsey en 1956 [26]. La Tobermorite est ainsi formée de chaines silicates coordonnées autour d'un double plan CaO. Elle possède une structure lamellaire et l'espace inter-feuillet est composé d'eau et des ions calcium (Figure 15) [27].

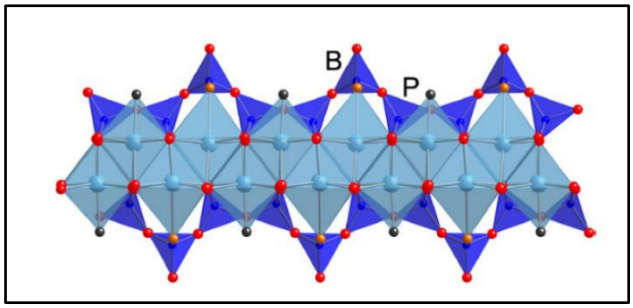


Figure 15 : Structure schématique de la Tobermorite, B sont des tétraèdres pontants et P des tétraèdres non pontants [Oxygène (O) : rouge; Hydroxyle (OH) : orange; eau (H2O) : noir] [27].

- La Jennite

La Jennite est un autre CSH cristallisé. Sa formule chimique est $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.8H_2O$, ce qui correspond à un rapport Ca/Si de 1,5. Sa structure est assez différente de celle de la Tobermorite. En effet, elle est formée d'une chaine CaO plus ondulée et n'a pas de Si-OH pontants (Figure 16) [28] [19].

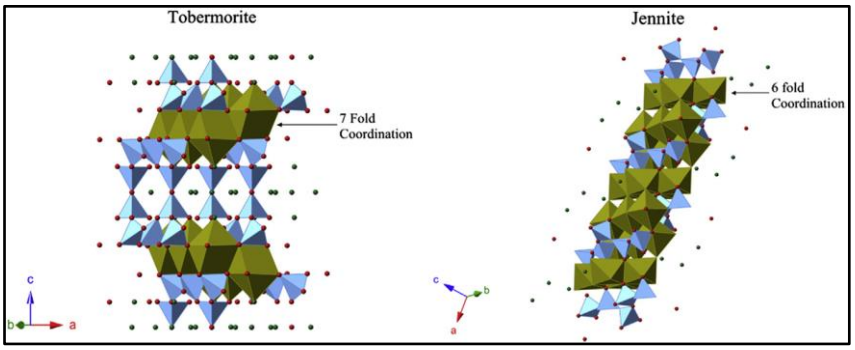


Figure 16 : Structure schématique de la Tobermorite et de la Jennite [les octaèdres de CaO : vert; les tétraèdres de silice : bleu] [28].

Comme décrit, les matériaux cimentaires présentent donc une structure chimique très complexes. Or, les propriétés chimiques des matériaux cimentaires ne sont pas le seul facteur à prendre en compte. En effet, si l'on considère un procédé de décontamination utilisant des compresses, les phénomènes physiques sont aussi un facteur important pouvant influencer l'efficacité de décontamination. Ainsi, une analyse fine de la microstructure des matériaux cimentaires est indispensable pour avoir une meilleure compréhension sur les phénomènes de transfert hydrique pouvant avoir lieu entre une compresse et le matériau.

3.3. Microstructure des matériaux cimentaires

Dans cette partie, on s'intéressera à la porosité des matériaux cimentaires qui sera un facteur fondamental pour la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors d'une décontamination utilisant des compresses. De manière générale, un matériau poreux est un composé bi- voire tri-phasique, constitué d'une phase solide, d'une phase gazeuse et/ou d'une phase liquide. Dans le cas des matériaux cimentaires, la phase solide est constituée de granulats, de sable et de phases hydratées et non hydratées. Une phase liquide, la solution interstitielle, est présente dans une partie de la porosité du matériau et enfin la phase gazeuse est un mélange constitué d'air et de vapeur d'eau. Les milieux poreux sont classés par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) selon leur diamètre de pores en 3 catégories : micropores ($Dp < 2\ nm$), mésopores ($2\ nm < Dp < 50\ nm$) et macropores ($Dp > 50\ nm$) [29].

3.3.1. Notions de base pour caractériser une porosité

Avant de décrire la structure poreuse des matériaux cimentaires, il convient de détailler les différents paramètres macroscopiques et microscopiques qui définissent les milieux poreux [4] [30].

3.3.1.1. La porosité

La porosité, notée ε (%), représente l'importance du vide dans un matériaux poreux (en absence de liquide au sein de la porosité). Elle est définie par le rapport du volume poreux (V_p) et du volume total (V_t) de l'échantillon (V_t = volume du solide (V_s) + volume poreux (V_p)) :

$$\varepsilon\ (\%) = \frac{V_p}{V_t} * 100 \qquad 1.7$$

3.3.1.2. La tortuosité

La tortuosité est un autre paramètre important pour décrire les transferts hydriques qui se produisent à l'intérieur d'un matériau poreux. La tortuosité rend compte de la sinuosité des pores. Elle donne une indication sur la longueur des pores, ainsi que sur les changements de section des pores. Elle est définie comme étant le rapport entre la longueur réelle parcourue par un fluide (L) entre deux points et la longueur de l'échantillon (L_e) :

$$\tau = \frac{L}{L_e} \qquad 1.8$$

3.3.1.3. La surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau poreux (S_S) est définie comme le rapport entre la surface totale développée par les parois des pores (A_s) et la masse du matériau (m). Elle s'exprime donc généralement en $m^2.g^{-1}$.

$$S_S = \frac{A_s}{m} \qquad 1.9$$

3.3.2. Distribution des pores dans les matériaux cimentaires

Comme précisé précédemment, l'hydratation du ciment conduit à la formation de différents hydrates de structures cristallines complexes et différentes. Ces hydrates s'enchevêtrent et se soudent entre eux pour remplir progressivement les espaces vides entre les grains anhydres initiaux. Il résulte de cet assemblage minéralogique une microstructure multi–échelle évolutive qui dépend en grande partie du processus d'hydratation et du rapport eau/ciment. Ainsi, plusieurs tailles de pores peuvent être observées entre les pores inter-grains résiduels, appelés pores capillaires (de l'ordre de quelques micromètres), les pores intrinsèques aux hydrates, appelés pores du gel (de l'ordre de quelques nanomètres) et enfin les pores associés aux bulles d'air piégées au cours de la prise du matériau (de l'ordre de quelques millimètres) [22].

3.3.2.1. La porosité capillaire

Les pores capillaires possèdent une forme très irrégulière (Figure 17) et une taille qui varie entre 10 nm et 10 µm [31]. Ils représentent l'espace vide de la matrice cimentaire qui n'a pas été rempli lors du processus d'hydratation. En effet, au début de l'hydratation, la porosité capillaire est remplie d'eau. Ces

pores sont alors comblés progressivement par la formation des hydrates entrainant par conséquent une diminution de leur volume. La porosité capillaire dépend donc à la fois du degré d'hydratation et du rapport eau/ciment. Ainsi, elle augmente en quantité et en taille avec l'augmentation du ratio eau/ciment initial et diminue à mesure que le degré d'hydratation augmente [32].

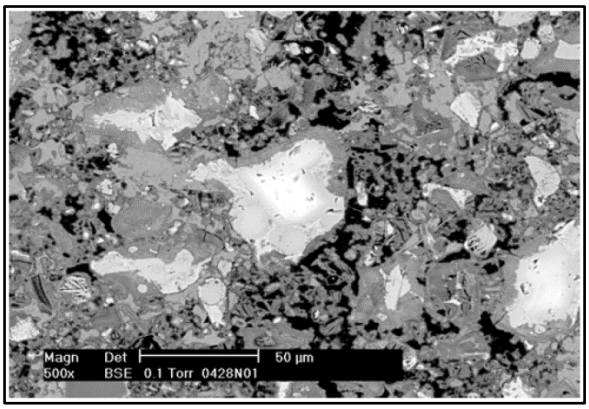


Figure 17 : Surface polie d'une pâte de ciment vieille de 28 jours avec un rapport eau/ciment de 0,4 observée au MEB. Les pores capillaires sont visibles en noir [32].

3.3.2.2. La porosité du gel

Le second type de porosité qu'on retrouve dans les matériaux cimentaires est la porosité relative aux hydrates, appelé « porosité du gel ». Cette classe de pore a un diamètre plus petit que celui des pores capillaires et n'est pratiquement pas affectée par le rapport eau/ciment [33].

Jusqu'à ce jour, il est très difficile de connaître la structure exacte du gel CSH à cause de sa faible cristallinité (voir précédemment). Plusieurs modèles ont alors été proposés pour essayer de définir au mieux leur microstructure. Selon le modèle de Daimon *et al.* [33], on distingue deux types de pores de gel :

- Les pores inter-cristallites (espaces inter-lamellaires) situés entre les particules de gel. Cette classe de pores possède un diamètre moyen d'environ 18 Å. Elle peut être visible sur la courbe de distribution des tailles de pores, obtenue à partir d'expériences d'adsorption gazeuse.
- Les pores intra-cristallites (espaces inter-feuillets). Dans ce dernier cas, il s'agit d'espaces extrêmement petits de quelques Å de largeur, situés à l'intérieur même des particules de gel.

Plus récemment, Jenning [34] a proposé un modèle qui est une représentation simplifiée de la microstructure des CSH. Dans son modèle, il existe deux types de CSH : les CSH de haute et basse densité (noté HD et LD) qui résultent de deux possibilités de floculation. Une représentation schématique du modèle est illustrée dans la Figure 18. Les unités de base du modèle sont des sphères uniformes avec un rayon 2 nm. Ces sphères s'agrègent pour former des entités plus volumineuses appelées « globules » qui vont à leur tour se rassembler pour former la structure des CSH. Les LD

CSH sont des particules faiblement floculées qui se forment majoritairement au début du processus d'hydratation et dans des conditions saturées (Figure 18.a,b et c). Ils sont dans un premier temps assez dispersés puis se condensent pendant quelques heures après l'initiation de l'hydratation. Les HD CSH sont quant à eux prédominants dans des stades plus avancés de l'hydratation. Ils apparaissent sous la forme de particules fortement agglomérées (Figure 18.d).

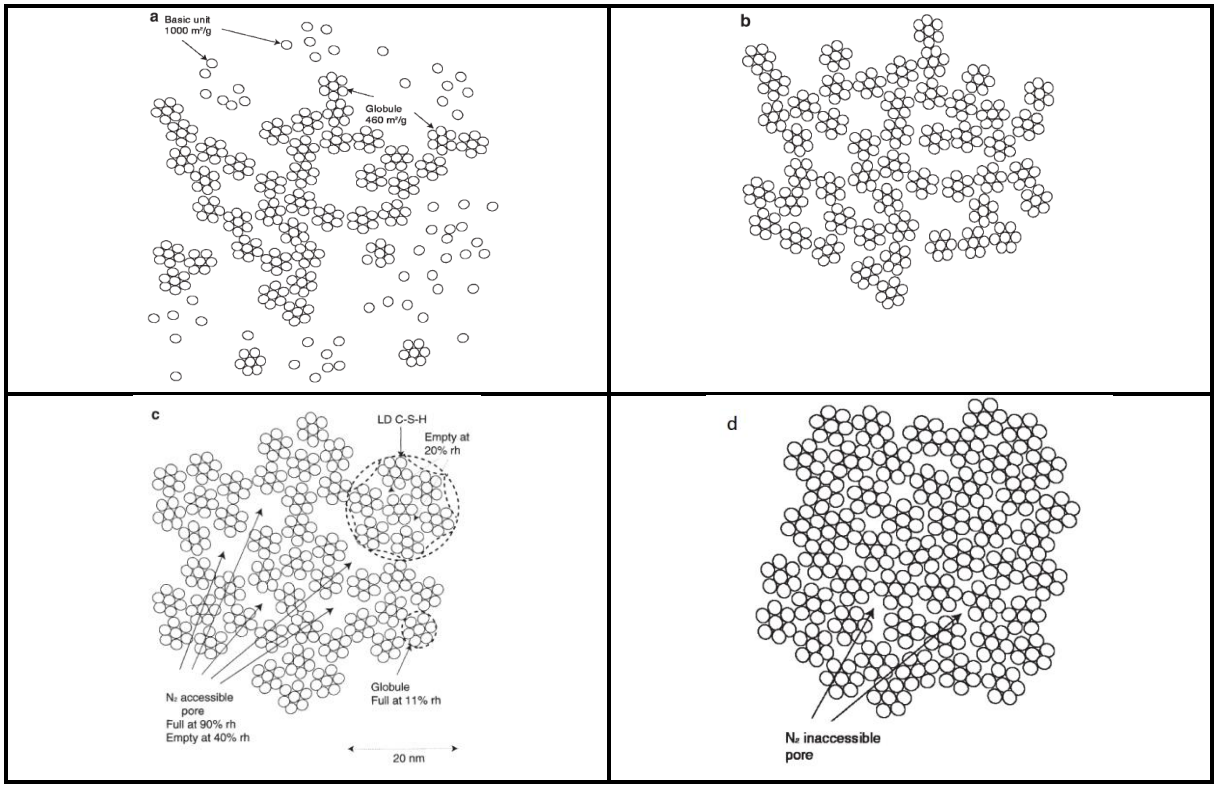


Figure 18 : Représentation schématique en 2D des deux types de CSH selon Jennings : (a) LD CSH dispersés ; (b) LD CSH condensés quelques heures après le début de l'hydratation ; (c) LD CSH formés dans un stade d'hydratation plus avancé ; (d) HD CSH agglomérés [34].

3.3.2.3. Auréole de transition

Le mélange « ciment + granulats » réalisé au cours de la confection du béton a pour conséquence de créer une zone poreuse autour des granulats appelée « auréole de transition ». L'épaisseur de cette zone dépend de deux paramètres que sont la taille des granulats et le rapport eau/ciment. Cette épaisseur reste généralement inférieure à 50 µm. Cette zone possède une porosité plus élevée que celle de la pâte de ciment, ce qui fait d'elle un chemin privilégié pour des radioéléments contaminant le matériau par imbibition. Une étude menée particulièrement sur cette zone montre que le dépôt d'hydrates sur la surface des granulats est composé majoritairement d'une couche de portlandite. Ce dépôt est faiblement lié au granulat et peut s'en détacher facilement (Figure 19) [33] [35].

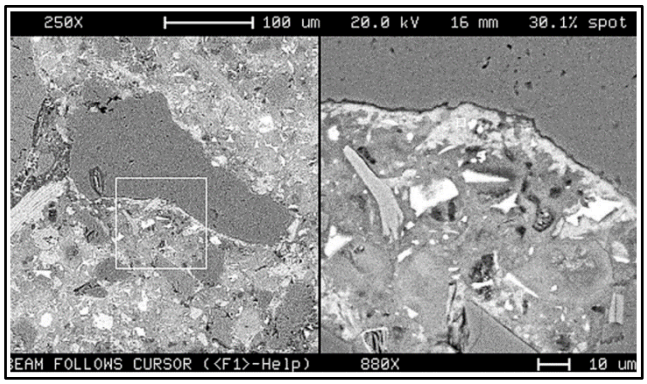


Figure 19 : Auréole de transition observée au MEB (eau/ciment = 0,45) [35].

3.3.2.4. Porosité formée par des bulles d'air et des fissures

Enfin, pour une description complète de la structure porale d'un matériau cimentaire, il convient d'ajouter :

- Les vides dus aux inclusions d'air. Ils sont généralement produits lors du malaxage ou entrainés par la présence d'adjuvants. Ils se présentent sous forme de cavités sphériques avec un rayon allant de 1 à 50 µm remplies d'air et ont tendance à occuper l'espace non agrégé du matériau cimentaire (Figure 20). Ces bulles d'air ne contribuent pas au transfert hydrique et ne peuvent pas se saturer en eau.
- Les fissures de dimension allant de 100 µm jusqu'à quelques mm [33].

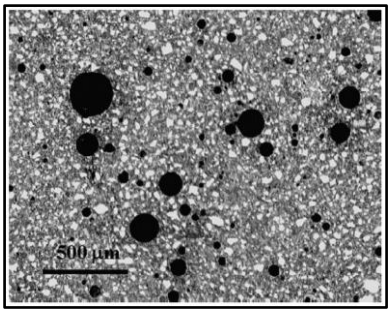


Figure 20 : Observation au MEB de bulles d'air présentes dans un ciment Portland hydraté [35].

3.3.3. Différents types d'eau présents dans la microstructure des matériaux cimentaires

L'eau dans les matériaux cimentaires peut se présenter sous différentes formes. En effet, elle peut être sous forme de vapeur qui peut se recondenser et par suite devenir liquide. L'état de l'eau dans un matériau cimentaire dépend des conditions atmosphériques (humidité relative et température) dans lesquelles le matériau est conservé. Généralement, on distingue deux types d'eau dans les matériaux cimentaires : l'eau adsorbée qui est soumise aux effets de surface des solides et l'eau libre qui se trouve dans les pores capillaires du matériau cimentaire ainsi que dans les porosités plus importantes (fissures et bulles d'air). Contrairement à l'eau adsorbée, l'eau libre n'est pas soumise aux effets de surface des

solides. Cette eau est considérée comme la première à pouvoir s'évaporer (entre 30 et 120°C) lors d'un séchage [36].

4. Rétention des radioéléments dans les matériaux cimentaires

Dans les sections précédentes, une description physico-chimique des matériaux cimentaires a été présentée. Ainsi, nous avons constaté que ce type de matériaux poreux est particulièrement complexe du fait sa porosité multi-échelles. De plus, les matériaux cimentaires sont connus pour posséder de nombreux sites réactifs pouvant être des sites d'adsorption, voire de rétention, pour les radionucléides. Il est donc important d'avoir une bonne compréhension de ces mécanismes de rétention entre les contaminants et les matériaux cimentaires. Dans le cadre de cette étude le contaminant sélectionné est l'ion strontium. En effet, le Sr est l'un des radionucléides les plus fréquemment retrouvés au sein des bétons des installations nucléaires et ses interactions avec des matériaux cimentaires apparaissent moins complexes que celle d'autres contaminants tels que le Cs.

Dans cette partie, nous allons, dans un premier temps, présenter l'aspect théorique concernant l'adsorption d'ion sur une surface solide puis détailler les modèles thermodynamiques permettant de décrire les interactions les ions Strontium avec les CSH, phase majoritaire dans les matériaux cimentaires. Finalement, une synthèse des études menées sur la rétention du strontium sur des matériaux cimentaires, notamment, les coefficients de partage K_d issus de la littérature obtenus pour l'adsorption du strontium sur différents matériaux cimentaires seront présentés en fin de partie.

4.1. Définition de l'adsorption à l'interface liquide/solide

En chimie, l'adsorption désigne les phénomènes de surface mis en jeu pour permettre la fixation d'ions ou molécules (adsorbat) d'une phase liquide ou gazeuse sur la surface d'un solide (adsorbant). Le processus inverse est la désorption.

Comme l'illustre la Figure 21, deux phénomènes de transfert peuvent être identifiés dans le cas d'une diffusion d'un soluté depuis une solution à l'intérieur des pores d'un solide : le transfert externe (1, 2 et 6) et le transfert interne ou interparticulaire (3 et 5). L'étape 4 correspond aux réactions d'adsorption/désorption. Ainsi, la cinétique globale de sorption sera contrôlée par les réactions chimiques d'adsorption et/ou par les phénomènes de transfert dans le matériau (diffusion) [37].

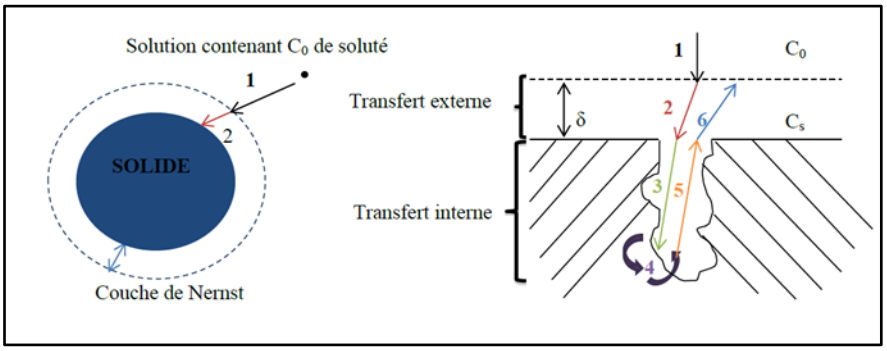


Figure 21 : Schéma de la diffusion d'un soluté depuis la solution jusque dans les pores du solide [37].

4.2. Modélisation thermodynamique de l'adsorption du strontium sur des matériaux cimentaires

Dans la littérature, on retrouve deux types de modélisation pour décrire les interactions des alcalins avec les CSH et sont présentés ci-dessous.

4.2.1. Modèle d'échange d'ions

Le modèle d'échange ionique suggère que le solide peut développer des sites chargés négativement permettant ainsi la fixation d'ions, de charge opposée, présents dans la solution. L'échange ionique entre les deux phases (liquide et solide) s'opère alors selon la réaction suivante [23] :

$$m\{X^{-}N^{+}\} + M^{m+} \longleftrightarrow \{(X^{-})_{m}M^{m+}\} + mN^{+} \qquad 1.10$$

Avec X^{-} : représente le site d'échange

N : l'espèce initialement liée au site d'échange et échangée par l'espèce M.

4.2.2. Modèle de complexation de surface

Ce modèle repose sur une description macroscopique des interactions entre le solide et la solution. Il est basé sur la répartition de charges à l'interface surface/solution et met en jeu les modèles de couches multiples de Helmholtz et de Gouy-Chapman [12].

Quand les ions sont fixés aux sites, la charge superficielle est équilibrée par les ions de solution. Il y aura ainsi une répartition des charges à l'interface surface/solution. Cette répartition de charge, et la relation entre différence de potentiel et charge de surface qui en découle, constituent la spécificité des modèles de complexation de surface par rapport au modèle d'échange d'ion [12].

La formulation théorique de la complexation de surface s'écrit alors:

$$n > SOH + M^{m+} \longleftrightarrow \left\{(> \mathrm{SO})_{n}\, M^{(m-n)+}\right\} + nH^{+} \qquad 1.11$$

Avec :

>SOH qui représente le site de surface,

M le cation, de valence m, qui se fixe sur >SOH

4.3. La rétention du strontium sur des matériaux cimentaires

La rétention du strontium dans les matériaux cimentaires a été étudiée dans différents articles de la littérature. Les différents travaux réalisés ont ainsi conclu que les CSH sont les phases responsables de la rétention du strontium [38] [39] [40]. Une étude menée par Tits *et al.* [41] a montré que la cinétique de sorption du strontium sur les CSH est rapide (équilibre atteint en 24 heures) et que la capacité de sorption est corrélée au ratio CaO/SiO_2. Ainsi, la rétention du strontium est moins importante pour des rapports CaO/SiO_2 croissants. Pour expliquer cette diminution, des mesures de potentiel zêta sur les CSH avec différents rapports CaO/SiO_2 ont été réalisées. La Figure 22 montre que le potentiel zêta

est négatif pour des ratio CaO/SiO_2 faible et qu'il devient positif pour des ratio CaO/SiO_2 supérieur à 1,3. Wieland *et al.* [38] suggèrent que ce changement de potentiel peut s'expliquer par une altération des groupes fonctionnels à la surface des CSH. En d'autres termes, l'augmentation du rapport CaO/SiO_2 provoque une diminution de la quantité de sites silanols qui sont responsables de la rétention du strontium à la surface des CSH.

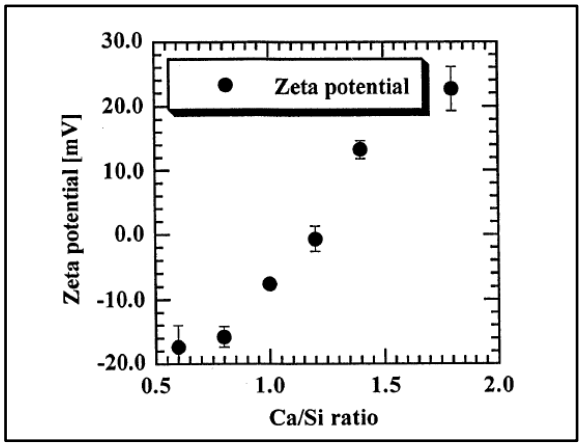


Figure 22 : Evolution du potentiel zêta des phases CSH en fonction du ratio CaO/SiO2 [38].

Enfin, trois mécanismes de fixation du strontium sur les CSH ont été identifiés [41] :

- Fixation du strontium sur les sites silanols situés dans l'espace inter-feuillets des CSH sans modification de la structure.
- Interaction avec les sites silanols présents en bordure des feuillets de CSH.
- Substitution des différents ions (Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}) dans les structures des CSH par le strontium selon les réactions suivantes [41] [40] :

$$Ca - CSH_{(s)} + Sr^{2+}_{(aq)} = Sr - CSH_{(s)} + Ca^{2+}_{(aq)} \quad 1.12$$

$$Na_2 - CSH_{(s)} + Sr^{2+}_{(aq)} = Sr - CSH_{(s)} + 2Na^{+}_{(aq)} \quad 1.13$$

$$K_2 - CSH_{(s)} + Sr^{2+}_{(aq)} = Sr - CSH_{(s)} + 2K^{+}_{(aq)} \quad 1.14$$

4.4. Synthèse des coefficients de partage issus de la littérature obtenus pour l'adsorption de strontium sur différents matériaux cimentaires

Généralement, pour estimer les pouvoirs de rétention des matériaux cimentaires, les résultats sont exprimés à l'aide du coefficient de partage (K_d). La Figure 23 est une synthèse des coefficients de partage obtenus lors des essais de sorption du strontium sur des bétons, des pâtes de ciment hydratées, des phases CSH et du sable. Une variation très importante entre les valeurs de K_d obtenus est observée (variation de plusieurs ordres de grandeur). Cette variation s'explique par les formulations différentes

des matériaux mais aussi par les différentes conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées chacun des essais. Ainsi, on observe que la température, le type de ciment utilisé, la salinité de la solution et le temps de mise à l'équilibre sont tous des paramètres influents. Dans le cadre de notre étude, il sera donc primordial de fixer (et répéter) ces conditions expérimentales afin de pouvoir comparer les résultats entre eux [42].

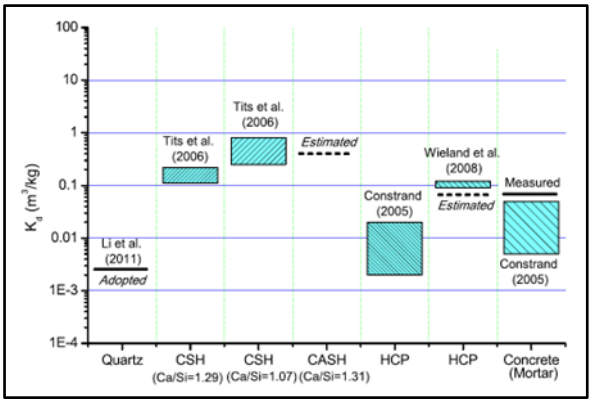


Figure 23 : Compilation des valeurs de K_d estimés et mesurés lors de différentes études menées sur la sorption du strontium sur des phases cimentaires [42].

5. Physique des transferts d'eau dans les matériaux cimentaires

Dans le but d'adapter cette technique à la décontamination nucléaire nous avons passé en revue les propriétés physico-chimiques des matériaux cimentaires ainsi que les mécanismes de rétention du strontium dans ces matériaux. Nous allons dans cette partie nous intéresser aux phénomènes physiques qui gouvernent les transferts d'eau dans les matériaux cimentaires. D'abord, nous allons discuter de façon générale les transferts d'eau ayant lieu lors des deux phases du procédé (imbibition/séchage) à l'intérieur de matériaux poreux simples. Ensuite, une étude des transferts hydriques ayant lieu entre une compresse et un matériau poreux modèle (consistant en un empilement de billes de verre) lors des deux phases du procédé seras présentée. Finalement, on passera en revue les différentes études portant sur les transferts d'eau dans les matériaux cimentaires lors des deux phases du procédé (imbibition/séchage)

5.1. Généralités et définitions physiques

Dans cette partie, nous allons présenter quelques définitions théoriques qui permettront de mieux appréhender les phénomènes physiques pouvant intervenir au cours du transfert de fluides entre matériaux poreux.

5.1.1. Humidité relative (HR)

L'humidité relative de l'air correspond au rapport entre le contenu en vapeur d'eau de l'air (n_0) et sa capacité maximale à en contenir dans les mêmes conditions de température et de pression (n_{vap}). Elle est donc définie par la formule suivante [4] :

$$HR\ (\%) = \frac{n_0}{n_{vap}} * 100 \qquad 1.15$$

Où n_0 est la densité de vapeur d'eau dans l'air et n_{vap} est la densité de vapeur d'eau maximum que l'air peut contenir et dépend fortement de la température (7 g.m^{-3} à 5°C ; 23,4 g.m^{-3} à 25°C et 150 g.m^{-3} à 60°C).

5.1.2. Taux d'évaporation

L'évaporation de l'eau dépend de l'humidité relative de l'air. En effet, lorsque HR = 100%, l'air est saturé en vapeur d'eau. Dans ce cas un équilibre s'établit entre l'air saturé et l'eau liquide, l'évaporation ne peut donc pas avoir lieu. Pour des valeurs de HR inférieures à 100 %, l'eau liquide va pouvoir s'évaporer provoquant ainsi une diffusion des molécules d'eau dans l'air extérieur (Figure 24).

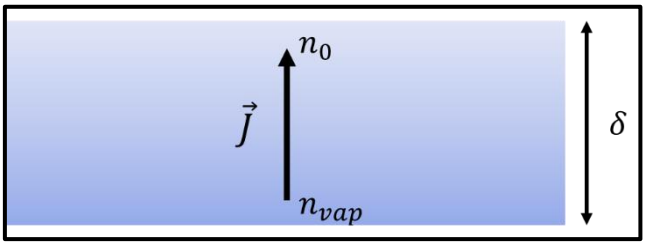


Figure 24 : Représentation d'un gradient et d'un flux de vapeur d'eau.

La diffusion conduit alors à un transport massique moyen $\bar{J}$ suivant la première loi de Fick :

$$\bar{J} = -D\nabla n \qquad 1.16$$

Où D est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (D = 2.7.10^{-5} m^2.s^{-1} à 25°C) et ∇n est le gradient de la densité de vapeur d'eau dans l'air.

Enfin, la résolution de la première loi de Fick dans les conditions décrites dans la Figure 25 permet d'obtenir la vitesse d'évaporation V_e (m.s^{-1}) [43] :

$$V_e = D\frac{n_{vap} - n_0}{\rho_e \delta} \qquad 1.17$$

Où δ est l'épaisseur de diffusion et ρ_e la masse volumique de l'eau.

Cette formule peut également être utilisée dans le cas d'un flux d'air tangentiel à la surface de l'échantillon, avec un paramètre δ dépendant maintenant de la vitesse du flux d'air.

5.1.3. Pression capillaire

La pression capillaire représente la différence de pression entre les deux côtés d'une interface courbe séparant deux milieux fluides. Pour mieux illustrer cette notion, prenons l'exemple d'un tube capillaire (Figure 25). Ainsi, dans un tube de rayon R_c, l'interface eau/air forme un ménisque sphérique de rayon $R = R_c/\cos(\theta)$ ou θ est l'angle de contact entre l'eau et le tube.

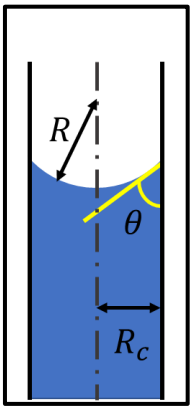


Figure 25 : Illustration d'un ménisque air/eau dans un tube capillaire.

La différence de pression à l'interface obéit alors à la loi de Laplace :

$$P_c = P_{air} - P_{eau} = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{R_c} \qquad 1.18$$

Où R_c (m) est le rayon du tube capillaire, P_{air} (Pa) et P_{eau} (Pa) sont respectivement les pressions dans l'air et l'eau, σ est la tension de surface entre l'eau et l'air et θ représente l'angle de contact.

Ainsi, dans le cas d'un milieu poreux partiellement saturé, les ménisques formés au niveau de l'interface air/eau fixent la pression capillaire en fonction du rayon caractéristique des pores du milieu (R_p), la tension de surface entre l'eau et l'air (σ) et de l'angle de mouillage (θ) selon la formule ci-dessous [4] :

$$P_c = P_{air} - P_{eau} = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{R_p} \qquad 1.19$$

En se basant sur cette équation, on constate donc que la pression capillaire est inversement proportionnelle au rayon caractéristique des pores (R_p).

5.2. Phénomènes physiques régissant les transferts hydriques dans les matériaux poreux

Lors de la décontamination des matériaux poreux par l'application d'une compresse, l'eau est transportée de la compresse vers le substrat poreux pour solubiliser les ions présents dans le substrat poreux. La deuxième phase est celle du séchage, au cours de laquelle les ions dissous se déplacent du substrat vers la compresse. La migration de ces ions est due à deux mécanismes différents : elle peut être générée soit par l'existence d'un gradient de concentration entre le substrat et la compresse, on parle ici de diffusion, soit par un écoulement d'eau entre les deux systèmes poreux au cours duquel les

ions sont transportés par advection. Les deux mécanismes responsables du transport des ions sont détaillés ci-dessous.

5.2.1. Diffusion

Un bon exemple de diffusion est l'étalement d'une goutte d'encre dans un verre d'eau. L'étalement de l'encre est alors dû aux mouvements browniens des molécules d'eau et d'encre, et se poursuivra jusqu'à ce que l'équilibre ait été atteint, c'est-à-dire lorsque la concentration en molécules d'encre soit homogène dans tout le verre. Dans le cas général, ce processus peut être décrit par une simple équation de diffusion, également appelée deuxième loi de Fick [44] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad 1.20$$

Où C (mol.L^{-1}) est la concentration en ions ou molécules diffusantes, D (m^2.s^{-1}) est le coefficient de diffusivité de, par exemple, l'encre dans l'eau ou les ions d'un sel dissous dans l'eau, t représente le temps, et x (m) représente la distance sur laquelle les ions ou molécules diffusent.

Contrairement à l'exemple cité précédemment (goutte d'encre dans un verre d'eau), dans le cas des matériaux poreux saturé, les ions ne peuvent pas diffuser librement dans toutes les directions, mais sont plutôt limitées par la structure des pores et leur tortuosité. Ainsi, pour un matériau poreux, la diffusion peut être décrite par la formule ci-dessous [44] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad 1.21$$

Où D_{eff} (m^2.s^{-1}) est le coefficient de diffusion effectif pour un matériau poreux donné. Ce coefficient dépend de la porosité du matériau ainsi que de sa tortuosité. Il peut être exprimé par la formule suivante :

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon D}{\tau} \qquad 1.22$$

Où ε est la porosité du matériau et τ est la tortuosité.

5.2.2. Advection

L'advection fait référence au transport de particules, d'ions ou de molécules par le mouvement du milieu environnant. Un exemple d'advection est celui du transport des polluants dans une rivière. Dans ce cas, c'est l'écoulement de l'eau qui transporte les impuretés. Ce phénomène peut également avoir lieu dans un matériau poreux. En effet, les ions dissous dans le substrat poreux peuvent être transportés par le mouvement des fluides dans le réseau poral. Comme l'advection est généralement plus rapide que la diffusion, la décontamination basée sur l'advection peut être considérée comme prédominante. Cependant, pour que la décontamination par d'advection ait lieu, certaines conditions concernant la distribution de taille de pores du substrat et de la compresse doivent être remplies. Ces conditions seront détaillées par la suite [44].

5.3. Imbibition par un liquide et séchage d'un milieu poreux « simple »

5.3.1. Imbibition d'un matériau poreux par un liquide

5.3.1.1. Cas d'un tube capillaire

Dans un premier temps, intéressons-nous à l'écoulement d'un fluide Newtonien dans un tube capillaire de rayon R. Dans ce cas la vitesse du fluide v peut être décrite par la loi de Poiseuille selon la formule ci-dessous :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{{R_c}^2}{8\mu h}\Delta P \qquad 1.23$$

Où h (m) est la hauteur du tube imbibé par le fluide, R_c (m) est le rayon du tube capillaire, μ (Pa.s) est la viscosité du fluide et ΔP (Pa) représente la différence de pression entre les deux extrémités du tube capillaire. Lorsque le fluide occupe une partie du tube seulement la différence de pression peut être exprimée par la somme de le pression capillaire (décrite par la Loi de Laplace selon la formule 1.18) et la pression hydrostatique ρgh [45].

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos\theta}{R_c} - \rho g h \qquad 1.24$$

La pression capillaire et la pression hydrostatique sont généralement en compétition dans le cas d'un phénomène d'imbibition. Cette compétition peut être évaluée par le nombre de Bond (B_0) :

$$B_0 = \frac{\rho g h}{2\sigma \cos\ \theta / R_c} \qquad 1.25$$

Dans le cas où la gravité est négligée ($B_0 << 1$), l'écoulement du fluide est gouverné uniquement par la capillarité. La loi de Poiseuille (formule 1.23) s'écrit alors sous la forme suivante :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{R^2}{8\mu h}\frac{2\sigma \cos\theta}{R_c} \qquad 1.26$$

Ainsi, en intégrant l'équation 1.26, nous obtenons l'équation de Washburn ci-dessous qui permet d'exprimer la progression d'un fluide (h) en fonction du temps (t) [46] :

$$h(t) = \sqrt{\frac{\sigma R_c cos\theta}{2\mu}}\, t^{1/2} \qquad 1.27$$

Dans le cas où la gravité n'est pas négligée ($B_0 >> 1$), la loi de Poiseuille s'écrit alors sous la forme suivante :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{R^2}{8\mu h}\left(\frac{2\sigma \cos\theta}{R_c} - \rho g h\right) \qquad 1.28$$

L'ascension du liquide s'arrête lorsque les deux forces, capillaire et hydrostatique, deviennent du même ordre de grandeur. Ainsi, on obtient la hauteur d'équilibre H_{eq} lorsque le terme de droite de 1.28 est nul (la loi de Jurin) selon la formule ci-dessous [47] :

$$H_{eq} = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g R_c} \qquad 1.29$$

5.3.1.2. Cas d'un matériau poreux

Lorsqu'un matériau poreux est mis en contact avec de l'eau, un front d'eau va progresser dans la structure poreuse du matériau sous l'effet de la dépression capillaire à l'interface. Si le réseau poreux est suffisamment bien connecté un équilibre de pression (capillaire) peut s'établir à chaque instant de la progression et ce front d'eau reste alors globalement plat et le matériau poreux se sature « couche par couche » (Figure 26). Dans le cas d'un milieu poreux, l'équation de Washburn (formule 1.27) peut être adapté en considérant le milieu poreux comme étant un ensemble de tubes capillaires. Dans ce cas un nouveau paramètre, qui est la perméabilité k, est pris en considération. Ainsi, la progression du front d'eau peut être calculée en négligeant l'effet de la gravité par loi de Lucas-Wahsburn ci-dessous [4] :

$$h(t) = \sqrt{\frac{2k\sigma cos\theta}{\mu R_p}}\, t^{1/2} \qquad 1.30$$

Où k (m^2) est la perméabilité du matériau poreux, R_p le rayon caractéristique des pores du substrat et μ (Pa.s) est la viscosité dynamique du liquide.

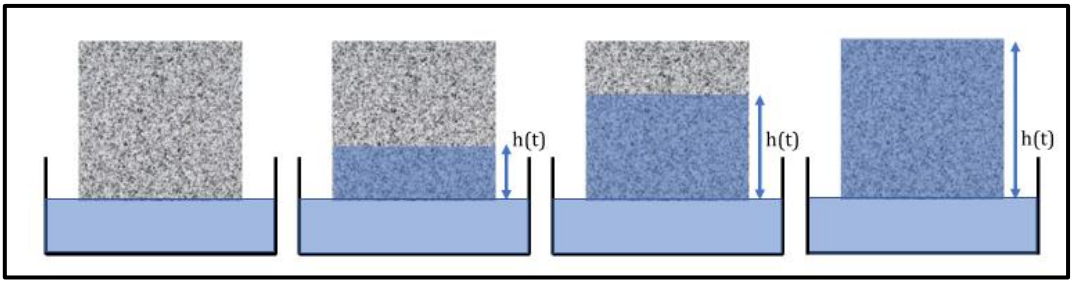


Figure 26 : Schématisation d'une imbibition spontanée d'un matériau poreux par de l'eau.

5.4. Séchage convectif d'un milieu poreux

Pour étudier le séchage convectif d'un milieu poreux, on applique généralement un flux d'air sec en continu sur la surface libre du milieu (Figure 27). En effet, lorsque l'eau s'évapore d'un milieu poreux, l'air au niveau de la surface se sature en eau. Ainsi, l'application d'un flux d'air à une humidité relative assez faible évacue la vapeur d'eau en surface et conduit à une vitesse de séchage plus rapide, permettant d'étudier les mécanismes mis en jeu. Cette vitesse, notée V_s ($m.s^{-1}$), est définie à partir des variations de la masse d'eau dans le milieu poreux au cours du temps selon la formule ci-dessous [43] :

$$V_s = -\frac{1}{\rho_e S_0}\frac{dm}{dt} \qquad 1.31$$

Où m (kg) est la masse du milieu poreux, S_0 (m^2) est l'air de la surface libre du milieu, ρ_e ($kg.m^{-3}$) est la masse volumique de l'eau.

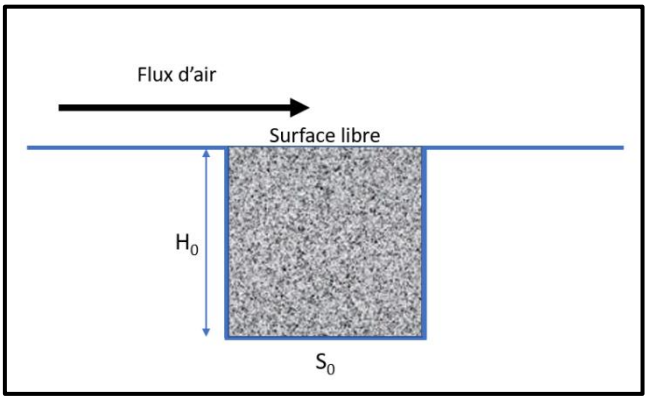


Figure 27 : Principe du séchage convectif.

5.4.1. Dynamique de séchage d'un milieu poreux indéformable

Le séchage convectif d'un milieu poreux simple peut être séparé en deux régimes auxquels des processus physiques sont associés. Ces deux régimes peuvent être observés en traçant l'évolution de la vitesse de séchage d'un matériau poreux en fonction du temps, comme illustré en exemple Figure 28 pour un empilement de sable.

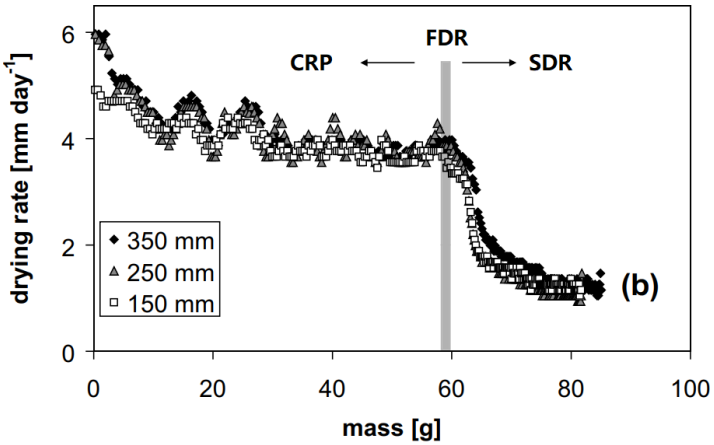


Figure 28 : Courbe représentant la vitesse de séchage en fonction de la masse d'eau évaporée d'un empilement de sable grossier (différentes épaisseurs : 350 mm, 250 mm et 150 mm) initialement saturé en eau [48].

5.4.1.1. Premier régime : CRP pour « Constant Rate Period »

Durant ce régime (appelé aussi régime « funiculaire », c'est-à-dire un régime pour lequel il existe une continuité de la phase liquide dans le milieu poreux), le taux de séchage du milieu poreux reste pratiquement constant (Figure 28) et l'évaporation de l'eau se fait essentiellement au niveau de la surface libre qui en contact direct avec l'air. En effet, tout au long de ce régime, les mouvements de l'eau au sein du milieu poreux, engendrés par les effets capillaires, restent suffisamment rapides et permettent d'homogénéiser la saturation dans l'échantillon à chaque instant, alors que l'évaporation induit une diminution de la saturation moyenne. De l'eau est alors ainsi amenée continuellement près de la surface libre où le taux d'humidité initial est ainsi maintenu. Le transfert d'eau s'effectue donc de l'intérieur du milieu poreux vers la surface libre et le taux de séchage V_S (voir Formule 1.31) est

uniquement contrôlé par l'évaporation de l'eau au niveau de la surface libre du milieu à la vitesse V_E (voir Formule 1.17) [4] [43].

5.4.1.2. Second regime: SDR pour « Second Decreasing-rate Period »

Ce régime correspond à un réseau liquide discontinu au sein du milieu poreux (régime pendulaire) et au développement d'un front sec à partir de la surface libre du matériau. Au cours de ce deuxième régime, le milieu poreux atteint un niveau de saturation en dessous duquel les forces capillaires ne peuvent plus compenser l'évaporation d'eau au niveau de la surface libre. Le front sec progresse à l'intérieur du milieu poreux et l'évaporation se fait alors à l'intérieur de ce dernier. Durant ce régime, le taux de séchage V_S est par conséquent contrôlé par l'évaporation de l'eau à l'intérieur du milieu et à sa diffusion depuis le front sec vers la surface libre [4] [43].

Pour mieux illustrer le comportement de l'eau lors du séchage d'un milieu poreux, nous présentons un étude du séchage par des technique d'Imagerie de Résonance Magnétique (IRM) d'un matériau poreux modèle consistant en un empilement de billes de verres de 300 nm [49]. Ainsi, à travers les profils 1D qui représentent la distribution de l'eau pendant séchage de l'empilement de bille de verre, on observe deux régimes différents. Un premier régime pendant lequel la saturation reste presque parfaitement homogène les profils restent strictement parallèles (flèche rouge) correspondant ainsi au régime CRP. Puis, un deuxième régime (régime SDR) survient durant lequel les forces de rééquilibrage capillaire dans le matériau poreux ne sont plus capables de compenser l'évaporation d'eau à la surface, entrainant ainsi la formation d'un front sec (flèche bleue). Enfin, l'empilement de billes de verre continue à se désaturer en profondeur jusqu'à atteindre de faibles valeurs de saturation

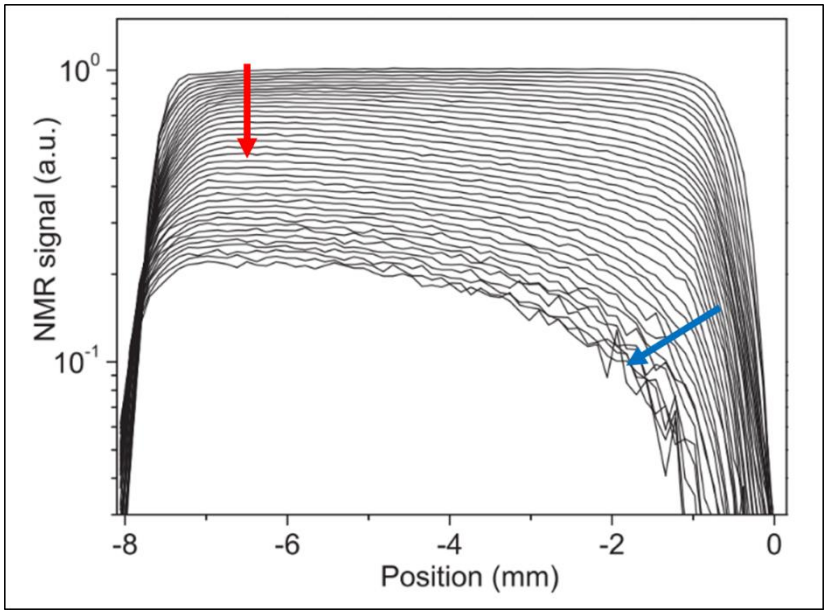


Figure 29 : Profils 1D obtenus pendant le séchage d'un empilement de billes de verre de diamètres 300 nm [49]. Les flèches sont des indicateurs visuels pour montrer l'évolution temporelle des profils 1D.

5.5. Mécanismes physiques intervenant dans un procédé de décontamination utilisant des compresses

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au cours d'un procédé de décontamination à l'aide de compresses et de les mettre en relation avec les notions théoriques décrites précédemment, des études ont été réalisées conjointement par le CEA et le laboratoire Navier [4] [50] [51]. Ainsi, des essais de transfert de fluides entre des matériaux poreux modèles (empilement de billes de verre) et des compresses ont été mis en place, en s'appuyant sur des techniques RMN et IRM. Grâce à ces techniques d'analyse, la visualisation de manière concrète du transfert d'eau lors de l'application d'une compresse sur un matériau poreux puis du séchage d'un système compresse/substrat a été possible. Ces résultats nous servirons par la suite comme base pour avoir une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui contrôlent les transferts d'eau de systèmes « mortier/compresse ».

5.5.1. Etude de l'imbibition d'un empilement de billes de verre par une compresse

Dans cette partie, nous allons passer en revue les différents résultats obtenus lors de l'étude menée par Ben Abdelouahab *et al.* [4] [50] lors d'une imbibition d'un empilement de billes de verre par une compresse. Pour cela, les effets des différents paramètres de l'essai (formulation et épaisseur de la compresse, taille des pores du substrat) sur la cinétique d'imbibition ont été étudiés.

L'imbibition totale de l'empilement de bille de verre à partir d'une compresse est rendue possible grâce à la capacité de la compresse à se contracter sous l'effet des contraintes capillaires imposées par le substrat et l'état d'équilibre atteint à la fin du processus d'imbibition peut être contrôlé en modifiant les caractéristiques de la compresse.

La dynamique du processus d'imbibition ne suit pas l'imbibition spontanée des milieux poreux à partir d'un liquide telle que décrite par le modèle de Lucas-Washburn. En effet, contrairement au modèle de Lucas-Washburn décrivant un processus d'imbibition « couche saturée par couche saturée », l'imbibition d'un milieu poreux par une compresse est divisée en trois étapes. Dans un premier temps, un front d'eau progresse dans le substrat, sans le saturer, et ce jusqu'à atteindre le fond du milieu poreux. Ensuite, le niveau de saturation augmente d'une manière homogène dans le substrat (voir Figure 30). La dynamique est ainsi contrôlée par les caractéristiques de la compresse et la taille des pores du milieu poreux (formulation et épaisseur de la compresse, taille des pores du substrat).

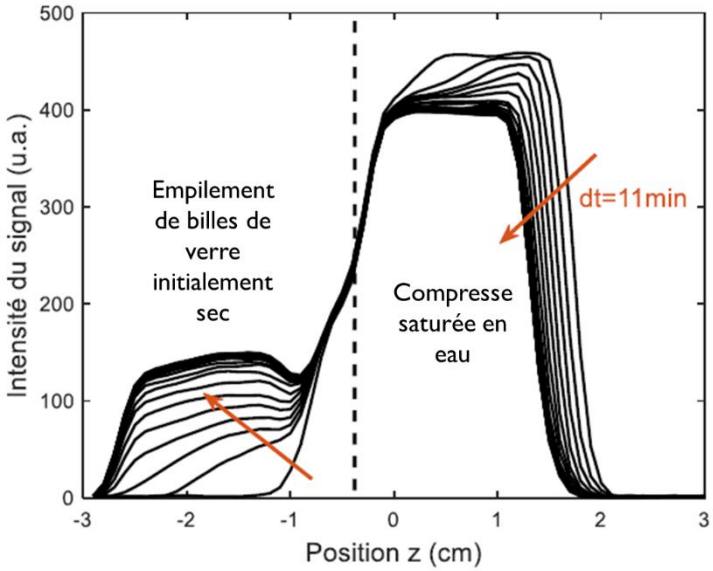


Figure 30 : Profils SPI mesurés lors de l'imbibition d'un empilement de billes de verre à partir d'une compresse initialement saturée en eau. La flèche marron est un indicateur visuel permettant de distinguer l'évolution des profils au cours du temps. L'intervalle de temps entre deux profils est dt = 11 min et la ligne discontinue marque l'interface entre la compresse et l'empilement [4].

5.5.2. Etude du séchage d'un système compresse/empilement de billes de verre

Cette partie présente les résultats obtenus pendant les travaux menés par Ben Abdelouahab [4] sur la deuxième phase du procédé de décontamination utilisant une compresse : le séchage du système compresse/substrat. Dans ce cas, le substrat est considéré comme étant complétement saturé à la suite de la première phase d'imbibition. Deux configurations ont été étudiées :

- Application d'une compresse à base de kaolin (taille typique des pores de la compresse séchée d'environ 0,5 µm) sur un empilement de billes de verre (taille typique des pores d'environ 10 µm), noté EBV 65 µm initialement saturé en eau.
- Application d'une compresse à base de cellulose (la taille moyenne des pores du système séché est comprise entre 10 et 30 µm) sur un EBV 65 µm initialement saturé en eau.

L'intérêt d'utiliser deux compresses différentes est d'analyser l'influence de la taille de pores de la compresse sur le séchage du système et sur les transferts de fluides associés. Grâce aux différents essais, une vue détaillée des phénomènes physiques se produisant lors du transfert de liquide dans les deux milieux poreux lors du séchage a pu être obtenue. Les différentes séquences d'imagerie ont permis de suivre en temps réel les distributions de l'eau à l'intérieur de ces systèmes tout au long du processus de séchage.

Lors du séchage convectif du système avec la compresse à base de kaolin, différents régimes ont été observés (voir Figure 31) . Un premier régime durant lequel l'évaporation de l'eau s'effectue au niveau de la surface libre provoquant ainsi une contraction axiale de la compresse. Dès que la contraction maximale de la compresse est atteinte (t = 32 h), c'est l'empilement de billes de verre qui se désature

de manière homogène alors que la saturation de la compresse, en contact direct avec le flux d'air sec, reste constante. La compresse à base de kaolin « pompe » l'eau du substrat car sa taille de pore est environ 20 fois plus petite et la pression capillaire y est plus importante. Or, l'eau étant la phase mouillant le solide et l'air la phase non mouillante, il est plus favorable pour le milieu poreux que l'air occupe d'abord les pores les plus grands. Ainsi, l'air envahit dans un premier temps les gros pores du système où la pression capillaire est la plus faible. Les gros pores auront donc tendance à se vider dans les plus petits pores, créant ainsi des écoulements d'eau dans le système (phénomène de rééquilibrage capillaire), créant de cette manière un écoulement d'eau du substrat vers la compresse [4]. Enfin, une fois que la saturation du substrat devient très faible (t = 73 h), la compresse se désature à son tour de manière homogène jusqu'à 102h.

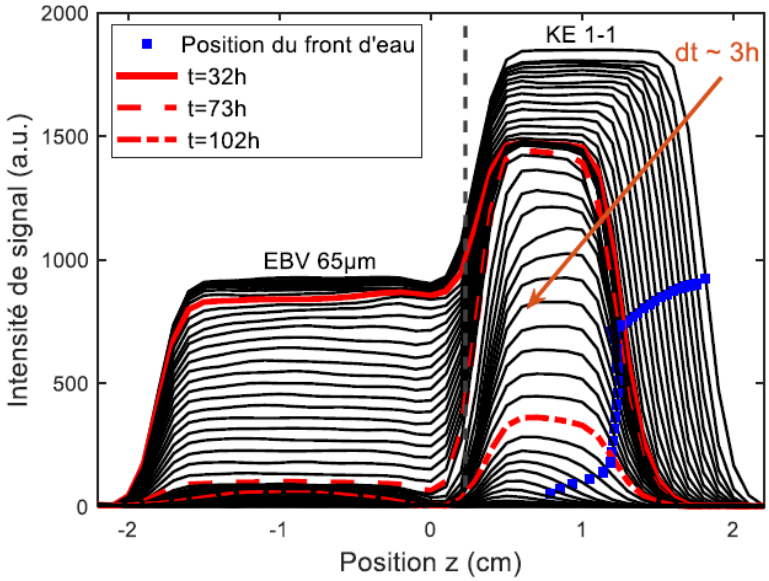


Figure 31 : Profils SPI mesurés lors du séchage du système compresse de kaolin (noté KE 1-1) / EBV 65µm. L'intervalle entre deux profils est d'environ 3 h. Les points bleus permettent de suivre la position du front d'eau dans la compresse. L'interface entre la compresse KE 1-1 et l'EBV 65 µm est marquée par la ligne discontinue (en gris foncé) [4].

Le séchage convectif du système avec la compresse à base de cellulose a montré un comportement diffèrent car la taille des pores de la compresse est plus importante que la taille des pores du substrat. Ainsi, un premier régime caractérisé par une contraction axiale de la compresse a été observé (même phénomène que celui observé avec la compresse à base de kaolin). Une fois que la compresse atteint sa contraction axiale maximale, un deuxième régime commence durant lequel, la compresse se désature (à partir de 50 h jusqu'à 101 h). Enfin, un dernier régime caractérisé par une désaturation simultanée de la compresse et du substrat est observé. La désaturation simultanée du substrat et de la compresse a lieu à partir de t = 160 h et continue jusqu'à désaturation totale.

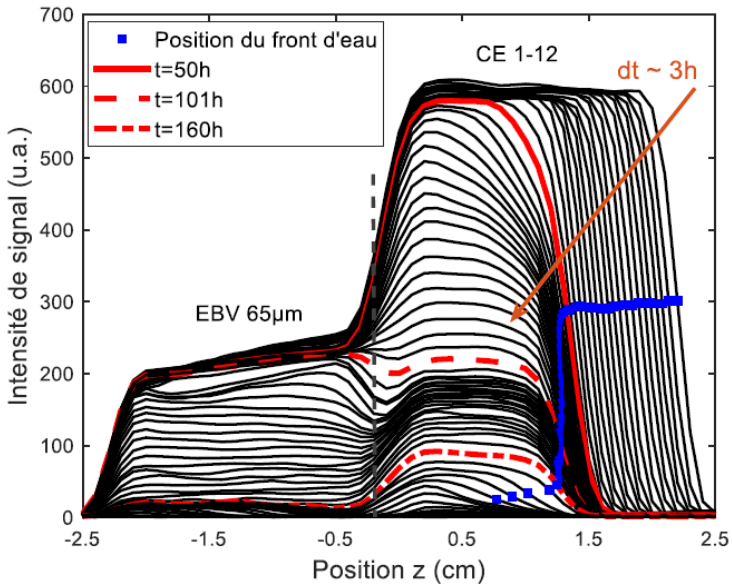


Figure 32 : Profils SPI mesurés lors du séchage du système compresse de cellulose (noté CE 1-12) / EBV 65µm. L'intervalle entre deux profils est d'environ 3 h. Les points bleus permettent de suivre la position du front d'eau dans la compresse. L'interface entre la compresse CE 1-12 et l'EBV 65 µm est marquée par la ligne discontinue (en gris foncé) [4].

Ainsi grâce aux résultats obtenus par Ben Abdelouahab [4], il a été montré que le séchage du système compresse/substrat est assuré par les rééquilibrages capillaires. En fonction de la taille de pores de la compresse, on peut observer soit une désaturation du substrat puis de la compresse (compresse avec une petite taille de pores) soit une désaturation homogène et simultanée des deux composants compresses-substrat (compresse avec une plus grande taille de pores). Dans les deux cas, un transfert d'eau liquide du substrat vers la compresse est observé, rendant l'extraction de contaminants possible. Dans cette partie, nous avons vu également qu'il est possible, grâce aux techniques RMN et IRM, de visualiser de manière concrète les transferts de fluides ayant lieu entre une compresse et un matériau poreux modèle (empilement de billes de verre). Ainsi, il a été démontré que ce procédé est efficace sur des matériaux poreux modèles. Contrairement aux matériaux poreux modèles, les matériaux cimentaires sont des matériaux hétérogènes, réactifs avec l'eau ce qui rend les mécanismes de transports très spécifiques et assez mal connus. Une meilleure compréhension de ces mécanismes est ainsi nécessaire en vue de disposer d'une idée plus claire de l'efficacité du procédé de décontamination.

6. Transferts d'eau dans les matériaux cimentaires

Dans le but d'adapter le procédé de décontamination avec des compresses aux matériaux cimentaires, il est important de comprendre le comportement de l'eau dans ces matériaux au cours de phases d'imbibition et de séchage. Cette partie passe en revue quelques études de la littérature qui ont été menées en ce sens.

6.1. Imbibition des matériaux cimentaires

L'imbibition de matériaux cimentaires a fait l'objet de différentes études. Cependant, les constatations déjà établies à ce sujet dans la littérature sont contradictoires : par exemple, Yang *et al.* [52], considèrent que l'imbibition d'une pâte de ciment correspond à la dynamique décrite par le modèle de Lucas-Washburn en analysant la courbe de prise de masse très globalement (évolution de la masse d'eau imbibée en racine carrée du temps) et ce malgré l'absence d'un front homogène dans le matériau. D'autres études au contraire observent quant à elles un écart par rapport à la relation en $t^{0.5}$. D'après ces études cet écart serait dû à différents paramètres tels que le temps de cure, l'hygroscopie des matériaux cimentaires, etc… Ici, nous nous intéressons plus particulièrement à quelques études menées sur l'imbibition de matériaux cimentaires avec des outils d'observations des processus à l'intérieur même des matériaux, de façon à préciser les phénomènes physiques en jeu.

Yang *et al.* [52] ont étudié l'imbibition d'une pâte de ciment avec de l'eau afin de suivre la remontée in situ et en temps réel du front d'eau à l'intérieur du matériau. Pour cela, ils ont fait appel à une technique d'imagerie radiologique qui est la tomodensitométrie à rayons X (notée X-ray CT). Cette technologie utilise des données radiographiques traitées par ordinateur pour reproduire des images à l'intérieur de l'objet scanné. Elle permet ainsi de détecter de manière non destructive les structures internes de l'échantillon et les résultats peuvent être visualisés sous forme d'images 2D et 3D.

L'expérience a consisté à préparer dans un premier temps un échantillon à base de ciment Portland avec un rapport eau/ciment = 0,45. Après un temps de cure de 2 mois à une humidité relative de 95 % et une température de 20°C, l'échantillon a été séché à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après refroidissement à la température ambiante, la surface latérale et une section de l'échantillon ont été scellées par une résine époxy et la section non scellée a été mise en contact avec de l'eau. L'évolution de l'imbibition de l'eau dans la pâte de ciment a été suivie en continu et in-situ par la tomodensitométrie à rayons X. La cartographie 2D et 3D montrant la progression du front d'eau dans la pâte de ciment est présentée dans la Figure 33. La zone lumineuse des images 2D (Figure 33.a) et 3D (Figure 33.b) représente la partie de l'échantillon qui a été mouillée par l'eau tandis que les pixels de la zone non mouillée ont été supprimés. On observe alors que, contrairement à ce qui a été obtenu lors des études menées par Ben Abdelouahab *et al.* [50] sur l'imbibition d'un substrat modèle, la progression du front d'eau dans la pâte de ciment n'est pas homogène (image 3D) : ce phénomène peut être expliqué par

l'hétérogénéité de la structure poreuse de la pâte de ciment, engendrant alors des chemins préférentiels pour l'imbibition de l'eau dans le matériau.

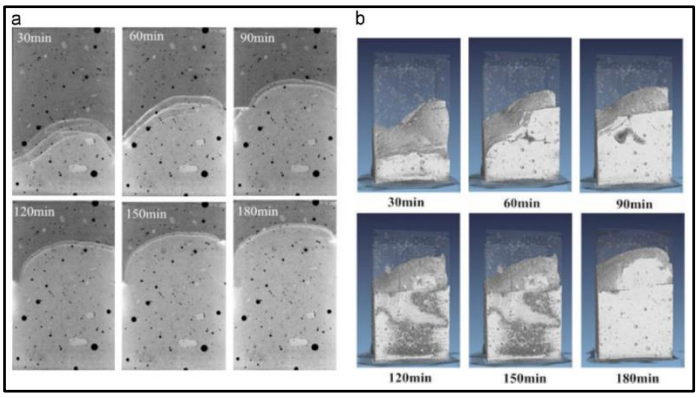


Figure 33 : Evolution du front d'eau dans une pâte de ciment en cours d'imbibition : (a) images 2D ; (b) images 3D obtenues par tomodensitométrie à rayons X [52].

Pour modéliser le phénomène d'ascension du front d'eau dans le béton, Yang *et al.* [52] ont tracé la hauteur d'ascension de l'eau dans le béton (h) en fonction de la racine carrée du temps en utilisant tous les points de 30 min à 180 min. Les auteurs assimilent alors ce comportement au modèle de Lucas-Washburn, (détaillé dans la partie 5.3.1 du chapitre 01) et ce malgré la présence d'un front non homogène dans le matériau. En plus, la droite obtenue ne passe par l'origine, alors que selon le modèle de Lucas Washburn, l'évolution de la hauteur d'eau dans un milieu poreux est une fonction linéaire de la racine carrée du temps. Une des raisons expliquant, que l'ordonnée à l'origine ne soit pas nulle pourrait venir du fait que l'échantillon ait été émergé dans l'eau sur environ 5 mm mais cela n'a pas été mentionné dans l'article.

6.1.1. Influence du rapport eau/ciment et de l'humidité relative

Castro *et al.* [53] ont étudié l'influence de différents paramètres sur la cinétique d'imbibition, notamment celles du rapport eau/ciment et de l'humidité relative dans laquelle les échantillons sont stockés. Pour ce faire, plusieurs mortiers avec différents rapports eau/ciment (0,35, 0,40, 0,45 et 0,50) ont été préparés. Après 1 jour de cure, les échantillons ont été démoulés puis scellés dans des sacs en plastique. Les sacs ont été stockés dans une pièce à 23 ± 1 ° C pendant 28 jours. Ensuite, les différents échantillons ont été placés dans des enceintes climatiques à trois humidités relatives (50 ± 1%, 65 ± 1% et 80 ± 1%) ainsi que dans un four à 105 ± 2 ° C jusqu'à ce que la masse des échantillons soit stabilisée. Une fois les échantillons prêts (stabilisation de la masse), leurs surfaces ont été recouvertes par une résine époxy pour éviter les effets de bord. Le test d'imbibition a été ensuite lancé pour chaque échantillon et un suivi de masse a été réalisé sur une période de 90 jours. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 34. Ainsi, on peut remarquer que les échantillons préparés à différentes humidités relatives et avec un faible rapport eau/ciment (par exemple rapport eau/ciment = 0,35) n'atteignent pas une saturation maximale de 100 % même après 90 jours de contact avec l'eau. Cela

vient du fait que, pour des rapports eau/ciment faibles la perméabilité des échantillons augmente et engendre donc une diminution de l'écoulement capillaire dans la totalité du réseau poral. Cependant, les échantillons préparés avec un ratio eau/ciment plus élevé atteignent des niveaux de saturation plus importants. Ce comportement peut être attribué à la connectivité du réseau de pores et à la taille de ces pores qui dépendent fortement du rapport eau/ciment. Des mortiers avec des rapports eau/ciment plus élevés donnent des réseaux poreux plus interconnectés et plus larges. ce qui a pour effet de faciliter le mouvement de l'eau vers l'intérieur l'échantillon.

En revanche, les échantillons qui ont été conditionnés à des humidités relatives plus élevées (65 et 80 % HR) présentent des niveaux de saturation faibles et ce, même pour des rapports eau/ciment élevés. Cela vient du fait que la quantité d'eau initialement imbibée est suffisamment élevée pour réduire la pénétration de l'eau dans l'échantillon lors du processus d'imbibition.

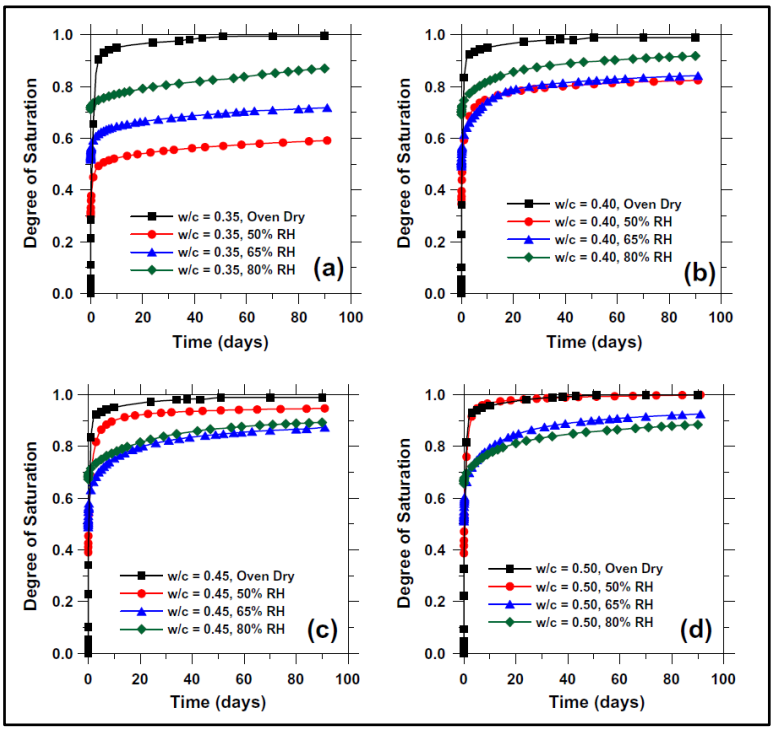


Figure 34 : Evolution du degré de saturation dans les échantillons en fonction du temps pour différents rapports eau / ciment : (a) 0,35, (b) 0,40, (c) 0,45, (d) 0,50. Pour chaque rapport eau / ciment, quatre conditionnements avec différentes humidités relatives ont été réalisés [53].

Alderete *et al.* [54] ont étudié l'imbibition capillaire dans le mortier et le béton pour ensuite proposer une description phénoménologique de ce processus. Pour mener l'essai d'imbibition, deux mortiers avec des rapports eau/ciment de 0,45 et 3 ont été préparés. Les essais d'imbibition ont été réalisés après un temps de cure de 28 jours. Les résultats obtenus lors de ces essais sont reportés dans la Figure 35 qui représente la capacité d'imbibition capillaire (CIC) en $mg.mm^{-2}$ en fonction de la racine quatrième du temps ($s^{0,25}$). Cette représentation vient d'un modèle théorique développé par Villagrán Zaccardi *et al.* [55] qui s'adapte remarquablement bien aux données expérimentales obtenues. Ainsi,

comme on peut le voir dans la Figure 35, deux évolutions linéaires sont observées. Ces résultats montrent l'existence de deux régimes qui peuvent être liés au changement de la force motrice principale, c'est-à-dire de la capillarité à la diffusion. La première ligne ajustée jusqu'à 96 h représente le taux d'imbibition capillaire primaire (noté $CIRt_{96}$ pour primary Capillary Imbibition Rate). Ensuite, une période de transition (notée Transition Period) est observée suivie par une deuxième évolution linéaire qui représente le taux d'imbibition secondaire (noté $sCIR_{t96}$ pour secondary Imbibition at Reduced Rate). Ces résultats sont conformes aux travaux menés par Wilson *et al.* [56] qui a associé les deux régimes à des énergies et des états de l'eau différents. Ainsi, différents auteurs tels que Wilson *et al.* [56], Mahsa Saeidpour et Lars Wadsö [57] et Alderete *et al.* [54] suggèrent que le régime primaire est dominé par le mouvement de l'eau dans les pores capillaires tandis que le régime secondaire, plus long, est dominé par la diffusion de l'eau dans la structure lamellaire de CSH, lui plutôt contrôlé par la diffusion.

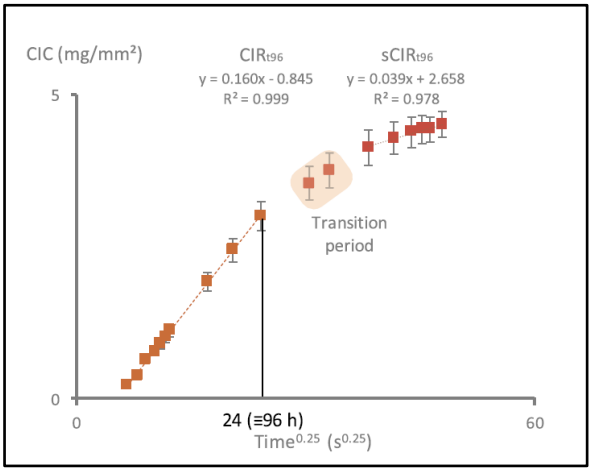


Figure 35 : Résultats d'une imbibition capillaire d'un échantillon de mortier [54].

6.1.2. Gonflement (Swelling effect) et réactivité des CSH

Hormis la question de transfert d'eau, l'interaction de l'eau avec les matériaux cimentaires est aussi un sujet important. En effet, différentes études réalisées sur l'imbibition des matériaux cimentaires ont mis en évidence un comportement diffèrent à la dynamique décrite par le modèle du Lucas-Washburn. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette différence telles que, la lixiviation de l'hydroxyde de calcium dans l'eau, la gravité, le gonflement ou la réactivité des hydrates qui composent les matériaux cimentaires [58] [59] [60] . L'effet de gravité ne peut avoir lieu que dans le cas de pores de grande taille, ce qui n'est pas le cas des matériaux cimentaires. Les deux hypothèses les plus tangibles semblent être liées au caractère hygroscopique des matériaux cimentaires. En effet, les hydrates composant les matériaux cimentaires, notamment les CSH, pourraient gonfler et ainsi avoir une influence sur la dynamique d'imbibition. Ce phénomène pourrait aussi expliquer l'écart par rapport à la relation avec $t^{0.5}$ observés lors de plusieurs études. Dans cette partie, quelques articles issus de la littérature et traitant ce sujet seront présentées.

N. M Alderete *et al.* [61] ont suivi la déformation d'un échantillon de mortier lors d'une imbibition. Pour ce faire, un échantillon préalablement séché a été déposé dans un réservoir d'eau. Ensuite, 3 jauges de contraintes qui permettent de mesurer de faibles déformations ont été fixées sur l'échantillon de mortier : une en position horizontale à 3 mm du bas (jaune), une autre en position horizontale à 3 mm du haut (vert), et une à la verticale (rouge). La Figure 36 montre les résultats de déformation obtenus lors de cette étude. Ils ont constaté que la jauge de contrainte placée en bas a commencé à enregistrer des déformations (en pointillés jaunes) juste après le contact avec l'eau. Cela indique que la pénétration d'eau a un effet presque instantané sur le changement de volume des échantillons. En raison de la nature hygroscopique du CSH, l'absorption d'eau provoque un gonflement immédiat du fond de l'échantillon lorsqu'il est exposé à l'eau. La jauge de contrainte placés en haut de l'échantillon (Les lignes vertes en pointillé) ne montrent aucun enregistrement de déformation pendant les 6 premières heures. Il s'agit en fait d'une mesure de la vitesse de pénétration de l'eau, car le moment où les jauges de contrainte supérieures ont commencé à enregistrer des déformations correspond au temps nécessaire pour que le flux d'humidité traverse la hauteur de l'échantillon. De 6 h à 24 h environ d'imbibition, une augmentation continue de la déformation a été enregistrée par le capteur installé en haut de l'échantillon, indiquant une augmentation progressive de la teneur en eau au sommet de l'échantillon plutôt qu'un front d'eau uniforme avançant. Cette observation vient confirmer les résultats obtenus par tomodensitométrie à rayons X réalisés sur des échantillons de mortier qui montrent l'absence de front d'eau net pendant les premières heures d'imbibition capillaire (voir partie Figure 33). Une autre étude menée par Alderete *et al.* portant sur l'étude de l'imbibition de matériaux cimentaires par radiographie neutronique montre aussi l'absence d'un front d'eau net pendant les premières heures de l'imbibition [62].

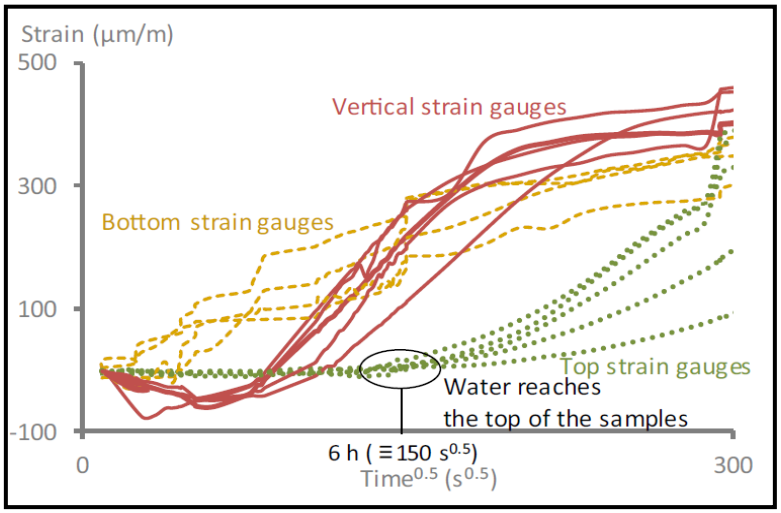


Figure 36 : Mesures de déformation d'échantillons de mortier après 24 h de contact avec l'eau. Les lignes jaunes en pointillés, les lignes rouges pleines et les lignes vertes en pointillés correspondent aux mesures des jauges de contrainte inférieure, verticale et supérieure, respectivement, de chacun des échantillons [61].

En plus du phénomène de gonflement des CSH, la réaction différée des phases anhydres pourrait aussi influencer la dynamique d'imbibition. Pour vérifier cette hypothèse, Taylor *et al.* [63] ont réalisé deux essais d'imbibition sur deux échantillons de mortier avec deux fluides différents, de l'eau et du n-décane. La Figure 37 représente les résultats obtenus lors de cette étude.

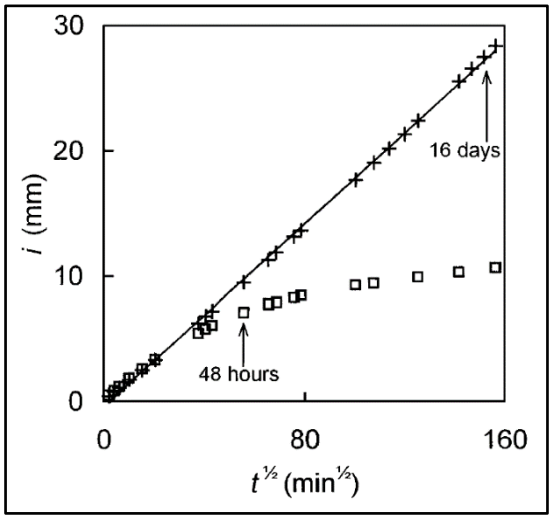


Figure 37 : Mesures obtenues lors de d'imbibition de deux échantillons de mortier initialement sec avec du n-decane (x) et de l'eau (□).

Ils ont ainsi constaté que la cinétique d'imbibition obtenue avec du n-décane évolue de façon linéaire tandis que l'imbibition avec de l'eau présente une évolution linéaire jusqu'à 48 h et ralentit ensuite progressivement. Taylor *et al.* [63] suggèrent qu'en plus du gonflement des CSH, d'autre processus peuvent avoir lieu sur le long terme lors de la l'imbibition. Ces processus sont dus à la réactivité de l'eau avec les matériaux cimentaires qui provoque l'obturation d'une partie de ses pores. Ce phénomène est aussi appelée cicatrisation autogène qui est un phénomène naturel qui se produit dans les matériaux cimentaires. Les petites fissures, généralement inférieures à 60 µm, peuvent être cicatrisées de manière autogène principalement en raison de l'hydratation des clinkers résiduels qui n'ont pas réagi lors de la préparation du matériau, entraînant ainsi une lente réduction de la perméabilité à l'eau au fil du temps.

6.2. Etude du séchage des matériaux cimentaires par IRM

D'après la littérature, peu d'étude portant sur le séchage des matériaux cimentaires avec un temps de cure important ont été réalisés. La plupart du temps, on retrouve des études portant sur le séchage de matériaux cimentaires pendant la cure de ce dernier afin d'évaluer sa durabilité, ce qui n'est pas l'objectif de notre étude. Les techniques classiques utilisées pour l'étude du séchage d'un matériau cimentaire consistent à faire des mesures gravimétrique (voir partie 2) et ces techniques sont limitées. Ainsi, dans cette partie nous allons présenter une étude de suivi de séchage de matériaux cimentaires en utilisant des techniques RMN/ IRM, des techniques non invasives, non destructives et résolues dans

le temps. Elles fournissent des informations sur la structure poreuse, ainsi que sur le dynamique des fluides pouvant au sein des matériaux poreux.

Beyea *et al.* [64] ont étudié le comportement du séchage d'un béton initialement saturé en eau. Ainsi, afin de comprendre le mouvement de l'eau dans les bétons, ils ont fait appel à l'IRM pour obtenir des profils de séchage du béton rapidement, de manière non destructive et avec une résolution submillimétrique. La Figure 38 représente les profils de séchage (évolution de l'eau évaporable) du béton en fonction de la position dans l'échantillon pour différents rapports eau/ciment et sur des temps de séchage différents. Ils ont ainsi constaté que le séchage d'un béton est lent et se déroule de manière homogène. La distribution de l'eau reste globalement homogène sur toute la hauteur de l'échantillon et diminue légèrement entre 1 et 7 jours de séchage. Ce n'est qu'à partir de 90 jours que le développement d'un gradient de concentration d'eau au niveau de la surface supérieure de l'échantillon a été observé.

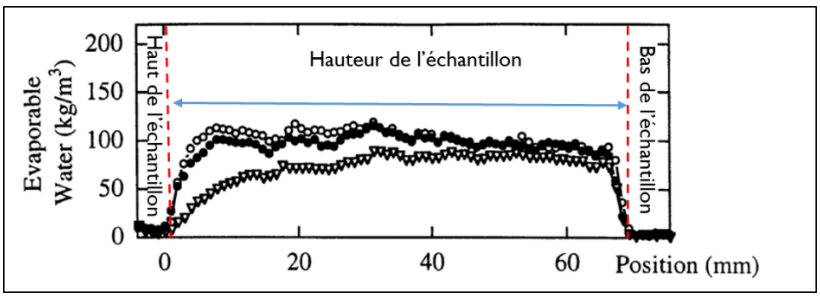


Figure 38 : Profils de séchage d'un béton avec un rapport eau/ciment = 0,5 et un temps de cure de 28 jours. [1 (○), 7 (●) et 90 (▽) jours de séchage] [64].

Cette étude montre les résultats originaux et l'intérêt des techniques IRM pour l'étude des transferts d'eau dans les matériaux cimentaires par rapport à d'autre techniques classiques comme des essais macroscopiques. Jusqu'à maintenant, il existe peu d'étude consacrées à l'investigation des transferts d'eau dans les matériaux cimentaires par des techniques IRM/RMN. En ce sens, nous allons utiliser ces techniques dans le cadre de notre étude afin de disposer d'une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui contrôlent les phénomènes de transfert d'eau (imbibition/séchage) dans les matériaux cimentaires

7. Conclusion

Après avoir fait une revue de quelques travaux réalisés sur l'imbibition et le séchage des matériaux cimentaires, plusieurs conclusions peuvent être tirées.

Certaines constatations déjà établies dans la littérature apparaissent contradictoires. A titre d'exemple, nous avons vu que lors de l'étude d'une imbibition d'une pâte de ciment réalisé par tomodensitométrie à rayons X [52], les auteurs suggèrent que le modèle de Lucas-Washburn pourrait convenir pour modéliser les phénomènes, et ce malgré la présence d'un front non homogène dans le matériau.

Plusieurs études montrent que le transfert d'eau dans les matériaux cimentaires dépend de plusieurs paramètres tels que le rapport eau/ciment ou la teneur en humidité, qu'il sera important de bien contrôler. Ainsi, une mauvaise connaissance de ces paramètres ou un manque de considération de la composition du matériau peut conduire à une mauvaise compréhension du comportement de l'eau dans le matériau cimentaire.

Enfin, l'impact des échanges entre l'eau et les matériaux cimentaires est un point important à prendre en considération, et parfois négligé dans certaines études. En effet, l'eau en contact avec le matériau cimentaire peut soit provoquer un gonflement des CSH, soit enclencher des réactions différées du clinker qui n'a pas réagi lors de la préparation du matériau. Ces phénomènes auront donc pour conséquence la réduction de la perméabilité du solide au cours de l'imbibition et ainsi avoir un impact direct sur la dynamique d'imbibition.

8. Bilan, objectif de la thèse

Cette thèse vise à développer un procédé de décontamination des matériaux cimentaires à l'aide de compresses. L'objectif principal de ce chapitre a été d'analyser la littérature en vue d'analyser l'existant et identifier les points durs. Ainsi, cette étude bibliographique a ainsi permis de soulever plusieurs points clés.

L'hydratation d'un ciment conduit à la formation de deux phases principales, qui sont, les silicates de calcium hydratés (CSH) et la portlandite. Les CSH sont des matériaux constitués de particules nanométriques liées entre elles. Ils jouent un rôle important dans la cohésion et la résistance mécanique du ciment hydraté. La portlandite se présente sous la forme de larges feuillets hexagonaux et a un grand impact sur la durabilité du matériau.

Les matériaux cimentaires s'avèrent particulièrement difficiles à décontaminer à cause de leurs propriétés physico-chimiques complexes. En effet, ce type de matériaux dispose d'une structure poreuse multi-échelle et d'une capacité de rétention des contaminants très élevée sur des sites spécifiques. L'étude bibliographique réalisée sur le strontium (radioélément retenu pour notre étude) a révélé que les phases CSH sont responsables de la rétention de l'intégralité de ce radioélément et que leur désorption peut s'avérer complexe.

Les procédés de décontamination des matériaux cimentaires utilisés actuellement présentent de nombreux inconvénients liés à leurs faibles efficacités de décontamination, leurs coûts élevés et à la grande quantité de déchets secondaires générés. Ainsi, l'intérêt de cette thèse est le développement d'un procédé qui se voudra simple à mettre en œuvre, peu coûteux et devra générer le moins de déchets secondaires possible.

Enfin, différentes études montrent que les transferts d'eau dans les matériaux cimentaires dépendent de plusieurs paramètres qu'il sera important de bien contrôler. Ainsi, une mauvaise connaissance de la teneur en humidité ou un manque de considération de la composition du matériau peut conduire à une mauvaise compréhension du comportement de l'eau dans le matériau cimentaire. En effet, différents paramètres pourraient influencer la dynamique de transfert d'eau dans les matériaux cimentaires. On a ainsi vu qu'un rapport eau/ciment élevé donnerait un mortier avec une porosité importante ce qui faciliterait les transferts d'eau. La saturation initiale de l'échantillon est aussi un paramètre important qui a une influence sur l'imbibition d'un matériau cimentaire, un échantillon partiellement saturé aura tendance à s'imbiber plus lentement qu'un échantillon sec. Enfin, la méthode de préparation de l'échantillon doit aussi être bien contrôlée pour garantir une bonne reproductibilité des essais.

A la suite de ce travail bibliographique, les axes d'études qui vont être à investiguer sont résumés ci-dessous :

Le premier axe d'étude concernera l'étude des mécanismes de transfert d'eau (imbibition, séchage, échanges de fluide) ayant lieu entre une compresse et un matériau cimentaire. Les matériaux cimentaires étant des matériaux poreux particulièrement complexes, les mécanismes de transport d'eau au sein de la porosité de ces matériaux sont spécifiques et assez mal connus. Une meilleure compréhension de ces mécanismes est ainsi nécessaire en vue de disposer d'une idée plus claire de l'efficacité du procédé de décontamination. Ces recherches s'appuieront sur une technique consistant à suivre les évolutions des distributions de temps de relaxations RMN au sein de l'échantillon. Des informations sur les façons dont l'eau pénètre dans les différentes tailles de pores du matériau seront ainsi obtenues. De plus, des suivis par IRM de ces échantillons pourront permettre d'évaluer la profondeur de pénétration de l'eau au sein du matériau.

Le deuxième axe a pour but la compréhension des interactions ciment-strontium. Pour ce faire, une campagne d'essais de sorption du strontium sur un matériau cimentaire hydraté va être effectuée. Des essais de sorption seront réalisés sur du mortier normalisé, du sable et de la pâte de ciment. Ainsi, on pourra évaluer l'importance des phénomènes de sorption et du strontium sur le mortier normalisé et aussi sur les différentes phases qui le constituent.

Finalement, un essai de décontamination d'un mortier modèle sera réalisé et mis en relation avec les résultats obtenus au cours des 2 axes d'études.

Chapitre 2

Matériaux utilisés et méthodes expérimentales

Chapitre 2

Matériaux utilisés et méthodes expérimentales

Sommaire

1. Matériaux utilisés 59
1.1. Mortier 59
1.1.1. Ciment utilisé 59
1.1.2. Sable utilisé 59
1.1.3. Préparation du mortier normalisé 59
1.1.4. Caractérisation du mortier 60
1.2. Pâte de ciment (PDC) 65
1.3. Compresse à base de kaolin 65
1.3.1. Préparation de la compresse 66
1.4. Composition de la solution contaminante 67
2. Dispositifs expérimentaux 68
2.1. Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP OES) 68
2.2. Spectroscopie Raman 69
2.3. Minispec Bruker MQ 20 0,5T (mesure temps de relaxation T_2) 70
2.4. Imageur Bruker 24/80 DBX 0,5T 71
3. Principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et description des séquences utilisées 71
3.1. Principe de la RMN 72
3.1.1. Relation entre le temps de relaxation d'une molécule d'eau et la taille du pore la contenant : Fast exchange theory 73
3.1.2. Description des séquences RMN utilisées dans le cadre de notre étude 75
4. Installations expérimentales 77
4.1. Mesures macroscopiques 77
4.1.1. Imbibition macroscopique 77
4.1.2. Séchage macroscopique 80
4.2. Mesures RMN/IRM 80
4.2.1. Observation de l'imbibition d'un mortier par IRM 80
4.2.2. Suivi du séchage d'un mortier par RMN 81
4.2.3. Suivi du séchage d'un mortier par IRM 81

Dans cette partie, une description des matériaux utilisés et les protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de l'étude sont présentés.

1. Matériaux utilisés

1.1. Mortier

Un mortier est un mélange de sable, de ciment et d'eau. Dans cette partie, les caractéristiques de chaque élément composant le mortier utilisé dans le cadre de cette étude ainsi que la méthode de préparation du mortier sont présentées.

1.1.1. Ciment utilisé

Afin d'être compatible avec les études RMN et IRM, un ciment blanc CEM I 52,5R a été utilisé. Ce type de ciment a une composition chimique très proche de celle des ciments gris. Cependant, il dispose d'une très faible teneur en oxydes métalliques (fer, manganèse, chrome). Cette faible teneur en phases paramagnétiques permet d'éviter la modification des temps de relaxation et ainsi avoir des mesures RMN plus fiables.

1.1.2. Sable utilisé

Le sable utilisé pour l'élaboration des mortiers est un sable siliceux, conforme à la norme NF EN 196-1 relative à l'élaboration de mortier normalisé. Le sable est conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun 1 350 ± 5 g et commercialisé par la société Nouvelle du Littoral. La distribution granulométrique de ce sable, déterminée par tamisage, est présentée dans le Tableau 5

Tableau 5 : Distribution granulométrique du sable déterminée par tamisage.

Tamis ouverture des mailles (mm)	Refus cumulés (%)
0,08	99 ± 1
0,16	87 ± 5
0,50	67 ± 5
1,00	33 ± 5
1,60	7 ± 5
2,00	0

1.1.3. Préparation du mortier normalisé

Ce mortier est réalisé conformément à la norme EN 196-1, c'est-à-dire avec un rapport massique sable/ciment égal à 3, un rapport eau/ciment de 0,5 et en suivant le protocole de mélange décrit ci-après :

- Introduire 225 ± 1 g d'eau dans la cuve du malaxeur ; introduire 450 ± 2 g de ciment puis malaxer à vitesse lente pendant 30 secondes.

- Après 30 s de malaxage, introduire régulièrement le sable pendant les 30 s suivantes. Mettre alors le malaxeur à sa vitesse rapide et continuer le malaxage pendant 30 s supplémentaires.
- Arrêter le malaxeur pendant 1 min 30 s. Pendant les 15 premières secondes, enlever au moyen d'une raclette en caoutchouc tout le mortier adhérant aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le milieu de celui-ci.
- Reprendre ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60 s.

Le Tableau 6 récapitule toutes les étapes suivies pour la réalisation du mortier normalisé.

Tableau 6 : Opérations de malaxage du mortier normalisé.

Opérations	Introduction de l'eau	Introduction du ciment blanc		Introduction du sable	Raclage de la cuve		
Durée (secondes)			30	30	15	75	60
Etat du malaxeur	Arrêt		Vitesse lente		Arrêt		Vitesse rapide

Après la préparation du mortier normalisé, ce dernier est conditionné dans une enceinte climatique à une humidité relative de 99 % et 22°C pendant plus de 3 mois afin de garantir un degré d'hydratation avancé.

1.1.4. Caractérisation du mortier

1.1.4.1. Porosimètrie par intrusion de mercure

La prosimètrie au mercure permet d'avoir accès à la distribution de taille des pores (généralement entre quelques dizaines de nm et centaines de µm) des matériaux poreux.

Cette technique est basée sur le principe de pénétration d'un liquide non mouillant et non réactif dans un matériau poreux. Le mercure convient parfaitement car il ne pénètre pas spontanément les pores par capillarité, il est nécessaire de lui appliquer une pression. Le mercure est injecté dans le matériau poreux sous l'effet d'une pression croissante. Ainsi, l'intrusion de mercure dans les plus gros macropores se produit à basse pression tandis qu'il faut une pression plus élevée pour forcer l'intrusion du mercure dans les plus petits pores. La variation du volume de mercure injecté est corrélée à la pression d'injection, ce qui permet d'obtenir la distribution de tailles de pores au sein du matériau poreux.

Les mesure de porosité ont été réalisées avec un porosimètrie par intrusion de mercure AutoPore IV 9500 de Micromeritics (Figure 39).

Figure 39 : Porosimètrie par intrusion de mercure AutoPore IV 9500 de Micromeritics.

- Distribution de la taille des pores d'un mortier

Après environ 3 mois de cure dans une enceinte climatique à une humidité relative de 99 % et 22°C afin de garantir un degré d'hydratation avancé du mortier. La distribution de tailles de pores a été mesurée par intrusion au mercure, les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 40. Le résultat de la Figure 40 met en évidence une structure poreuse multi-échelle qui s'étend de quelques nanomètres (environ 3 mm) à quelques micromètres (environ 10 µm). La porosité obtenue avec cette technique est d'environ 10,6%. Il est important de noter que la porosité obtenue avec cette technique ne représente pas la porosité totale de l'échantillon. En effet, cette méthode présente des limitations

Un échantillon de taille suffisante doit être fourni pour obtenir des mesures assez représentatives du matériau étudié. Cependant, ce n'est pas évident avec les prosimètres disponibles, car la cellule de mesure est très petite et seuls des échantillons de quelques cm^3 peuvent être utilisés. De plus, certaines limitations associées à cette méthode doivent être mentionnées. La première concerne la taille minimale des pores accessibles. Généralement, le plus petit diamètre accessible au mercure est de 3 nm. La pression correspondante pour atteindre cette de pore est d'environ 490 MPa est susceptible d'endommager le matériau et les volumes poreux mesurés sont sujets à discussion. D'autre part, le modèle utilisé pour décrire la structure poreuse est celui d'une série de cylindres avec accès au mercure depuis la périphérie du matériau. Cependant, tous les grands pores ne communiquent pas avec l'extérieur et le mercure n'est accessible que par les petits pores. De plus, une étude menée par Baroghel-Bouny .*et al* [65] a montré que les valeurs obtenues avec cette méthode sont systématiquement inférieures à celles mesurées dans l'eau. Ils expliquent cette sous-estimation par le

fait que les porosimètres au mercure ne comptent pas les très petits pores en raison de la pression maximale appliquée limitée, alors qu'en principe tous les pores sont accessibles à l'eau.

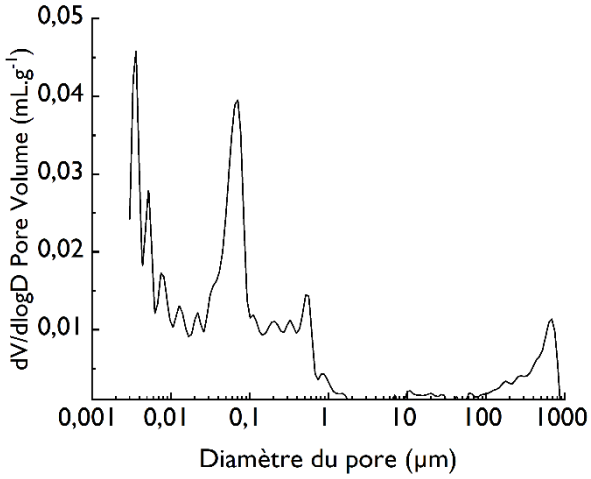


Figure 40 : distribution de tailles de pores d'un échantillon de mortier obtenue par intrusion au mercure.

1.1.4.2. Porosité accessible à l'eau

Le principe de la mesure consiste à déterminer la part de vide contenu dans le matériau à l'état durci qui est la différence entre la masse d'un échantillon saturé dans l'eau et sa masse à l'état sec.

Les mesures de la porosité accessible à l'eau ont été effectuées par pesée hydrostatique sur 3 échantillons de mortier d'environ 40 g âgés d'un an. L'essai consiste à placer l'échantillon dans un récipient étanche (dessiccateur, cloche à vide) pendant 48 heures, ensuite l'eau est introduite dans le dessiccateur sous vide pour saturer les échantillons. À noter que nous avons vérifié préalablement le temps nécessaire pour saturer un échantillon de mortier d'environ 40g dans un bac d'eau, le temps est estimé à environ 1 semaine. Ainsi pour assurer une bonne saturation sous vide de l'échantillon, nous le laissons une semaine dans l'eau sous vide. Une fois saturés, les échantillons sont pesés par une balance pour obtenir (m_{sat}) et par pesée hydrostatique pour obtenir (m_{hydro}). La pesée hydrostatique est obtenue en suspendant l'échantillon par le bas d'une balance, l'échantillon est ensuite plongé dans l'eau, ce qui nous donne la masse apparente de l'échantillon notée m_{hydro} (voir Figure 41). Enfin, ils sont séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à masse constante (une différence de moins de 0,1% entre 2 pesées effectuées à 24 heures d'écart). Ainsi la masse séchée de l'échantillon est déterminée (m_{sec}). La porosité accessible à l'eau (notée ε_{eau}) est donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon_{eau} = \frac{V_{pores}}{V_{échantillon}}$$

Avec

$$V_{pore} = \frac{(m_{sat} - m_{sec})}{\rho_{eau}}$$

Et

$$V_{échantillon} = \frac{(m_{sat} - m_{hydro})}{\rho_{eau}}$$

Où

m_{sat}, m_{hydro} et m_{sec} sont respectivement les masses (en gramme) de l'échantillon saturée en eau dans l'air, masse de l'échantillon saturée d'eau pesée dans l'eau et masse de l'échantillon sèche pesée dans l'air.

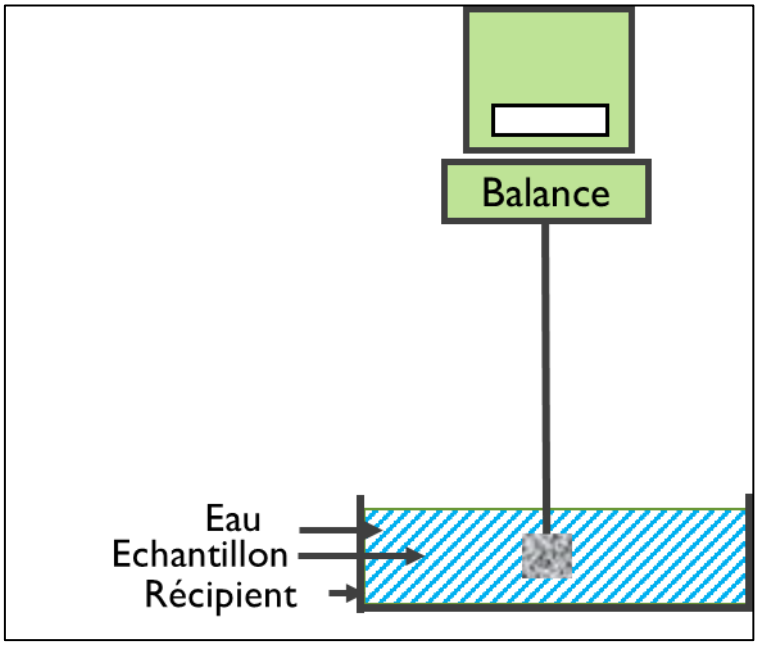


Figure 41 : Schéma décrivant une pesée hydrostatique.

Les résultats obtenus sur les 3 échantillons ont été comparés aux valeurs de porosité obtenues lors d'une étude ayant utilisé le même mortier que celui utilisé durant cette thèse (voir Tableau 7).

Tableau 7 : Porosité accessible à l'eau obtenue lors de cette étude

Type de ciment	E/C	Echéance de la mesure (jour)	Porosité à l'eau sous vide (%)	Porosité au mercure (%)	Référence
CEM I 52,5	0,5	360	16,14	10,40	[66]
CEM I 52,5	0,5	70		10,56	Cette étude
		360	14,89		
		360	15,01		
		360	15,43		

On constate que la porosité accessible à l'eau présente des valeurs supérieures à celle accessible au mercure. Comme expliqué précédemment, cette différence est due au fait que le mercure n'a pas accès à la porosité fine du gel des CSH. Nous remarquons aussi que les porosités accessible à l'eau obtenues avec nos essais est légèrement inférieure à la porosité obtenue lors de l'étude menée par Ahmed Hadj

Sadok [66]. Cette différence reste modeste (environ 6%) et pourrait être due à différents paramètres tel que les conditions de préparation du mortier, le mode de conditionnement des échantillons et aux erreurs de mesures expérimentales.

1.1.4.3. Isotherme de désorption

L'isotherme de sorption est la courbe qui représente le degré de saturation au sein d'un matériau en fonction de l'humidité relative imposée à une température donnée. Cette relation est une donnée d'entrée des modèles décrivant les transferts hydriques. Dans le cadre de notre étude, l'isotherme de désorption sera exploitée afin de modéliser la dynamique de séchage d'un échantillon de mortier (voir chapitre 3). Dans un premier temps des échantillons de mortier d'environ 1g sont déposé dans un dessiccateur dont l'humidité relative est proche de 100% et qui est assurée par des solutions salines saturées. La masse des échantillons est suivi jusqu'à l'équilibre c-à-d une variation de 0,1 % entre deux pesés espacées de 24h indiquant ainsi que les échantillons ont été saturés. Ensuite, pour obtenir une isotherme de désorption, les échantillons préalablement saturés sont déposés dans des dessiccateurs. Chaque dessiccateur est maintenu à une humidité relative à différentes valeurs pour différents sels qui est imposée par des solutions salines saturées. En effet, le sel, en diminuant l'activité de l'eau diminue la pression de vapeur donc l'humidité relative. La variation de masse des échantillons est à nouveau suivie jusqu'à l'équilibre c-à-d une variation de 0,1% entre deux pesées espacées de 24h.

Après avoir obtenu les différentes masses à l'équilibre aux différentes humidités relatives, nous calculons le volume d'eau contenu dans chaque échantillon selon l'équation suivante :

$$V_{eau} = \frac{(m_{RHi} - m_{\sec})}{\rho} \qquad 2.1$$

Ou m_{RHi} : la masse d'eau évaporable que contient l'échantillon à l'équilibre avec l'humidité relative, $m_{\sec}$: la masse de l'échantillon sec obtenue par la masse de l'échantillon à l'équilibre avec l'humidité relative de 1 % (humidité relative imposée par le gel de silice) et ρ la masse volumique de l'eau.

Enfin, la saturation en eau du matériau est définie comme étant le rapport entre le volume d'eau contenu dans l'échantillon V_{eau} et le volume des pores V_{pore}:

$$\psi = \frac{V_{eau}}{V_{pore}} \qquad 2.2$$

L'isotherme de sorption/désorption obtenues sont présentées dans la Figure 42.

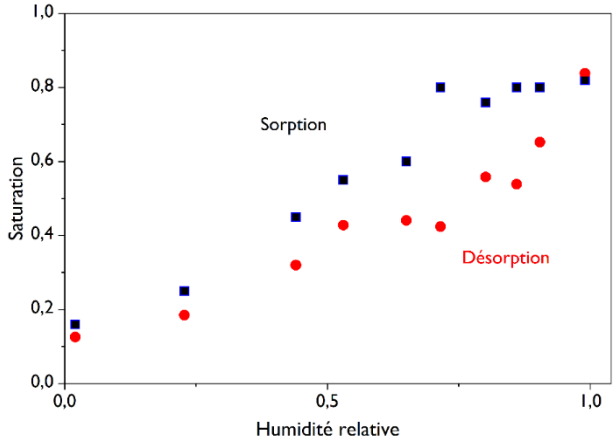


Figure 42 : Isotherme de sorption/désorption obtenues sur un échantillon de mortier.

1.2. Pâte de ciment (PDC)

Une pâte de ciment est un mélange de ciment et d'eau. La préparation de la pâte de ciment se réalise comme suit. Tout d'abord, un volume connu d'eau ultra-pure Milli-Q est versé dans la cuve. Ensuite, la quantité de ciment, préalablement pesée, est ajoutée progressivement dans la cuve sous agitation. L'agitation est arrêtée lorsque le mélange devient homogène. La rapport eau/ciment est de 0,4.

Une fois le malaxage terminé, la pâte de ciment est conditionnée dans une enceinte climatique à une humidité relative de 99 % et 22°C pendant plus de 3 mois afin de garantir un degré d'hydratation avancé.

1.3. Compresse à base de kaolin

Durant tous les essais, nous avons utilisé des compresses formulées uniquement à base de kaolin (Figure 43.a) qui est un type d'argile composée majoritairement de kaolinite (environ 99 %). Ce type de compresse a été sélectionné en raison de leur bonne capacité d'absorption d'eau, leur maniabilité et leur bonne adhésion sur des surfaces verticales. Cependant, leur capacité d'adhésion est si élevée qu'elles laissent parfois des résidus sur le substrat. C'est pour cela que les compresses à base d'argile sont généralement utilisées pour le dessalement d'objets sans valeurs, comme les maçonneries non sculptées [3]. La structure de la kaolinite se présente sous forme de plaquettes empilées les unes sur les autres (Figure 43.b). Cette argile a été achetée à la société Sigma Aldrich et ses caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le Tableau 8.

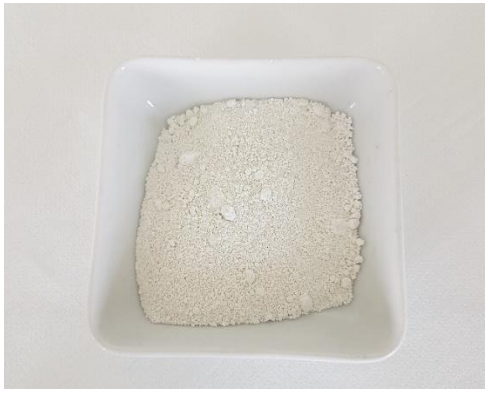


Figure 43 : a) Poudre de kaolin, b) Structure de la kaolinite observée par MEB [67].

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques de la kaolinite.

Nom du produit	Kaolinite
Formule chimique	$Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$
Epaisseur moyenne d'une particule (µm)	0,05 – 2
Masse volumique apparente ($g.cm^{-3}$)	0,62
Masse volumique réelle ($g.cm^{-3}$)	2,6

1.3.1. Préparation de la compresse

Pour préparer la compresse, un volume d'eau déminéralisée connu est tout d'abord versé dans un récipient. L'étape suivante consiste à ajouter progressivement la quantité de kaolin, préalablement pesée, dans le récipient contenant l'eau déminéralisée sous agitation, à l'aide d'un agitateur rotatif trois pales afin d'éviter la formation d'agrégats et obtenir un mélange homogène comme le montre la Figure 44. Le ratio massique solide sur liquide (S/L) sélectionné pour la préparation de la compresse est fixé à 1.

Figure 44 : Compresse à base de kaolin.

1.4. Composition de la solution contaminante

Pour mener les essais de sorption des ions strontium sur mortier, pâte de ciment et sable, une solution aqueuse de nitrate de strontium inactif comme simulant du strontium actif a été utilisée. La poudre de nitrate de strontium est obtenue chez Sigma-Aldrich. Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques du nitrate de strontium (Sigma-Aldrich).

Nom du produit	Nitrate de strontium
Formule chimique	$Sr(NO_3)_2$
Pureté (%)	99,99
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	211,63
Solubilité dans l'eau ($g.100g^{-1}$ à 25°C)	80

La poudre de nitrate de strontium est ensuite ajoutée à un volume d'eau ultra-pure Milli-Q pour obtenir une concentration en Sr prédéfinie. Enfin, la solution est agitée jusqu'à dissolution complète.

2. Dispositifs expérimentaux

2.1. Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP OES)

La technique ICP-OES a été utilisée pour l'analyse des ions en solution. Dans cette partie, le principe de cette technique ainsi que l'équipement utilisé sont présentés.

La spectrométrie à plasma à couplage inductif est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. Cette technique est basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Elle permet de faire des mesures tant à l'état de traces qu'à des concentrations élevées. La première étape de cette méthode d'analyse consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant sous forme d'un aérosol liquide directement au cœur du plasma extrêmement chaud (en général autour de 6 000 K) d'argon ou d'hélium. La désexcitation des espèces présentes dans le plasma conduit à une émission de photons caractéristiques de l'échantillon, cette lumière est ensuite triée par un spectromètre et détectée. La quantification des éléments peut être réalisée soit à l'aide d'un Spectromètre à Emission Optique (OES), soit avec un Spectromètre de Masse (MS). Dans la cadre de notre étude, ICP-OES Thermo Scientific iCAP 6000 Series (Figure 45) a été utilisé pour doser les différents éléments lors des études de pré-conditionnement et de sorption [68] [69].

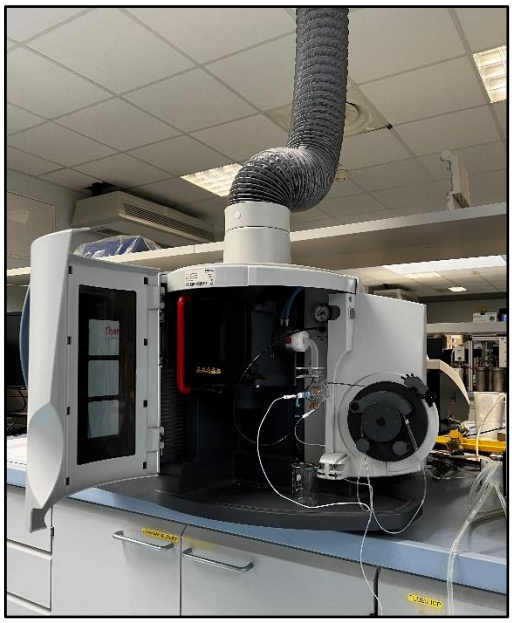


Figure 45 : Spectromètre à plasma à couplage inductif Thermo Scientific iCAP 6000 Series.

2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon étudiée en se basant sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon. Cette technique consiste à appliquer une source laser (donc monochromatique) sur l'échantillon, dont les photons vont diffuser au contact de l'échantillon. Ainsi, comme illustré dans la Figure 46, le comportement des photons peut être de deux types [70] [71]:

- La grande majorité des photons gardent la même énergie. Dans ce cas, il n'y a aucun échange d'énergie entre les atomes de l'échantillon et les photons. Ce phénomène est appelé la diffusion élastique, ou diffusion de Rayleigh.
- Le second phénomène, concerne une faible partie de photons (environ 1/1000000). Dans ce cas, les photons échangent de l'énergie avec les électrons des atomes de l'échantillon. On parle alors de diffusion inélastique ou d'effet Raman. L'effet Raman permet de déterminer la signature vibratoire d'une molécule, ce qui donne des indications sur sa structure et sur son mode d'interaction avec son environnement proche.

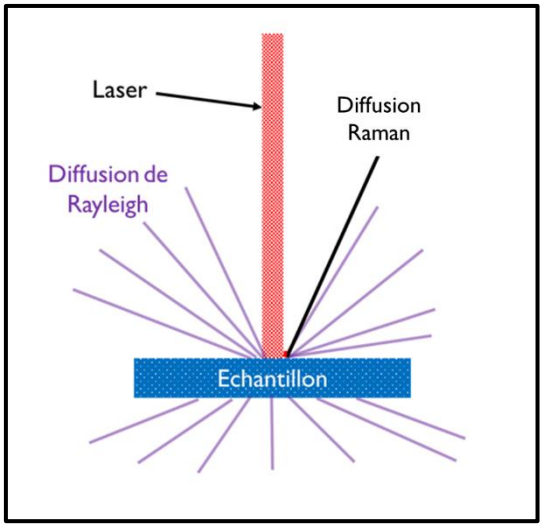


Figure 46 : Principe de la spectroscopie Raman.

Une spectre Raman typique présente plusieurs pics caractérisés par leur nombre d'onde (qui est une fonction complexe de l'inverse de la longueur d'onde), qui permettent l'identification de fonctions spécifiques. La Figure 47 présente l'exemple d'un spectre Raman caractéristique, ici des nitrates : la spectroscopie Raman permet ainsi de localiser les ions nitrates, notamment par la présence d'un déplacement Raman caractéristique situé à 1057 cm^{-1} sur les spectres (Figure 47)

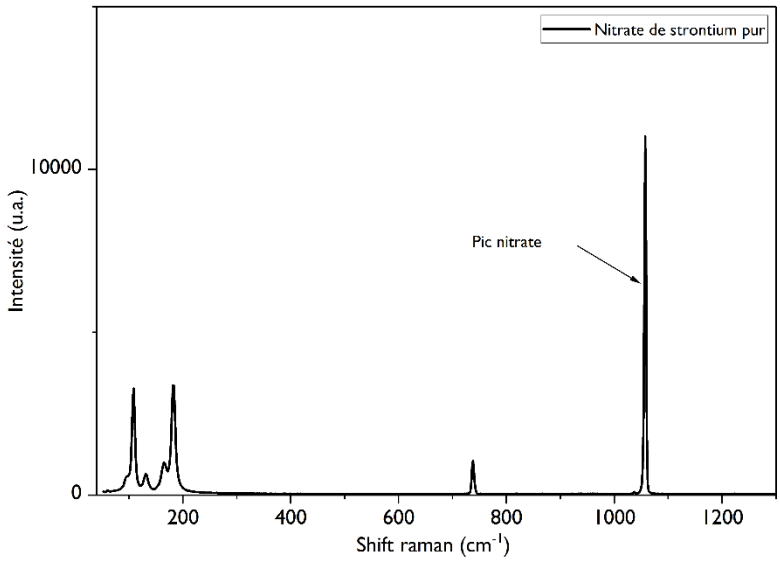


Figure 47 : Exemple d'un spectre Raman obtenu sur des nitrates de strontium pur.

2.3. Minispec Bruker MQ 20 0,5T (mesure temps de relaxation T_2)

Les techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) sont des techniques non invasives, non destructives et résolues dans le temps. Ces techniques fournissent des informations sur la structure poreuse, ainsi que sur le dynamique des fluides au sein des matériaux poreux. Parmi les techniques RMN utilisées pour la caractérisation des matériaux cimentaires, on trouve la relaxométrie RMN qui a été largement utilisée ces dernières années [72]–[74]. Cette technique repose sur l'examen des différents temps de relaxation des différentes phases de l'eau dans le matériau. Les expériences RMN ont été réalisées dans un analyseur RMN Bruker Minispec mq 20 (Figure 48). Dans le cadre de notre étude, seules des mesures de temps de relaxation T_2 (détaillés dans la partie 3.1.2.1 de ce chapitre) seront réalisées.

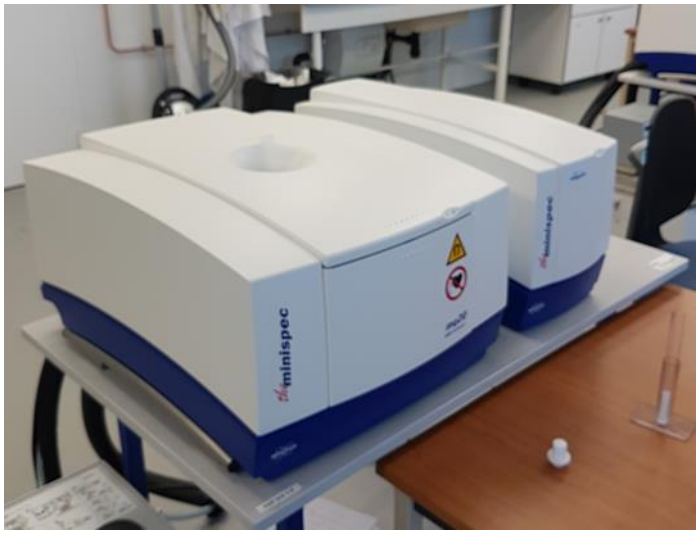


Figure 48 : Analyseur RMN Bruker Minispec mq 20.

2.4. Imageur Bruker 24/80 DBX 0,5T

L'étude par IRM nous permet d'avoir une mesure locale de la présence d'eau dans un échantillon. Les résultats obtenus sont sous forme de profils 1D qui représentent la distribution spatiale de l'eau dans le matériau poreux. Pour mener ces expériences, un imageur Avance 24/80 DBX de Bruker a été utilisé. Ce dernier dispose d'une sonde proton accordée à 20 MHz et d'un aimant permanent de 0,5 T homogène sur une dizaine de centimètres de hauteur. La Figure 49 est une photographie du spectromètre disponible au Laboratoire Navier à Champs-sur-Marne.

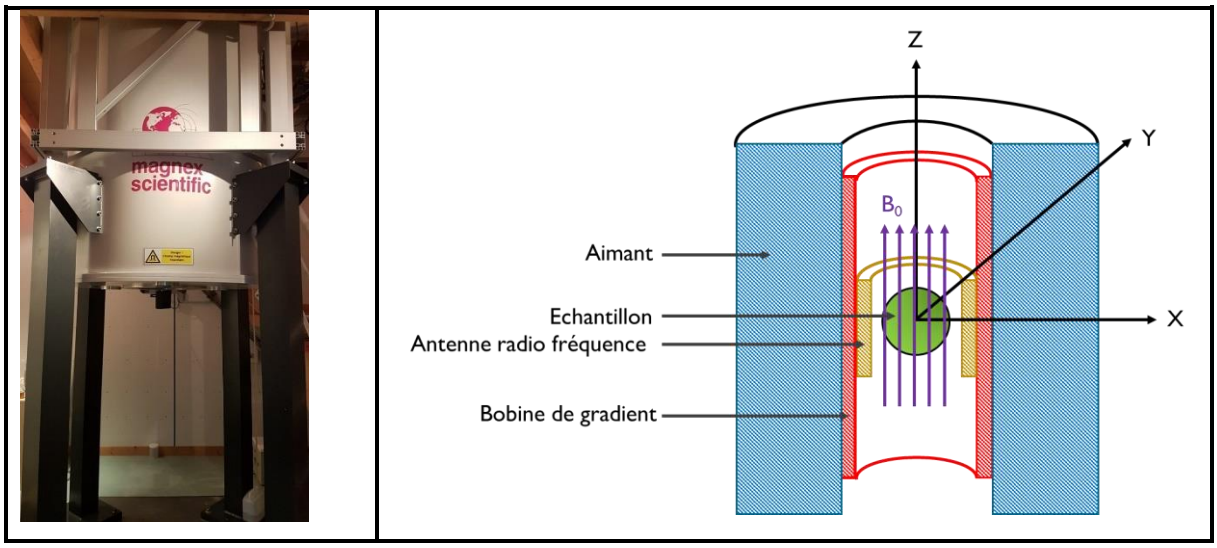


Figure 49 : A gauche : Imageur Avance 24/80 DBX de Bruker disponible au laboratoire Navier. A droite : Schéma représentant les différents éléments composant un spectromètre IRM.

3. Principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et description des séquences utilisées

Le but des études IRM/RMN menées lors de ces travaux est de comprendre et de décrire les phénomènes physiques régissant le transfert d'eau d'une compresse vers un mortier lors d'une phase d'imbibition puis le transfert d'eau du mortier vers la compresse lors de la phase de séchage. Ainsi, on fera appel à différentes techniques IRM/RMN. Les mesures RMN donneront accès à des informations globales qui vont nous permettre de distinguer et quantifier les différentes populations d'eau au cours d'un transfert hydrique. Les essais IRM donneront plutôt des informations locales qui permettront de quantifier l'eau pour chaque tranche d'un échantillon et tout cela de façon non invasive, non destructive et résolue dans le temps. Dans notre cas, ces deux techniques seront utilisées pour, dans un premier temps, vérifier si un transfert d'eau a bien lieu entre une compresse (à base de kaolin) et un mortier, puis pour décrire les phénomènes qui gouvernent le transfert d'eau entre un mortier et une compresse au cours du séchage. En effet, ces points ne sont pas triviaux car le mortier possède une structure poreuse très complexe pouvant être partiellement saturée en eau, conduisant à la présence d'une solution interstitielle, ce qui est susceptible de limiter les transferts d'eau avec une compresse et de rendre plus difficile la quantification des différentes populations d'eau.

Dans cette partie, nous allons tout d'abord rappeler quelques principes théoriques puis présenter les différentes séquences utilisées lors de cette étude.

3.1. Principe de la RMN

Le noyau d'un atome est composé d'un certain nombre de protons et neutrons (appelés aussi nucléons). Lorsqu'un proton est animé d'un mouvement de précession, il induit autour de lui un moment cinétique (ou spin) aligné sur son axe de rotation. Dans notre cas, puisque qu'on suit le transfert d'eau, seul le noyau d'hydrogène sera sélectionné pour mener nos études. Ce dernier est constitué d'un seul proton à un spin 1/2 et est associé à un moment magnétique $\vec{\mu}$ [75] [76].

Une expérience RMN consiste à étudier les modifications d'aimantation des noyaux sous l'action de deux champs magnétiques : un champ magnétique fixe homogène noté B_0 et un champ magnétique oscillant noté B_1. En effet, sans champ magnétique externe, les vecteurs d'aimantation microscopique ($\vec{\mu}$) au sein de l'échantillon sont orientés de manière aléatoire et leur résultante est nulle ($\vec{M} = 0$) (Figure 50.a). Ainsi, l'expérience RMN consiste, dans un premier temps, à créer un état d'équilibre avec un champ magnétique extérieur B_0 selon l'axe z. Sous l'effet de ce champ, les vecteurs d'aimantation microscopique vont s'orienter dans la direction de ce dernier, ce qui a pour effet de générer une aimantation $\vec{M}$ non nulle alignée selon l'axe z (notée $\overrightarrow{M_z}$ dans la Figure 50.b).

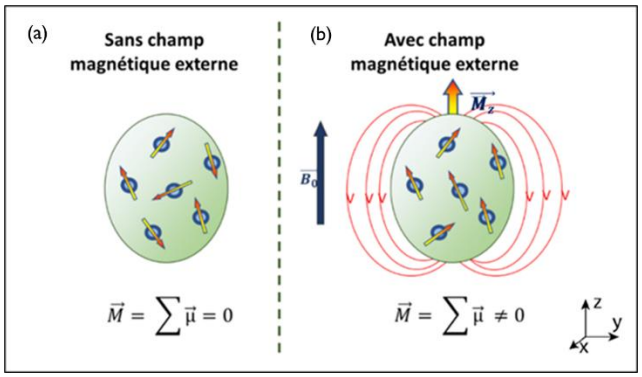


Figure 50 : Représentation de la présence des spins [76].

Après avoir créé un équilibre avec le vecteur d'aimantation $\overrightarrow{B_0}$, nous allons perturber cet équilibre en appliquant un autre champ magnétique, noté $\overrightarrow{B_1}$, appelé aussi onde radio fréquence (RF), jusqu'à ce que le vecteur d'aimantation soit basculé de 90° dans le plan xOy. Cela aura pour effet d'augmenter la composante transversale $\overrightarrow{M_{xy}}$ et de diminuer la composante longitudinale $\overrightarrow{M_z}$ (Figure 51).

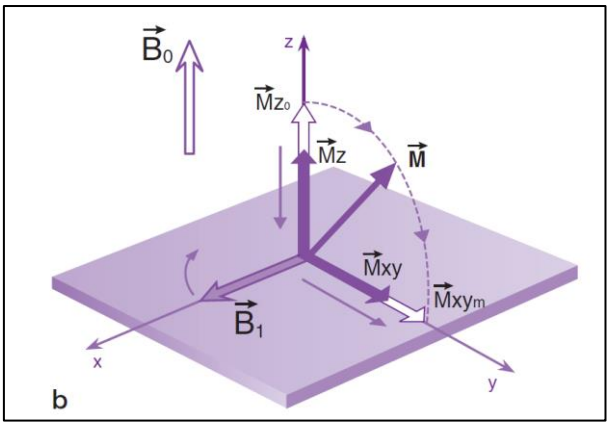


Figure 51 : Schéma montrant que la conséquence d'une impulsion RF de 90° est une simple bascule ou rotation. de $\vec{M}$ autour de $\vec{B_1}$ avec diminution de la composante longitudinale $\vec{M_z}$ de l'aimantation ($\vec{M_{z0}}$ en début d'impulsion) et augmentation de la composante transversale $\vec{M_{xy}}$ de l'aimantation ($\vec{M_{xym}}$ en fin d'impulsion) [75].

Une fois l'impulsion RF terminée, le vecteur d'aimantation macroscopique $\vec{M}$ va se réorienter dans le champ B_0 (Figure 51). La mesure de l'intensité du signal émis peut alors être relier à la quantité d'eau présente et donc permettre la détermination de la saturation d'un matériau poreux. De plus, cette réorientation du champ $\vec{B_0}$ s'effectue suivant un phénomène de relaxation que l'on peut décomposer en deux composantes longitudinales et transverses, gouvernées par des processus exponentiels dont le temps caractéristique dépend de l'environnement du proton et dont l'amplitude est proportionnelle au nombre de protons impliqués par cette relaxation. Les temps caractéristiques des relaxations longitudinale et transversale sont appelés T_1 et T_2 respectivement. Dans le cadre de ces travaux, les deux composantes (longitudinales et transversales) ont été mesurées et ce sont les mesures dans le plan transverse qui ont données une meilleure distribution des temps de relaxation (T_2) dans un temps assez court et qui seront donc utilisées pour l'étude des matériaux cimentaires. L'amplitude de la composante transversale s'écrit alors comme suit :

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2} \qquad 2.3$$

Où M_0 est l'amplitude du vecteur d'aimantation macroscopique à l'équilibre.

A noter que la formule 2.3 n'est valable que pour une seule population de protons. Dans le cas plus général d'un matériau poreux avec des tailles de pores différentes, on aura plutôt une distribution d'exponentielles.

3.1.1. Relation entre le temps de relaxation d'une molécule d'eau et la taille du pore la contenant : Fast exchange theory

Les temps de relaxation peuvent être reliés à la taille des pores dans lesquels se trouvent les molécules d'eau. Une des théories qui décrit le mieux cette relation se nomme la « Fast Exchange Theory » et a

été proposée par Brownstein et Tarr [77]. Selon cette théorie, il existe deux types de protons d'eau présents dans un pore imbibé : l'eau libre, appelée aussi eau bulk, qui n'est pas influencée par les parois du pore et a des propriétés identiques à celles d'une eau pure, et l'eau se trouvant à la surface libre du pore avec une épaisseur ε. La Figure 52 est une représentation schématique de ces deux types d'eau dans le pore d'une matrice solide.

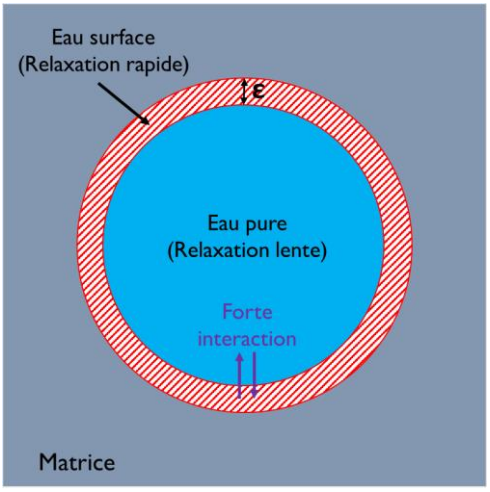


Figure 52 : Représentation de deux types d'eaux présentes dans un pore imbibé d'après la théorie de Brownstein et Tarr [77].

Brownstein et Tarr [77] ont proposé une relation pour calculer le temps de relaxation moyen pour les deux groupes de protons dans un milieu poreux. Cette théorie n'est valable que dans le cas de matériaux avec des tailles de pore petites, ce qui est le cas des matériaux cimentaires [4]. Comme précisé précédemment, on ne s'intéressera qu'aux mesures du T_2. Ainsi pour ces mesures, Brownstein et Tarr ont proposés la formule suivante :

$$\frac{1}{T_{2moyen}} = \frac{1}{T_{2eaupure}} + \frac{S}{V}\rho_2 \qquad 2.4$$

Où ρ_2 est la relaxivité de surface qui dépend de la structure de la surface, T_{2moyen} est le temps de relaxation moyen des deux groupes de protons (eau pure et eau de surface) dans un milieu poreux dans le plan transversal. V et S sont respectivement le volume et la surface du pore.

Dans le cas où l'interaction entre l'eau et la surface est forte, les T_{2moyen} deviennent négligeables par rapport à $T_{2eaupure}$. Ainsi la formule 2.4 peut ainsi être simplifiée comme suit :

$$\frac{1}{T_{2moyen}} = \frac{S}{V}\rho_2 \qquad 2.5$$

Ainsi, en se basant sur la formule 2.5, on constate que T_{2moyen} est inversement proportionnel au rapport de la surface du pore sur son volume. De cette manière, nous pouvons considérer que plus le temps de relaxation est élevé, plus la taille de pore est grande.

3.1.2. Description des séquences RMN utilisées dans le cadre de notre étude

Les études RMN vont dans un premier temps nous permettre d'identifier les différents types d'eaux présentes dans le mortier et leurs comportements durant les deux phases du procédé (imbibition/séchage). Puis, à partir des résultats obtenus en RMN, une séquence IRM pourra être identifiée pour obtenir les distributions spatiales et temporelles de l'eau à l'intérieur d'un système « compresse/mortier ». Dans cette partie, les différentes séquences utilisées sont présentées.

3.1.2.1. Séquence CPMG (obtention des distributions de temps de relaxation transverse T_2)

Cette séquence, développée par Carr et Purcell, puis améliorée par Meiboom et Gill [78], d'où son nom, sera utilisée pendant toutes les expériences RMN. Elle permet de mesurer le temps de relaxation T_2 de l'eau à l'intérieur d'un échantillon. Comme le montre la Figure 53, cette séquence consiste d'abord à appliquer une impulsion 90° puis une série de d'impulsion 180°. Les deux impulsions sont séparées par un intervalle de temps, appelé temps d'écho (noté TE). Le résultat de cette séquence est une succession d'échos permettant de suivre la décroissance du signal transversal indépendamment des effets d'inhomogénéité de champ local.

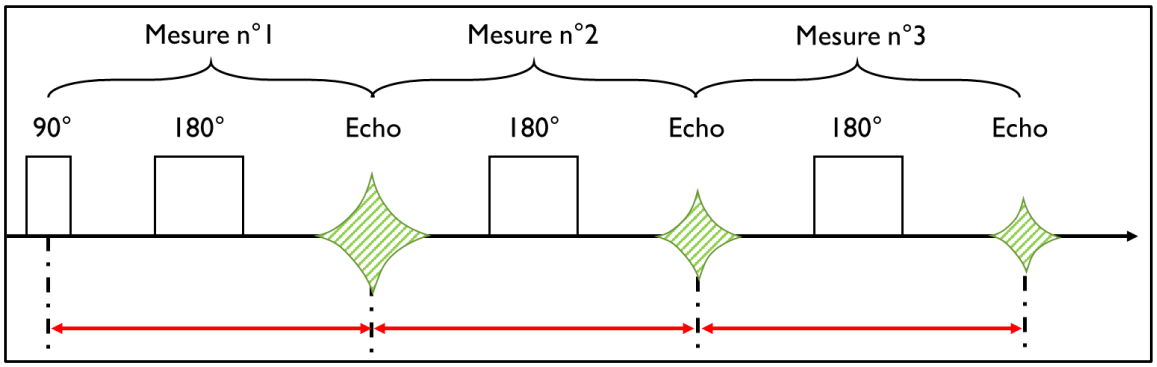


Figure 53 : Représentation schématique de la séquence CPMG à 3 échos [79].

Enfin, la courbe de relaxation de l'aimantation transversale (Figure 54.a) peut finalement être traitée par inversion de Laplace. A partir de cette courbe, on peut en déduire la valeur du temps de relaxation transversale (T_2) dans l'échantillon et il est possible de tracer une courbe de distribution de ces temps de relaxation transversale, correspondant à l'évolution de l'intensité du signal RMN en fonction de la valeur du temps de relaxation (Figure 54.b) [79].

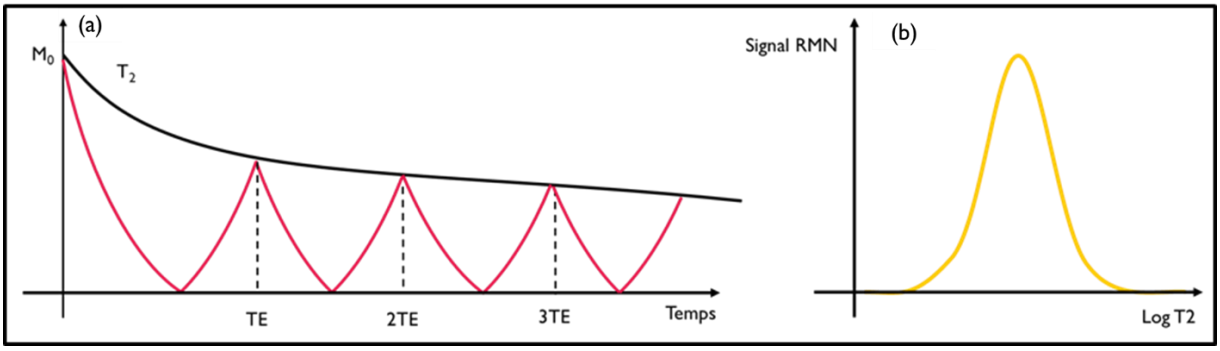


Figure 54 : (a) Signal brut obtenu par la séquence CPMG, (b) Courbe de distribution de temps de relaxations [79].

3.1.2.2. Imagerie par résonance magnétique (IRM) : séquence SPI

Dans cette partie, la séquence utilisée durant nos différents essais IRM est présentée. La séquence choisie est la séquence Single Point Imaging (SPI) car elle est bien adaptée aux matériaux cimentaires qui dispose d'une taille de pore très petite engendrant un temps de relaxation des molécules d'eau contenues dans le matériau très rapide.

La séquence SPI a été développée dans un premier temps par Emid et Creyghton et ensuite améliorée par Balcom. Elle a été utilisée dans le cadre de ces travaux pour avoir la distribution axiale (selon l'axe z) de l'eau à l'intérieur des matériaux étudiés. Elle repose uniquement sur un codage de phase. Le principe de fonctionnement de la séquence est détaillé dans la Figure 55. Cette dernière consiste à appliquer un gradient de sélection de coupe G_z à l'échantillon. Ainsi, chaque valeur de champ résultant permet de sélectionner à l'intérieur de l'échantillon un plan perpendiculaire à Oz. Une très courte impulsion RF, permettant de basculer l'aimantation $\vec{M}$ d'un faible angle θ, est appliquée à l'échantillon. Le signal RMN est mesuré à un temps fixé, noté $\boldsymbol{\tau}$ dans la Figure 55, dont la valeur minimale est gouvernée par le temps mort de l'appareil et l'intensité de gradient. Pour améliorer la qualité des mesures, la séquence est répétée plusieurs fois afin d'accumuler plus de signal et avoir un meilleur rapport signal sur bruit [79].

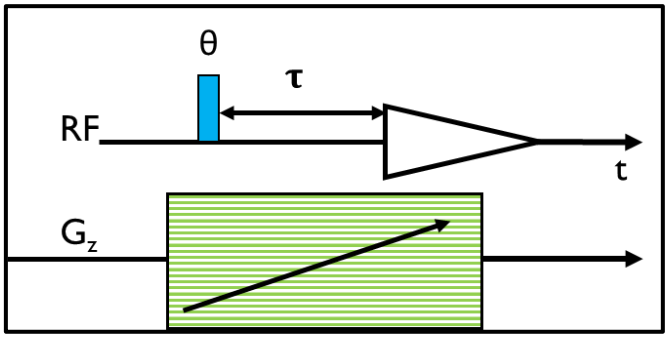


Figure 55 : Schéma de la séquence " SPI 1D".

Le résultat final de cette séquence est un profil 1D qui représente la distribution locale (selon Oz) du signal RMN à l'intérieur de l'échantillon. La Figure 56 est une représentation schématique d'un profil

1D obtenu avec la séquence SPI [79]. L'intensité du signal RMN est quantifiée pour chaque tranche d'épaisseur Δz (la tranche est représentée en bleue dans la Figure 56).

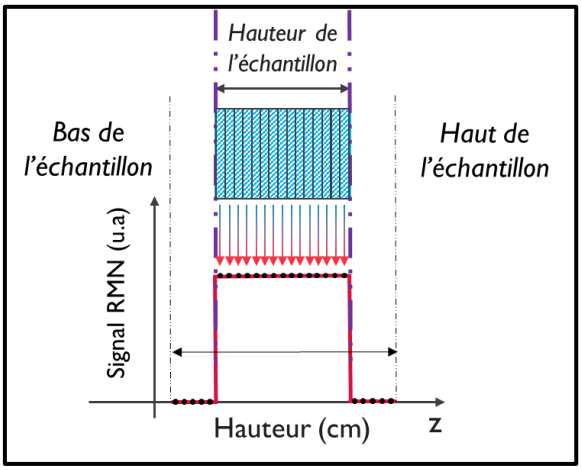


Figure 56 : Représentation schématique d'un profil 1D obtenu avec la séquence SPI.

4. Installations expérimentales

Pour suivre et comprendre les transferts d'eau dans les matériaux cimentaires, des essais (imbibition/séchage) macroscopiques classiques couplés à des mesures IRM/RMN ont été réalisées. Cette section est divisée en deux parties, la première partie présente les dispositifs utilisés pour réaliser les essais macroscopiques. Finalement, les installations expérimentales développées pour suivre l'imbibition et le séchage de matériaux cimentaires par RMN/IRM sont présentées.

4.1. Mesures macroscopiques

4.1.1. Imbibition macroscopique

Les essais d'imbibition « macroscopique » (autrement dit sans observation interne) ont été réalisés grâce au montage expérimental présenté Figure 57. L'échantillon est suspendu à une balance à l'aide d'un fil. La balance est connectée à un ordinateur pour l'acquisition des données durant l'essai. L'intervalle entre chaque mesure peut être contrôlé grâce à un logiciel, l'intervalle minimal étant d'une seconde. Avant chaque essai, les quatre faces verticales de l'échantillon sont protégées par une peinture imperméable à l'eau liquide afin d'éviter les effets de bord. Une fois la peinture sèche, l'essai peut commencer. Le bas de l'échantillon est mis en contact avec de l'eau déminéralisée contenue dans une boite de Pétri. Un couvercle avec un trou au centre est utilisé pour laisser l'échantillon entrer en contact avec l'eau sans toucher le couvercle et ainsi éviter l'évaporation de l'eau pendant l'expérience d'imbibition qui peut durer jusqu'à 5 jours.

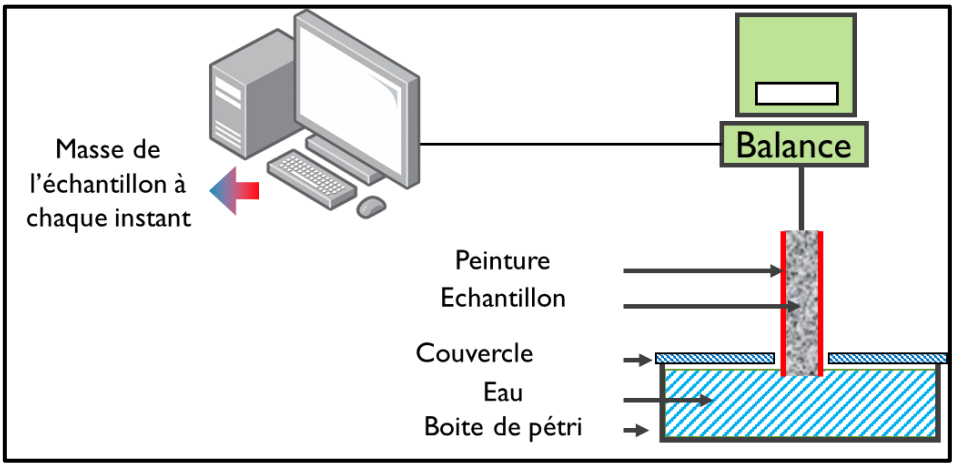


Figure 57 : Schéma du montage du test d'imbibition macroscopique pour les échantillons de mortier.

Les échantillons utilisés pendant les essais d'imbibition macroscopique sont de forme parallélépipédique avec une section de 1 ou 2 cm^2 et une hauteur de 4 cm (voir Figure 58).

Figure 58 : Photographie d'un échantillon modèle utilisé pour les essais d'imbibition macroscopique.

4.1.1.1. Méthode de découpe de l'échantillon de mortier

Un des paramètres qui pourrait influencer la dynamique d'imbibition d'un échantillon de mortier est l'état de surface de contact entre le mortier et l'eau pure. Pour vérifier cela, différentes méthodes de découpe au niveau de la surface de contact ont été effectuées. La première méthode consistait à découper l'échantillon à l'aide d'une scie à fil (Figure 59), la seconde avec une scie circulaire (Figure 60), la troisième à découper l'échantillon avec une scie circulaire puis réaliser un ponçage pendant 30 secondes avec du papier de verre et enfin une découpe par fendage à l'aide d'un marteau a été réalisée. L'intérêt d'utiliser différentes techniques de découpes est de générer différents états de surface de contacts pour vérifier leur influence sur la dynamique d'imbibition.

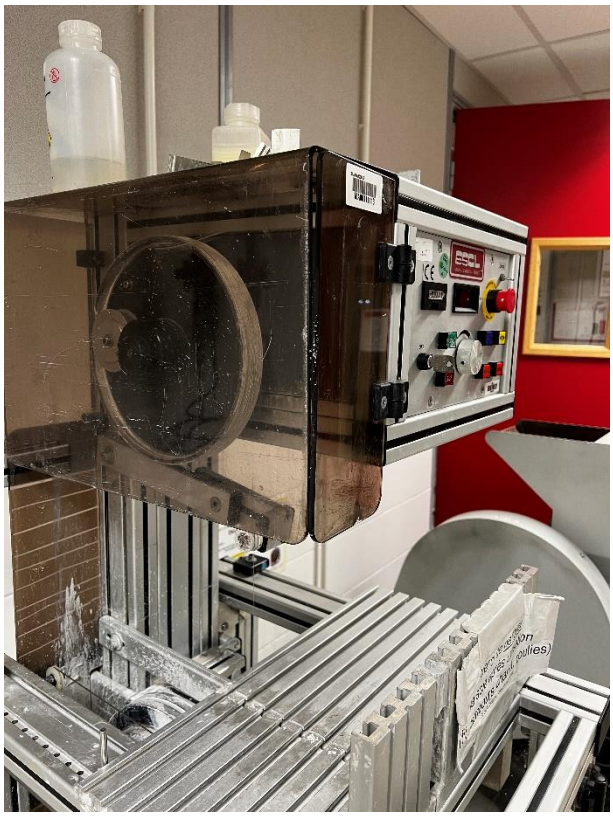


Figure 59 : Scie à fil utilisée pour découper l'échantillon de mortier.

Figure 60 :Scie circulaire utilisée pour découper l'échantillon de mortier.

4.1.2. Séchage macroscopique

Les essais de séchage macroscopique consistent à sécher des échantillons de mortier initialement saturés en eau en soufflant de l'air sec à débit, température et humidité relative contrôlés. Avant de procéder au séchage, l'échantillon est saturé en eau dans un bain d'eau. Une fois saturé, les faces latérales et le bas de l'échantillon sont protégées avec du parafilm pour ne laisser que la surface supérieure exposée à l'air sec puis l'échantillon est placé dans un support spécifique. Le dispositif de séchage est présenté Figure 61. L'air comprimé est d'abord séché à l'aide d'un sécheur d'air à moins de 1% HR, avant d'arriver à un débitmètre qui fixe le débit d'air à la sortie. Le flux d'air sec est ensuite injecté dans un canal rectangulaire d'épaisseur 5 mm, avec une ouverture où la surface supérieure de l'échantillon humide peut entrer en contact avec le flux d'air sec. L'évolution temporelle de la masse de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une balance connectée à un ordinateur pour l'enregistrement des données. À la fin du séchage, l'échantillon est mis à l'étuve à 60°C pendant au moins 5 jours pour obtenir sa masse anhydre.

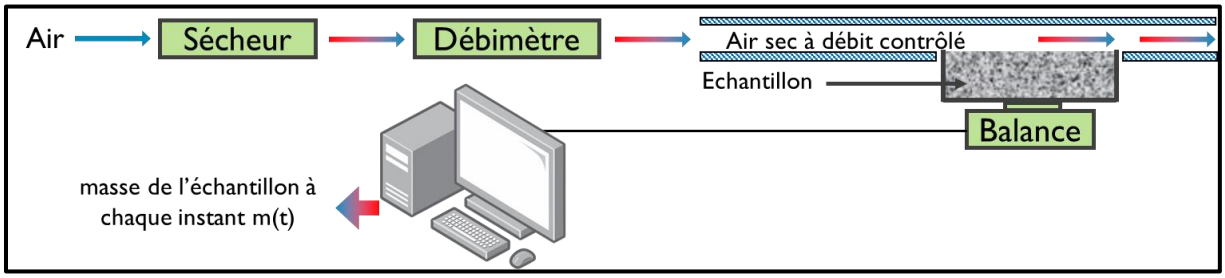


Figure 61 : Dispositif de séchage macroscopique.

4.2. Mesures RMN/IRM

4.2.1. Observation de l'imbibition d'un mortier par IRM

Pour mener cette expérience, un échantillon de mortier (diamètre = 5 cm, hauteur = 4 cm) est séché préalablement dans un four à 60°C. Une fois la masse de l'échantillon stabilisée, ce dernier est déposé dans un récipient cylindrique (Figure 62). Ensuite, de la colle (en rouge Figure 62) est appliquée sur les bords de la partie supérieure de l'échantillon pour éviter l'infiltration de l'eau entre le récipient et le mortier et avoir ainsi une imbibition monodirectionnelle par la surface supérieure de l'échantillon. L'étude d'imbibition par IRM est réalisée dans un premier temps avec de l'eau pure (Figure 62.a), et ensuite à partir d'une compresse saturée en eau (Figure 62.b). Ainsi pour la première expérience, de l'eau est versée sur la partie supérieure de l'échantillon et, pour la seconde expérience, une compresse à base de kaolin est placée directement en surface du mortier. Enfin, le récipient est déposé dans le spectromètre IRM pour suivre l'évolution de la distribution de l'eau dans le mortier avec la séquence SPI.

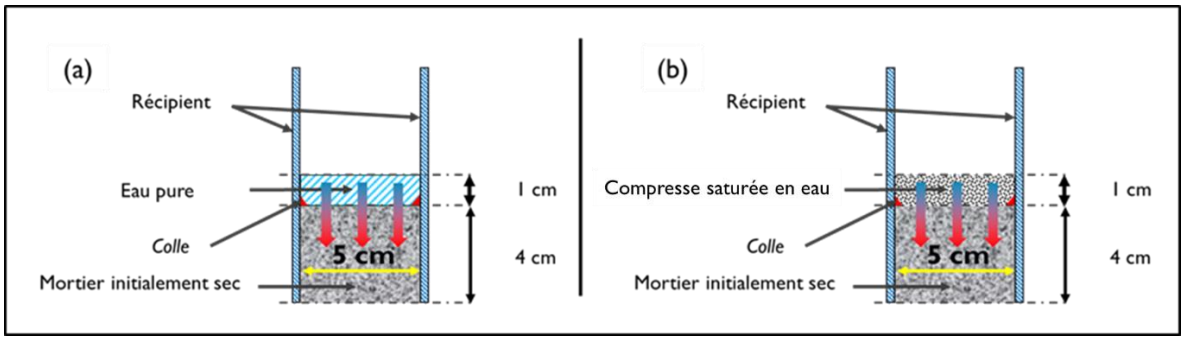


Figure 62 : Schéma d'un échantillon de mortier déposé dans un conteneur pour réaliser un essai d'imbibition par IRM.

4.2.2. Suivi du séchage d'un mortier par RMN

Pour réaliser cette expérience, l'échantillon de mortier a été coulé dans un tube de 18 mm de diamètre. La bobine à l'intérieur du Minispec utilisé (présenté dans la partie 2.3 de ce chapitre) permet des mesures quantitatives si l'échantillon ne dépasse pas les 10 mm du fond du tube. Par conséquent, la hauteur de l'échantillon ne doit pas dépasser 10 mm. Pour réaliser une expérience de suivi de séchage par RMN, le mortier saturé est soumis à un flux d'air sec vertical (dont on peut régler la vitesse et la hauteur) vers sa surface libre (Figure 63). Puis, les mesures RMN sont réalisées successivement pour étudier l'évolution des temps de relaxation au cours du séchage, l'intervalle entre chaque mesure est d'environ 11 minutes.

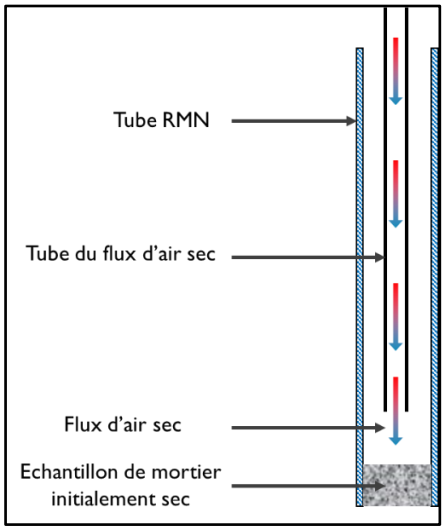


Figure 63 : Schéma du dispositif de séchage par RMN (tube RMN contenant un échantillon de mortier initialement saturé en eau).

4.2.3. Suivi du séchage d'un mortier par IRM

Deux expériences de séchage par IRM sont réalisées : la première consiste à sécher un échantillon de mortier seul saturé en eau, et la seconde expérience à sécher le système « compresse saturée/mortier saturé ». Ainsi pour la première expérience, un échantillon de mortier (diamètre = 5 cm, hauteur = 4 cm) a été saturé préalablement dans un bain d'eau. Une fois saturé, l'échantillon est déposé dans le

spectromètre IRM et un flux d'air sec est appliqué sur la surface supérieure de l'échantillon (Figure 64.a). Pour réaliser la seconde expérience, une compresse saturée en eau est appliquée sur le mortier initialement, également saturé en eau, et un flux d'air sec est appliqué sur la surface supérieure de la compresse pour suivre le séchage du système compresse/mortier (Figure 64.b). En se basant sur la distribution des temps de relaxation T_2, on constate que les atomes ^1H relaxent très rapidement dans le mortier, particulièrement dans les très fines porosités. Ainsi, pour les études de séchage par IRM, nous utiliserons la séquence SPI (partie 3.1.2.2 de chapitre) pour suivre l'évolution des profils 1D au cours du temps car elle permet d'effectuer des mesures de temps de relaxation très faibles. Cependant, même en utilisant cette séquence on n'arrive pas à voir la totalité de l'eau dans le matériau cimentaire (voir partie 4.2.3.2 de ce chapitre).

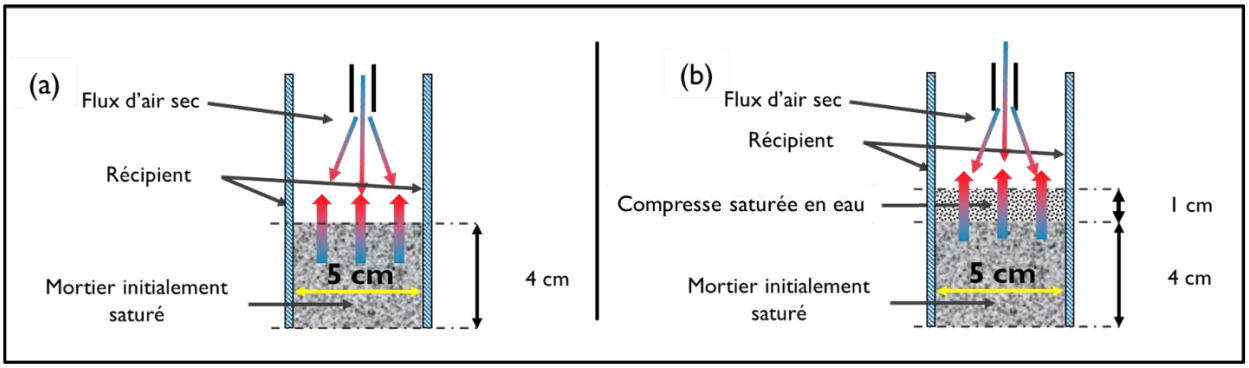


Figure 64 : Schéma du dispositif de séchage par IRM.

4.2.3.1. Calibration du signal RMN

La quantité d'eau dans un matériau poreux est proportionnelle à l'aire sous pic des distributions de temps de relaxation [80]. En ce sens, une courbe de calibration du signal RMN a été réalisée afin de pouvoir mesurer quantitativement la quantité d'eau présente au sein d'un matériau poreux. Pour se faire, la distribution des temps de relaxation T_2 de différentes masses d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre a été mesurée à l'aide de la séquence CPMG. L'eau cuivrée à une concentration de 10 $g.L^{-1}$ a été choisie du fait de son temps de relaxation T_2 très faible (T_2 = 2,2 ms) par rapport à une l'eau pure (T_2 = 2,2 s). Ainsi, avec une solution aqueuse de sulfate de cuivre, on se rapproche plus des temps de relaxation de l'eau présente dans les très fines porosités des matériaux cimentaires, ce qui permet d'obtenir une courbe de calibration plus précise.

La Figure 65 représente la distribution des temps de relaxation T_2 obtenus avec la séquence CPMG pour différentes masses de solution aqueuse de sulfate de cuivre. Comme on peut le voir, pour les 4 masses, on obtient une seule population de protons centrée sur un même T_2 (2,2 ms) car la solution aqueuse de sulfate de cuivre a la même concentration (10 $g.L^{-1}$) sur les 4 mesures effectuées. Comme le montre la Figure 65, plus la masse de la solution aqueuse de sulfate de cuivre est élevée, plus le signal RMN est important car la densité de protons augmente. On constate aussi que la largeur à mi-hauteur des pics change en fonction de la quantité d'eau. Cela est dû à un effet de traitement. En effet, moins il

y a d'eau, plus faible est le signal RMN. Ainsi, les paramètres utilisés pour le traitement du signal RMN diffèrent d'un échantillon à un autre [81]. En intégrant l'aire sous chaque profil correspondant à une masse d'eau connue, on peut tracer l'évolution du l'intensité du signal RMN en fonction de la masse de la solution aqueuse de sulfate de cuivre pour obtenir la courbe de calibration (Figure 66). Ainsi, on observe que l'évolution du signal RMN est parfaitement proportionnelle à la masse d'eau cuivrée, avec un coefficient de proportionnalité égal à 4030. Par conséquent, en se basant sur cette courbe de calibration, il sera possible de remonter directement à la quantité d'eau présente dans un matériau poreux à partir de l'intensité du signal RMN de la distribution de ses temps de relaxation. Il est important de noter que la courbe de calibration obtenue dans cette partie de l'étude n'est valable que pour des mesures des temps de relaxation T_2. Une fois la séquence changée (par exemple : mesure des temps de relaxation T_1), il est nécessaire de réaliser une autre courbe de calibration adaptée à cette nouvelle séquence.

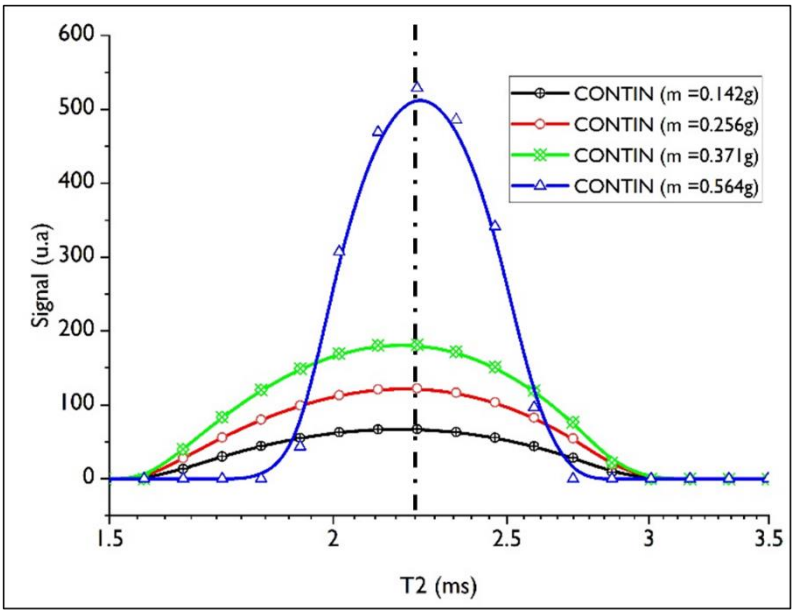


Figure 65 : Distribution des temps de relaxation T_2 pour différentes masses d'eau cuivrée. La ligne noire discontinue indique que les quatre pics sont centrés autour d'un même T_2 qui est égal à 2,2 ms.

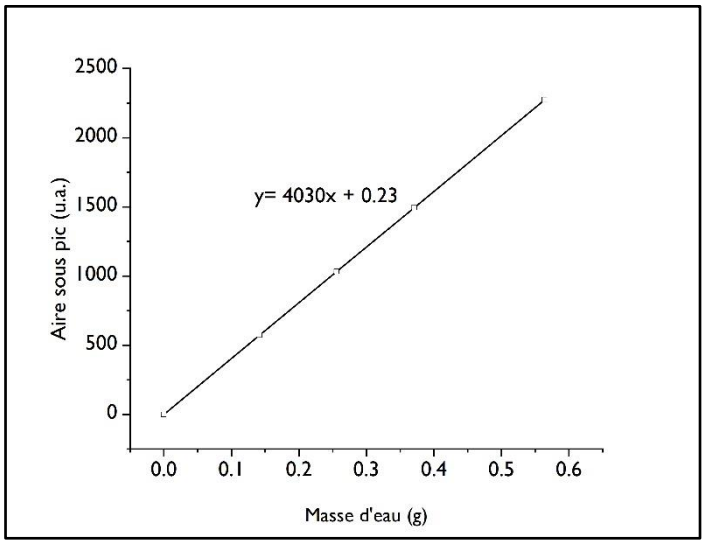


Figure 66 : Courbe de calibration obtenue avec la séquence CPMG.

Pour vérifier la validité de la courbe de calibration, la distribution des temps de relaxation d'un mortier saturé en eau a été réalisée (courbe noire Figure 67). Puis, le mortier a été séché et une seconde mesure de la distribution des temps de relaxation a été réalisée (courbe rouge Figure 67). En utilisant le coefficient de proportionnalité obtenu précédemment, on peut donc remonter à la quantité d'eau évaporée que l'on estime à 0,332 g. En parallèle, cette masse d'eau a également été estimée par pesée à 0,331 g. On constate ainsi que l'incertitude de mesure est de 0,77 %. Ces résultats sont donc très satisfaisants et la courbe de calibration sera donc utilisée par la suite pour convertir le signal RMN en masse d'eau.

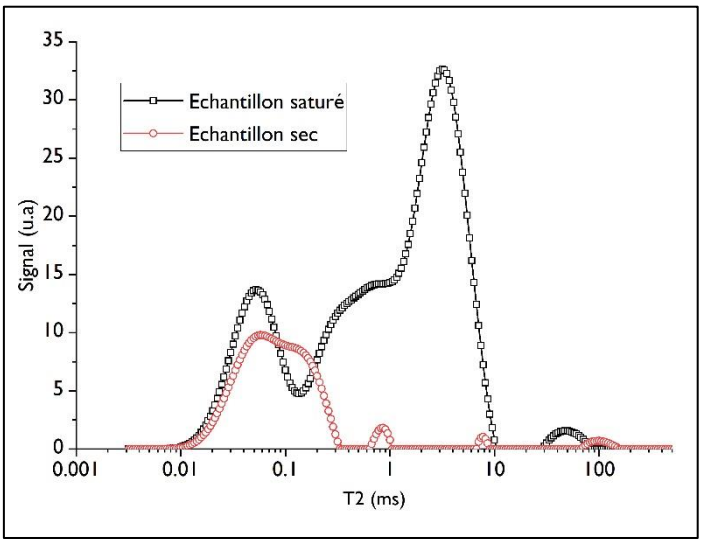


Figure 67 : Distribution des temps de relaxation T_2 d'un échantillon de mortier imbibé d'eau (courbe bleue) et de ce même échantillon après séchage (courbe verte).

4.2.3.2. Calibration du signal RMN pour effectuer les mesures IRM

La séquence Single Point Imaging (SPI) (voir partie 3.1.2.2 de ce chapitre) a été choisie pour réaliser des mesures IRM lors des essais d'imbibition et de séchage. Pour vérifier la proportionnalité entre les aires sous chaque profil 1D et la quantité d'eau obtenue par pesée une courbe de calibration a été réalisée, des profils 1D différentes masses d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ont été mesurées à l'aide de la séquence SPI. De la même manière que la courbe de calibration réalisée pour les essais RMN (voir partie 4.2.3.1 de ce chapitre), la solution de sulfate de cuivre à une concentration de 10 $g.L^{-1}$ a été choisie du fait de son temps de relaxation T_2 très faible (T_2 = 2,2 ms) par rapport à une l'eau pure (T_2 = 2,2 s).

Les conditions opératoires de cette expérience sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 10 : conditions expérimentales pour la réalisation d'une courbe de calibration du signal RMN

Essai	Hauteur (cm)	Aire sous profil (u.a.)	Masse de solution de sulfate de cuivre (g)
01	0,5	67487	0,697
02	1,0	158235	1,902
03	1,5	226071	2,908
04	1,8	254120	3,332
05	4,6	634684	10,016

Nous avons ensuite tracé la courbe de calibration qui représente l'évolution de l'aire sous chaque profil 1D en fonction de la masse d'eau (Figure 68)

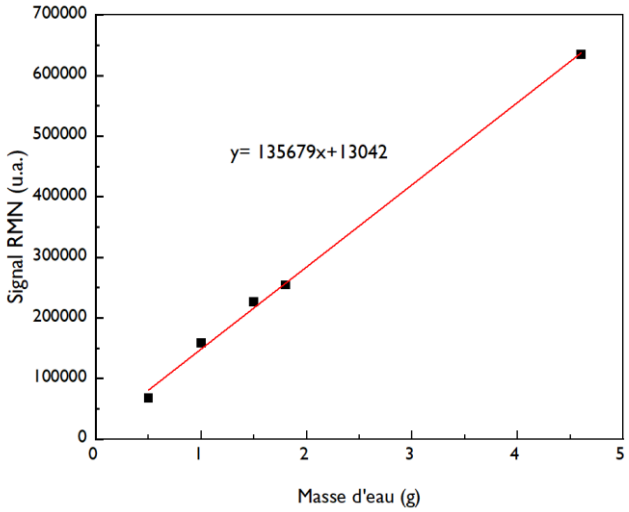


Figure 68 : Courbe de calibration obtenue avec la séquence SPI.

Pour vérifier la validité de la courbe de calibration sur un échantillon de mortier, Une mesure avec la séquence SPI a été réalisée sur un échantillon de mortier contenant 7g d'eau. En utilisant la courbe de calibration obtenue précédemment (voir Figure 68), on peut donc remonter à la quantité d'eau dans

l'échantillon de mortier que l'on estime à 3,2 g. En parallèle, cette masse d'eau a également été estimée par pesée à 7g. On constate ainsi que l'incertitude de mesure est de 54 %. Ces résultats montre qu'il existe un grand écart entre la masse d'eau obtenue par pesée et la masse d'eau obtenue par la séquence SPI. Cet écart s'explique par le fait que le temps de relaxation des molécules d'eau contenues dans le matériau cimentaire est trop rapide pour qu'il soit mesuré en intégralité par la séquence SPI. En plus, lors d'une mesure IRM avec la séquence SPI, il existe un temps mort estimé à 500µs avant que la mesure ne soit lancée. Sachant que les matériaux cimentaires disposent d'une distribution de taille de pores assez large engendrant ainsi des temps de relaxations de molécules d'eau différents (entre 0,07 ms et 1ms) [82] [83] seulement une partie de ces temps de relaxation peut être mesurés par la séquence SPI. Ainsi, pour les mesures IRM, les résultats seront présentés de manière qualitative (évolution du signal RMN) et non quantitative (évolution de la masse d'eau).

Chapitre 3

Transferts hydriques intervenant entre un mortier et une compresse pendant les phases d'imbibition et de séchage

Chapitre 3

Transferts hydriques intervenant entre un mortier et une compresse pendant les phases d'imbibition et de séchage

Sommaire

1. Introduction 91
2. Imbibition d'un mortier par de l'eau pure : « système simplifié » 91
   2.1. Tests d'imbibition « macroscopique » 91
   2.2. Observation d'une imbibition d'un mortier par IRM 95
   2.3. Discussion et conclusion 98
3. Imbibition d'un échantillon de mortier par une compresse de kaolin 99
4. Séchage du système « compresse/mortier » 101
   4.1. Séchage d'une compresse à base de kaolin décrit par des suivis RMN/IRM 101
5. Séchage d'un échantillon de mortier seul 106
   5.1. Essais macroscopiques 106
   5.2. Suivi du séchage d'un mortier par RMN 108
   5.3. Suivi du séchage d'un mortier par IRM : 113
   5.4. Discussion des résultats 117
6. Etude du séchage d'un système « compresse/mortier » 123
7. Conclusion du chapitre 125

1. Introduction

Comme décrit précédemment, le procédé de décontamination par des compresses est principalement composé de deux phases : imbibition de l'échantillon de mortier par une compresse puis séchage du système compresse/mortier. Il est donc important d'avoir une bonne compréhension des phénomènes physiques qui régissent ces deux phases. En effet, ce sont les transports de la phase liquide qui sont à l'origine des transports de contaminants. Notons aussi qu'il existe un autre mode de transfert durant lequel les contaminants peuvent aussi être transportés par diffusion depuis le substrat vers la compresse. Dans ce cas, l'eau transférée au substrat lors de la première phase va se charger en contaminants suite à leur solubilisation, contrairement à l'eau restant dans la compresse. Ainsi, un gradient de concentration en contaminants est créé dans le système compresse/substrat et, c'est ce gradient de concentration qui est à l'origine d'un possible transport par diffusion.

Cette partie vise à caractériser les transferts de liquide durant la phase d'imbibition, pour notamment observer si de l'eau peut être transportée en profondeur dans le système ainsi que, les transferts de liquide durant la phase de séchage. Autant que possible, nous chercherons également à comprendre les mécanismes régissant ces transports.

2. Imbibition d'un mortier par de l'eau pure : « système simplifié »

Dans cette partie, l'intérêt sera porté sur l'étude de la première phase du procédé, qui est l'imbibition d'un échantillon de mortier initialement sec par de l'eau pure. Le processus a été étudié par deux méthodes : un suivi « macroscopique » de l'imbibition, autrement dit un suivi de la masse d'eau ayant pénétrée l'échantillon au cours du temps, et un suivi de la distribution spatiale de l'eau au sein de l'échantillon par IRM. Les mesures par IRM nous permettront ensuite d'étudier l'imbibition d'un échantillon de mortier initialement sec par une compresse de kaolin, ce qui n'est pas possible par des mesures « macroscopiques » qui ne distinguent pas l'eau dans les différents matériaux (compresse, mortier).

2.1. Tests d'imbibition « macroscopique »

En utilisant le dispositif décrit dans la partie 4.1.2 du chapitre 2, l'évolution de la masse d'eau imbibée dans différents échantillons de mortiers avec différentes sections a pu être suivie au cours du temps. Les conditions opératoires de chaque essai sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 11 : Conditions opératoires des essais d'imbibition macroscopiques.

	Durée de l'essai d'imbibition (h)	Hauteur de l'échantillon (cm)	Section de l'échantillon (cm²)	Saturation finale (%)	Méthode de traitement
Essai 01	140	3,8	3,9	45	Découpe scie circulaire
Essai 02	190	3,9	3,9	86	Découpe scie circulaire
Essai 03	21	3,9	3,9	35	Découpe scie circulaire

D'emblée nous pouvons remarquer que la saturation finale de deux échantillons, a priori identiques après une durée d'imbibition analogue, peut être très différente (cf. Tableau 11). Ceci suggère une variabilité importante du phénomène, et une certaine complexité.

Pour décrire la dynamique d'imbibition d'un point de vue macroscopique, nous utilisons la hauteur h, définie comme la distance sur laquelle l'échantillon serait complètement imbibé à partir du bas si l'imbibition se déroulait sous forme d'un front de saturation progressif du matériau depuis la zone de contact avec le bain liquide. Cette hauteur h est donc calculée selon l'équation suivante :

$$h = \frac{m}{\varepsilon . S . \rho} \qquad 3.1$$

où m est la masse d'eau imbibée obtenue par pesée (g), S est la section de l'échantillon (cm²) et ε représente la porosité (%) du mortier qui est estimée à 15 % (voir partie 1.1.4.2 dans chapitre 02).

Les résultats obtenus lors de ces différents essais d'imbibition sont présentés dans la Figure 69.

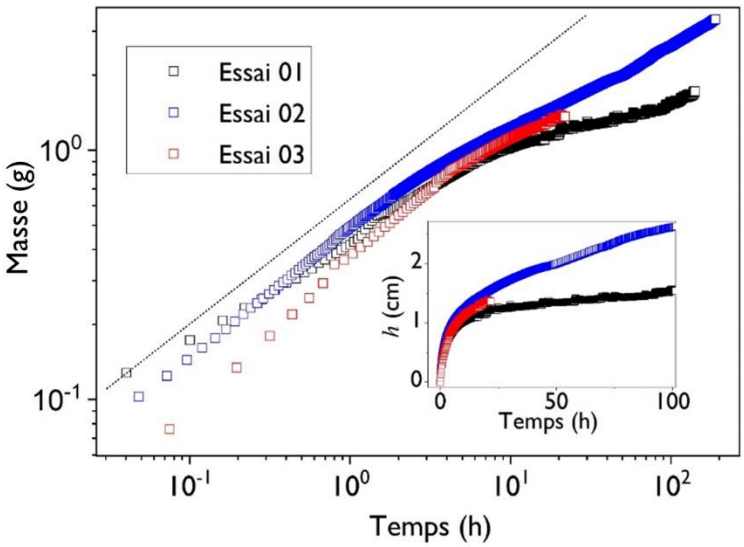


Figure 69 : Evolution de la masse d'eau imbibée dans un mortier pour différents tests (cf. Tableau 11). En insert : même données en échelle linéaire. La droite pointillée de pente ½ est un guide pour les yeux.

Les résultats en échelle linéaire semblent assez proches jusqu'au moment où les courbes peuvent diverger en termes de saturation atteinte (rappelons que la hauteur des échantillons est d'environ 4 cm). Les différences entre les résultats peuvent être appréciées plus complètement en échelle logarithmique. On constate que les allures des courbes de hauteur moyenne de pénétration en fonction du temps sont assez proches jusqu'à un peu moins de 1 cm (voir Figure 69). Les courbes suivent alors toutes une pente ½, comme pour un mécanisme de diffusion ou d'imbibition de type Washburn. On constate toute de même une faible reproductibilité des résultats, car les courbes ne se superposent pas parfaitement aux temps courts. Ce phénomène s'accentue aux temps longs, la saturation atteinte pouvant être très différente. La seconde partie des courbes, pour des hauteurs supérieures à environ 1 cm, ne suit pas la droite de pente ½ en échelle logarithmique : sa pente diminue, comme si un second régime de pénétration se mettait en place.

Compte tenu du fait que nous réalisons les expériences dans des conditions identiques en ayant préparé les échantillons de la même manière, la mauvaise reproductibilité des résultats est probablement un résultat lié aux spécificités de la structure poreuse du mortier. Les mortiers présentent une structure poreuse multi-échelle très hétérogène composée de fissures, et différentes tailles de pores. Pour que l'imbibition soit aussi dépendante de la structure exacte de la porosité du mortier il faudrait donc que cette imbibition se développe sous la forme d'une pénétration dans des chemins particuliers à travers l'échantillon, ce qui la rendrait ainsi très sensible à l'existence d'un chemin ou non. Cette situation est à l'opposé de l'imbibition dans un milieu poreux avec une porosité bien connectée comme dans un empilement de billes. Dans ce dernier cas un équilibre capillaire s'établit à chaque instant d'un bout à l'autre de la phase liquide qui, de ce fait, avance sous forme d'un front saturant. Pour un tel système l'imbibition est reproductible et stable.

Ces effets de l'hétérogénéité interne du mortier, ou bien l'imbibition dans des chemins spécifiques, sont des phénomènes qui doivent logiquement intervenir dès l'entrée dans le matériau, autrement dit au niveau de la surface de pénétration du liquide. Dans ces conditions on s'attend à ce que cette imbibition soit très sensible à l'état de surface du matériau. Nous avons donc réalisé des tests d'imbibition avec des échantillons dont la surface de contact avait été préparée différemment.

Tableau 12 : Conditions opératoires des essais d'imbibition macroscopiques.

	Durée de l'essai d'imbibition (h)	Hauteur de l'échantillon (cm)	Section de l'échantillon (cm)	Saturation finale (%)	Méthode de traitement
Essai 04	140	3,7	1,1	79	Découpe scie à fil
Essai 05	140	3,7	1,2	79	Découpe scie à fil
Essai 06	170	3,7	1,2	82	Découpe scie à fil
Essai 07	160	3,8	1,2	88	Découpe franche
Essai 08	145	3,7	1,3	74	Découpe scie à fil puis ponçage

Les résultats obtenus lors de ces différents essais d'imbibition sont présentés dans la Figure 70.

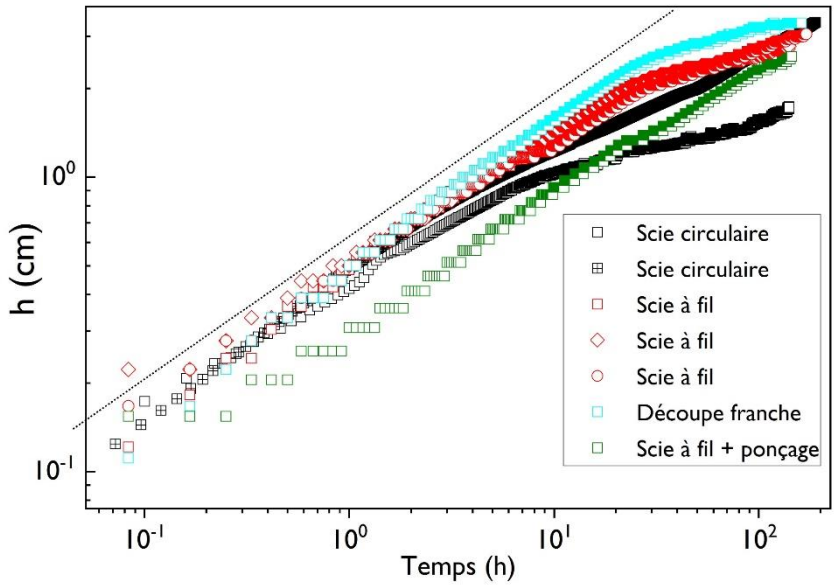


Figure 70 : Evolution de la masse d'eau imbibée dans un mortier pour différents traitements de surface.

Il semble que les cinétiques d'imbibition sur les différents échantillons présentent une disparité en fonction de la méthode de traitement de la surface en contact avec le liquide. Ainsi, elle est plus rapide pour l'échantillon ayant subi une découpe franche (par fracture du matériau), elle est moins rapide sur l'échantillon ayant subi un ponçage au niveau de la surface de contact avec l'eau, et présente des cinétiques intermédiaires sur les échantillons ayant subi une découpe avec une scie à fil au niveau de la surface de contact. Nous pouvons aussi constater que les courbes des essais réalisés après une découpe à la scie à fil se superposent parfaitement, indiquant ainsi une bonne reproductibilité. L'état de surface

de contact a donc un impact sur la dynamique d'imbibition. Il est probable que, selon le traitement réalisé sur la surface, on bouche plus ou moins certains pores ou types de pores par des résidus de sciage, ce qui contrôlerait la capacité de pénétration de l'eau, et finalement aussi sa progression dans le matériau : les chemins fermés n'autorisant ensuite plus l'accès à une partie non négligeable de la structure poreuse mal connectée, sauf en passant par d'autres chemins beaucoup plus tortueux.

Si l'on prend pour acquis que l'état de surface joue un rôle essentiel, les tests réalisés après découpe à la scie à fil, ou encore mieux sans traitement, par simple fracture, semblent ceux qui dépendent le moins de ce traitement, car ils donnent lieu à la dynamique d'imbibition la plus rapide. Dans ce cadre il semble logique de considérer que la courbe d'imbibition réelle du matériau, qui consiste en une pénétration de l'eau dans le matériau homogène, et sans artefact lié à la surface, est la courbe en bleu clair sur la Figure 70, autrement dit sans traitement. On peut noter que cette courbe a la même allure que celles obtenues avec une découpe à la scie à fil : une augmentation de h en racine du temps jusqu'à environ 2 cm, puis un fort ralentissement (la pente est alors d'environ 1/6).

Pour étudier plus finement le comportement de l'eau dans le mortier, nous réalisons maintenant des mesures par IRM qui vont nous permettre de visualiser la progression de l'eau à l'intérieur du matériau.

2.2. Observation d'une imbibition d'un mortier par IRM

Afin de visualiser le mouvement de l'eau de l'eau dans le mortier lors du processus d'imbibition, un suivi par IRM a été réalisé sur trois échantillons de mortiers initialement secs. Le protocole expérimental suivi pour mener cette expérience est détaillé dans le chapitre 2 partie 4.2.1. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 13 : Conditions opératoires des expériences d'imbibition de mortiers initialement secs par de l'eau pure.

	Masse de l'échantillon de mortier sec (g)	Masse de l'échantillon de mortier après imbibition (g)	Durée de l'essai d'imbibition (h)	Hauteur de l'échantillon (cm)	Diamètre de l'échantillon (cm)
IRM_IMB_01	151,59	161,15	140	3,7	5,0
IRM_IMB_02	74,10	77,27	23	1,8	5,0
IRM_IMB_03	78,03	81,68	116	1,9	5,0

La Figure 71 montre l'évolution des profils 1D obtenus dans le mortier pour la première expérience. Les résultats détaillés des deux autres expériences sont présentés en annexe (Annexe A et Annexe B)

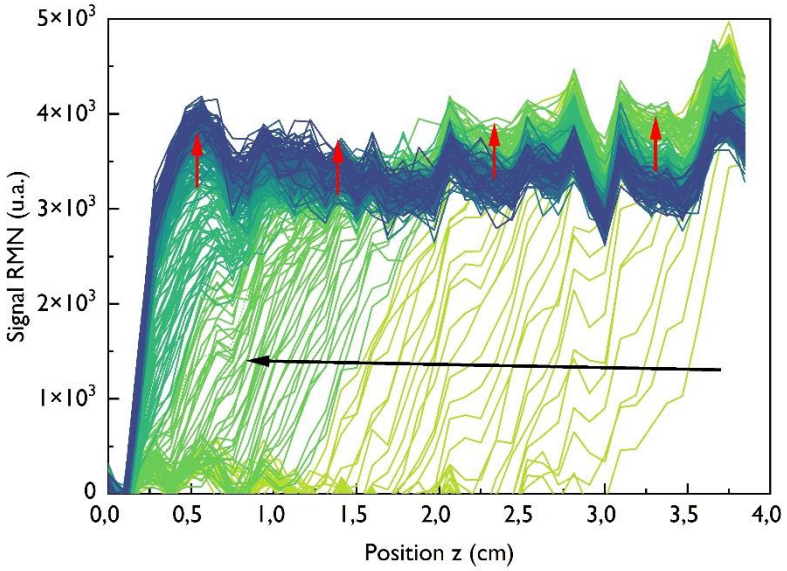


Figure 71 : Zoom sur les profils 1D de la partie mortier mesurés par IRM lors de l'imbibition du mortier à partir de l'eau pure (expérience IRM_IMB_01 dans Tableau 13). L'intervalle de temps entre deux profils est dt = 14 minutes. Les flèches noires et rouges sont des indicateurs visuels pour montrer l'évolution des profils 1D. Les paramètres de la séquence SPI sont résumés dans le Tableau 16.

Les caractéristiques de pénétration de l'eau sont analogues pour les trois expériences. Un front très incliné, qui s'étend sur plus d'un centimètre de longueur d'échantillon, progresse vers l'autre extrémité de l'échantillon (voir flèche noire Figure 71). L'expérience 1 permet de voir que lorsque ce front a atteint le bas de l'échantillon, la saturation homogène dans l'échantillon augmente encore lentement (flèches rouges). Dans la Figure 72, on montre l'analogie des formes des profils avançant dans des échantillons d'épaisseurs différentes.

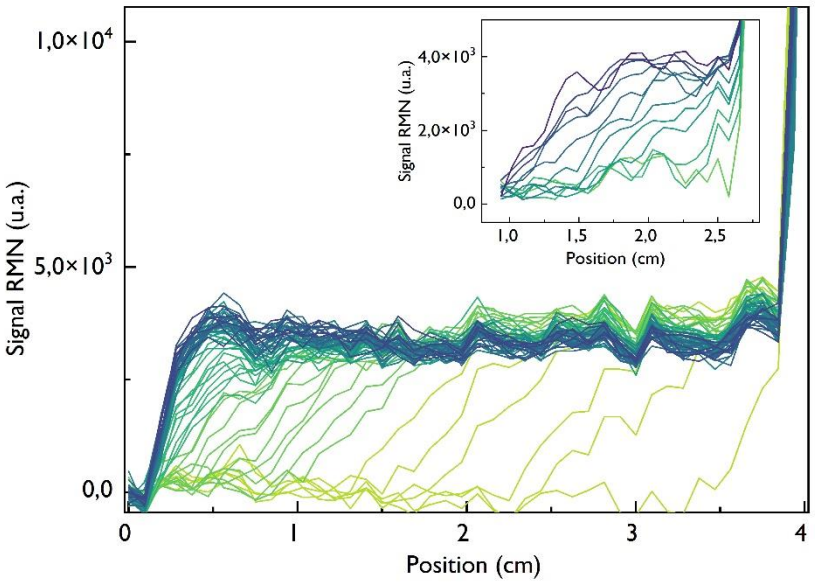


Figure 72 : Profils toutes les 2,3 heures pour les expériences, IRM_IMB_01 dans Tableau 13 (graphe principal) et IRM_IMB_02 (en insert) dans le Tableau 13.

On note cependant, et ceci est visible par comparaison des profils de la Figure 72 obtenus à des temps successifs identiques, que le timing de progression est très différent d'un test à l'autre. On retrouve ici la variabilité observée lors des tests macroscopiques.

Il est important de mentionner que le signal RMN observé ici est partiel, autrement dit une partie seulement de l'eau, celle dont le temps de relaxation est suffisamment élevé, est détectée par ces mesures. Cependant, les observations qualitatives ci-dessus et les conclusions restent valables : si un front de saturation (donc vertical) progressait dans l'échantillon, le signal enregistré aurait bien la forme rectangulaire attendu, même si seule une fraction d'eau était détectée, puisque cette fraction serait saturée aussi dans la zone envahie par l'eau. A l'inverse, le front très incliné observé ici reflète bien le fait que l'eau ne pénètre pas sous forme d'un front saturant, mais de façon plus complexe.

Finalement ces observations confirment les conclusions auxquelles nous avons abouti à la suite des tests d'imbibition macroscopique : l'absence de front saturant montre bien qu'il n'y a pas, ou pratiquement pas, d'équilibre capillaire du réseau liquide. L'imbibition se déroule donc par la progression de l'eau dans des chemins spécifiques qu'elle rencontre au hasard de son avancée dans la structure.

On notera au passage la cohérence de l'expérience IRM_IMB_01 avec les résultats d'imbibition macroscopique sur des échantillons de dimensions proches. En effet, on peut calculer précisément la quantité d'eau ayant pénétrée l'échantillon au cours du temps en suivant la position du front d'eau supérieur (dans la zone d'eau pure au-dessus de l'échantillon) (cf. insert Figure 73). On en déduit le volume d'eau disparu par pénétration dans le mortier et donc la hauteur théorique d'eau dans le mortier (on a pu également vérifier la cohérence de ces calculs par comparaison de la masse d'eau déduite (9,6 g) avec une pesée (9,55 g) à l'issu du de l'expérience IRM_IMB_01. Les résultats

correspondants sont analogues à ceux obtenus précédemment (cf. Figure 70). Pour les deux autres tests, le timing est très différent (résultats non montrés), ce qui suggère que des effets de surface (de l'échantillon) ont fortement impactés l'imbibition.

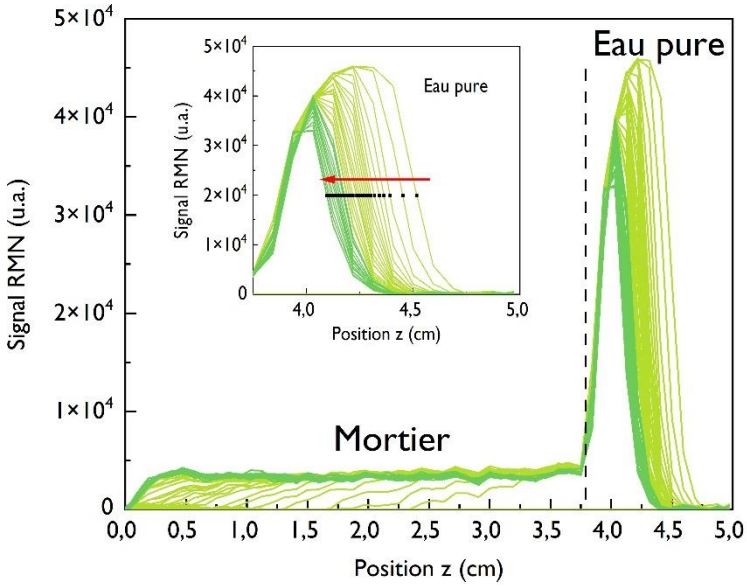


Figure 73 : Profils toutes les 2,5 heures pour les expériences IRM 1 (graphe principal) et zoom sur la partie eau pure (en insert). Les points noirs sur les profils de la partie eau pure représente l'évolution du niveau d'eau qui évolue dans le sens de la flèche rouge.

2.3. Discussion et conclusion

Grace aux différents essais macroscopiques, nous avons constaté une mauvaise reproductibilité des expériences qui est probablement liée à l'état de surface, et non directement à la variabilité de la structure interne des échantillons. Ensuite, les essais IRM, ont permis d'identifier deux régimes d'imbibition : un premier régime d'imbibition « rapide » en racine du temps, puis un régime d'imbibition fortement ralentie. Aucun front saturant pénétrant l'échantillon n'a été observé. La pénétration de l'eau se fait probablement plutôt sous la forme de l'avancée dans des chemins particuliers, qui permettent d'accéder à des zones plus ou moins profondes dans l'échantillon, alors que d'autres chemins plus proches de l'entrée ne sont pas encore atteints. Ceci donne lieu à un front pénétrant très « incliné », sur plus de 1,5 cm.

Nous avons tenté de voir si le premier régime de pénétration résulte d'un mécanisme du type Washburn. Pour cela on peut supposer en première approximation que les chemins de pénétration sont des canaux cylindriques de rayon R et que l'eau mouille parfaitement le solide (angle de contact nul). Dans ces conditions, on s'attend à une évolution de la hauteur h en fonction du temps telle que décrite par le modèle de Lucas-Washburn (partie 5.3.1 dans le chapitre 02). Ainsi, à partir de la valeur de la pente mesurée sur l'échantillon ayant subi une découpe franche sur la surface de contact (cf. Figure 70), et par application numérique de formule 1.27, on obtient une valeur de rayon de pore de

l'ordre de $2{,}3.10^{-10}$ m. Cette valeur n'est évidemment pas réaliste, la taille de canaux ne peut pas être inférieure à la taille des molécules d'eau (0,34 nm). On constate donc que, comme on pouvait l'anticiper au vu des différents résultats d'analyse ci-dessus, les hypothèses du modèle de Washburn ne sont pas valides pour la pénétration de l'eau dans le mortier : l'eau ne pénètre pas par des effets capillaires sous la forme d'un front saturant. L'hypothèse essentielle qui n'est pas respectée ici est probablement celle du front saturant, du fait de la mauvaise connectivité du réseau poreux. En revanche, il est difficile d'imaginer d'autres effets moteurs de l'imbibition que des effets apparentés aux effets capillaires. Ainsi, on peut suggérer que la mauvaise connectivité ne permet la pénétration par effet capillaire que dans une fraction réduite de la porosité. De plus, la tortuosité des chemins de pénétration pourrait être importante. Ceci conduirait finalement à avoir une perméabilité qui ne serait pas $\varepsilon R^2/8$ comme pour des canaux, mais $\varepsilon R^2/8\tau$, ce qui pourrait permettre d'expliquer la dynamique lente observée. Dans un second temps, lorsque les chemins envahis couvrent l'ensemble du volume tandis qu'il reste des zones (entre ces chemins) non envahies, ces derniers ne seraient envahis que par diffusion lente, ce qui expliquerait le second régime d'imbibition.

A ce stade, il est difficile de quantifier plus ces différentes représentations des phénomènes, mais l'ensemble du schéma semble cohérent avec toutes nos observations ou déductions ci-dessus.

3. Imbibition d'un échantillon de mortier par une compresse de kaolin

Dans cette partie, l'expérience d'imbibition d'un échantillon de mortier initialement séché par une compresse de kaolin sera présentée. Le protocole expérimental suivi pour réaliser cette expérience est détaillé dans la partie 4.2.3 dans le chapitre 2.

Les conditions opératoires adoptées pour cette expérience sont reportées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Conditions opératoires de l'expérience d'imbibition d'un échantillon de mortier initialement sec par une compresse saturée en eau

Masse de l'échantillon de mortier sec (g)	Diamètre de l'échantillon (cm)	Hauteur de l'échantillon (cm)	Durée de l'essai (h)	Concentration massique en kaolin (%)	Hauteur de la compresse (cm)
81	5	2	46	50	2

Grace à la séquence SPI, il est possible de voir l'évolution de la distribution de l'eau dans le système « mortier/compresse » lors du processus d'imbibition. Les résultats se présentent sous forme de profils 1D (Figure 74) qui représentent l'intensité du signal RMN en fonction de la hauteur (position z) de l'échantillon tout au long du processus d'imbibition.

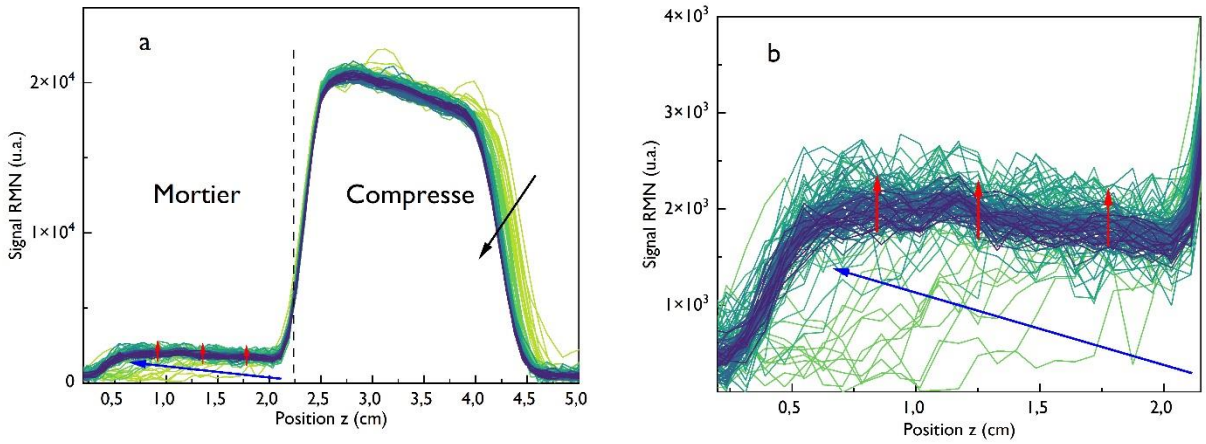


Figure 74 : a. Profils 1D mesurés lors de l'imbibition d'un échantillon de mortier à partir d'une compresse de kaolin (50 % massique). Les flèches sont des indicateurs visuels afin de distinguer l'évolution des profils au cours du temps. L'intervalle de temps entre deux profils est dt = 14 min et la ligne noire discontinue marque l'interface entre la compresse et le mortier. B. Zoom sur la partie mortier. Les paramètres de la séquence SPI sont résumés dans Tableau 17

D'après la Figure 74, on constate que pendant le processus d'imbibition d'un échantillon de mortier, l'intensité du signal ainsi que la hauteur de la compresse diminuent progressivement tandis que le signal RMN augmente dans la partie mortier, indiquant ainsi qu'un transfert d'eau s'effectue de la compresse vers l'échantillon de mortier. Pour mieux visualiser le comportement de l'eau dans la partie mortier, un zoom a été réalisé (voir Figure 74.b). Ainsi, nous pouvant distinguer deux phases lors de ce processus d'imbibition.

La première phase commence dès la mise en contact de la compresse avec l'échantillon de mortier, ce régime est caractérisé par une contraction de la compresse. Pendant ce régime, l'eau pénètre dans l'échantillon sous forme d'un gradient de concentration d'eau (flèche bleue dans la Figure 74.b) jusqu'à atteindre le fond de l'échantillon.

Le second régime commence lorsque la compresse atteint sa contraction maximale. A partir de ce moment, l'épaisseur de la compresse reste fixe et elle commence à se désaturer (diminution du signal RMN) tandis que la saturation dans l'échantillon de mortier devient de plus en plus homogène (flèche rouge dans la Figure 74.b).

Enfin, après l'expérience d'imbibition, l'échantillon a été pesé pour déterminer la saturation finale de ce dernier. On a constaté que l'échantillon n'est que partiellement saturé en eau ($\Phi \approx 83$ %) et que cette saturation est du même ordre de grandeur que la saturation obtenue lors de l'imbibition d'un échantillon de mortier par de l'eau pure (environ 80 %). Cela indique que la compresse à base de kaolin et sursaturée en eau ne semble pas avoir d'impact significatif sur l'état final du processus d'imbibition.

Finalement, on observe que les caractéristiques qualitatives d'imbibition du mortier sont les mêmes que celles observées avec de l'eau pure, soit un front incliné progressant dans l'échantillon. La dynamique d'imbibition est même nettement plus rapide que celle observée sur les tests imbibition puisqu'en quelques heures seulement l'eau a atteint le bas de l'échantillon (cf. Figure 74.b). Ceci est simplement dû à la variabilité des processus d'imbibition. Quoi qu'il en soit, on constate que le mortier est « facilement » capable d'extraire l'eau de la pâte de kaolin, probablement par des effets capillaires dans une fraction réduite de la porosité, telle que discuté précédemment.

4. Séchage du système « compresse/mortier »

Après avoir étudié l'imbibition d'un échantillon de mortier par une compresse saturée en eau, nous allons maintenant nous intéresser à la seconde phase du procédé, le séchage du système compresse/mortier. L'intérêt de cette étude est de comprendre les mécanismes physiques qui gouvernent les transferts d'eau lors du séchage de ce système.

Cette partie sera divisée en trois sections. Dans un premier temps, le séchage d'une compresse seule sera présenté afin de comprendre la dynamique de séchage de ce matériau déformable. Ensuite, le séchage d'un échantillon de mortier seul sera étudié. Enfin, le séchage du système compresse/mortier sera décrit.

4.1. Séchage d'une compresse à base de kaolin décrit par des suivis RMN/IRM

Pour décontaminer les matériaux cimentaires, nous avons choisi d'utiliser une compresse à base kaolin. Ce type de compresse est souvent utilisé en raison de leur bonne capacité d'absorption, leur maniabilité et leur bonne capacité d'adhésion. Les compresses à base de kaolin sont des matériaux déformables. On s'intéresse ici au séchage convectif d'une compresse à base de kaolin initialement saturée en eau. Le protocole expérimental suivi pour mener cette expérience est identique à celui utilisé pour l'étude du séchage d'un échantillon de mortier (détaillé dans la 4.2.2 du chapitre 2). La compresse a initialement une concentration massique de 50 % en kaolin et est déposée avec une épaisseur de 1 cm.

L'évolution de la distribution du temps de relaxation observé par RMN pendant le séchage de la compresse est présentée dans la Figure 75. On constate que la distribution initiale présente un seul pic (20 ms au début du séchage) correspondant à une seule population d'eau. Au cours du temps, ce pic évolue par une baisse d'amplitude et un shift (translation du pic). De plus, grâce au suivi de la largeur à mi-hauteur du pic obtenue par la méthode expliquée dans la Figure 75.b, on constate que cette largeur reste constante pendant environ 1,5 h (la courbe magenta dans l'insert de la Figure 75.a) prouvant ainsi que le pic évolue essentiellement en bloc vers les bas T_2. Ceci reflète une désaturation homogène du matériau. En effet, le fait que la largeur du pic reste à peu près constante alors que son amplitude diminue signifie que l'ensemble de l'eau dans les différentes parties de l'échantillon a un temps de relaxation qui diminue de la même manière, donc que la concentration du système, qui conduit à la diminution du temps de relaxation du fait de la réduction de la taille des pores, est homogène dans

l'échantillon. A l'inverse, si la concentration en eau diminuait plus rapidement dans certaines zones, le temps de relaxation diminuerait dans ces régions tout en restant plus élevé dans d'autres régions et on observerait alors un étalement du pic. Les évolutions de la distribution de temps de relaxation prouvent donc que le matériau se contracte de manière homogène pendant une grande partie du séchage.

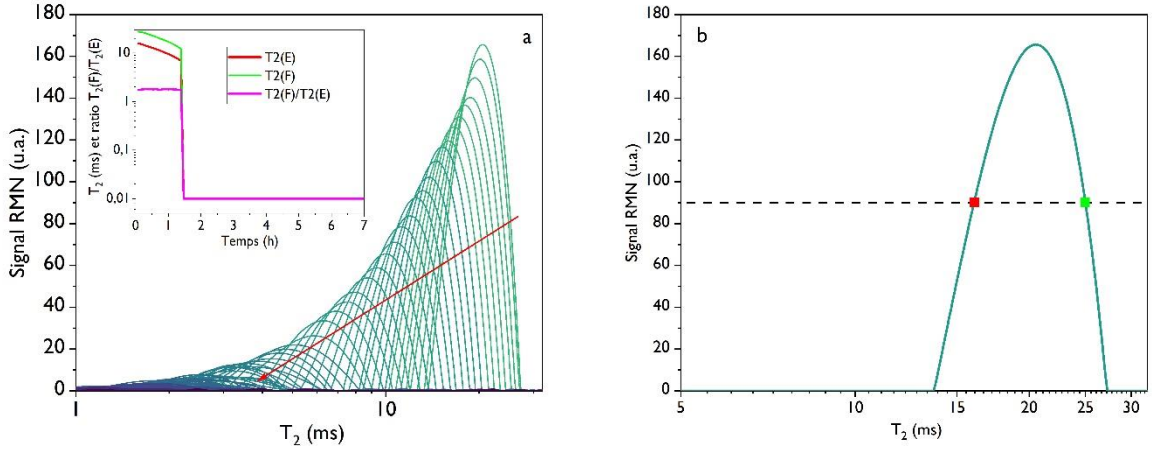


Figure 75 : a. Evolution des distributions des temps de relaxation T_2 obtenues lors du séchage d'une compresse de kaolin saturée en eau. La flèche rouge est un indicateur visuel pour montrer l'évolution des pics au cours du temps. En insert : évolution de la largeur à mi-hauteur obtenue par le ratio $T_2(F)/T_2(E)$ (en magenta). b. Exemple d'une mesure de la largeur à mi-hauteur : le point rouge $T_2(E)$, et le point vert $T_2(F)$ sont les points d'intersection de la droite (ligne discontinue) passant à mi-hauteur du profil. Les paramètres de la séquence CPMG sont résumés dans le Tableau 18.

Afin de mieux comprendre le comportement de la compresse pendant le séchage, nous avons tracé l'évolution de la masse d'eau dans la compresse (Figure 76) en intégrant l'aire sous chaque pic et en utilisant la courbe de calibration du signal obtenue précédemment (4.2.3.1 dans le chapitre 02). On peut également calculer l'évolution de la vitesse de séchage à partir de la courbe de masse en fonction du temps (insert Figure 76). On constate que, durant une première phase la vitesse de séchage reste constante (environ 0,5 $g.h^{-1}$). Cette première phase est relativement longue puisqu'environ 80 % de l'eau initialement présente dans la compresse est évaporée durant cette phase. On observe ensuite une diminution significative de la vitesse de séchage (à partir de t = 2 h). Durant le premier régime, la vitesse de séchage est donc fixée par les conditions extérieures (voir 5.4.1 dans le chapitre 01) et, du fait des forces capillaires, la compresse se contracte de façon homogène, permettant à l'eau de remonter et de s'évaporer à la surface supérieure de la compresse. Le second régime survient probablement une fois que la compresse a atteint sa contraction maximale du fait de la géométrie de sa microstructure (entassement des particules d'argile). En référence aux observations habituelles dans le cas d'empilements granulaires (cf. Chapitre 1), on peut suggérer que, dans ce second régime un front sec se développe près de la surface libre de l'échantillon et le séchage s'effectue maintenant sous la

forme d'une diffusion de la vapeur d'eau à travers ce front sec, conduisant à une diminution de la vitesse de séchage.

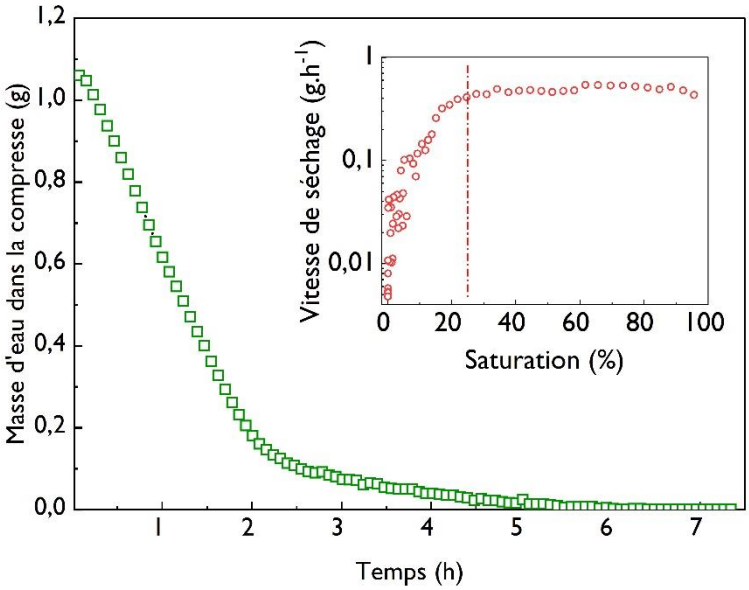


Figure 76 : Evolution de la masse d'eau dans la compresse pendant le séchage.

Nous pouvons également suivre l'évolution du temps de relaxation (position du pic dans la Figure 75.a) au cours du temps. Les résultats sont présentés dans la Figure 77. On constate que l'évolution des T_2 est tout à fait similaire à celle de la masse d'eau contenue dans l'échantillon (cf. Figure 76), avec une première phase durant laquelle il diminue linéairement, puis une seconde phase durant laquelle il diminue beaucoup plus lentement, la transition entre les deux régimes se produisant au même moment pour les deux caractéristiques.

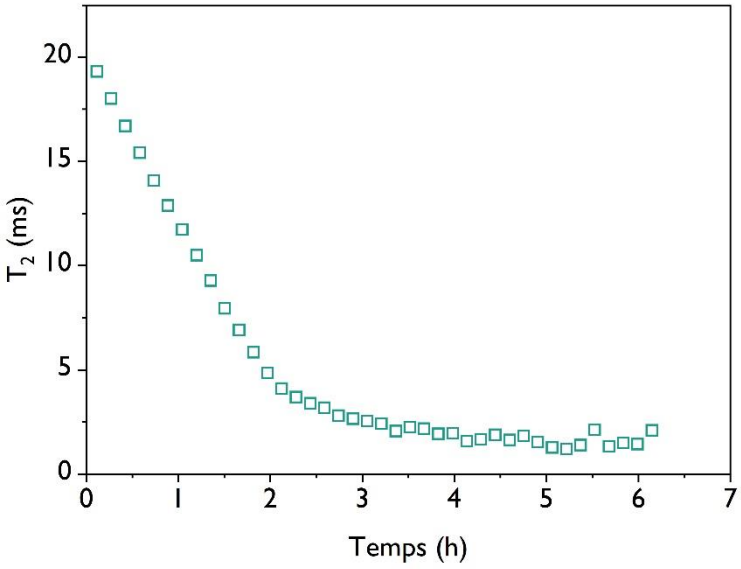


Figure 77 : Evolution des T2 en fonction du temps lors du séchage de la compresse à base de kaolin.

Compte tenu des résultats ci-dessus, on s'attend à ce que le temps de relaxation varie linéairement en fonction de la masse d'eau pendant une bonne partie du séchage. Pour le vérifier, on trace l'évolution du temps de relaxation en fonction de la masse d'eau (Figure 78). Selon la théorie de l'échange rapide (voir partie 3.1.1 du chapitre 02), on s'attend en effet à ce que le temps de relaxation soit proportionnel au rapport du volume de liquide dans le pore (eau « bulk ») et de la surface solide mouillée (eau de surface, dont le temps de relaxation est très court). On observe une très longue phase de variation linéaire (voir Figure 78). Dans un premier temps on a, a priori, une contraction homogène du matériau conduisant à une réduction de la taille des pores. Mais la surface mouillée reste constante, ce qui explique donc cette variation linéaire. Dans un second temps le matériau se désature tout en conservant son volume apparent ; on en déduit que dans cette phase la surface mouillée reste aussi constante.

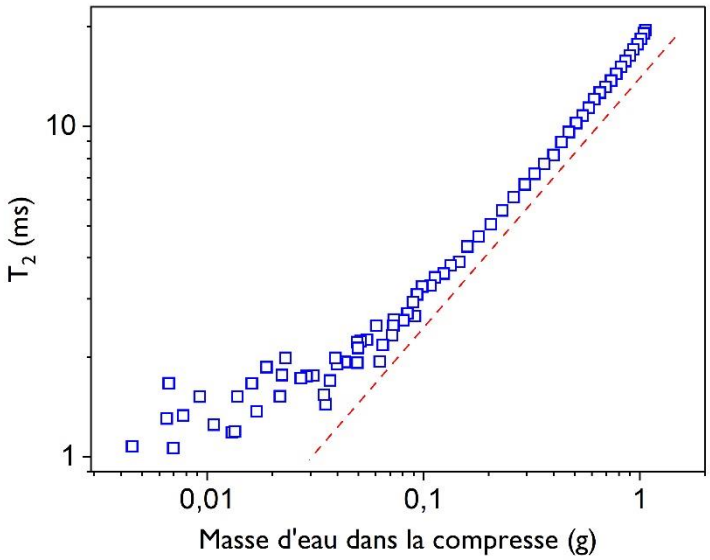


Figure 78 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la masse d'eau dans la compresse tracée en échelle logarithmique.

Pour compléter les efforts de compréhension, un suivi par IRM a été réalisé, afin de visualiser la distribution spatiale de l'eau au cours du séchage.

Pour mener cette expérience le mode opératoire détaillé dans la partie 4.2.1 du chapitre 02 a été suivi à la seule différence que, dans le récipient, une compresse fraichement préparée a été coulée puis insérée dans le spectromètre IRM. La compresse utilisée a une concentration massique de 50 % en kaolin, une épaisseur initiale de 2 cm et un diamètre de 5 cm.

Les profils 1D obtenus lors du séchage d'une compresse à base de kaolin sont présentés dans la Figure 79. A partir de ces profils, l'évolution de la masse d'eau dans la compresse pendant le séchage peut être obtenue. Pour ce faire, l'aire sous chaque profil est intégrée sur la hauteur de la compresse (Figure 79c).

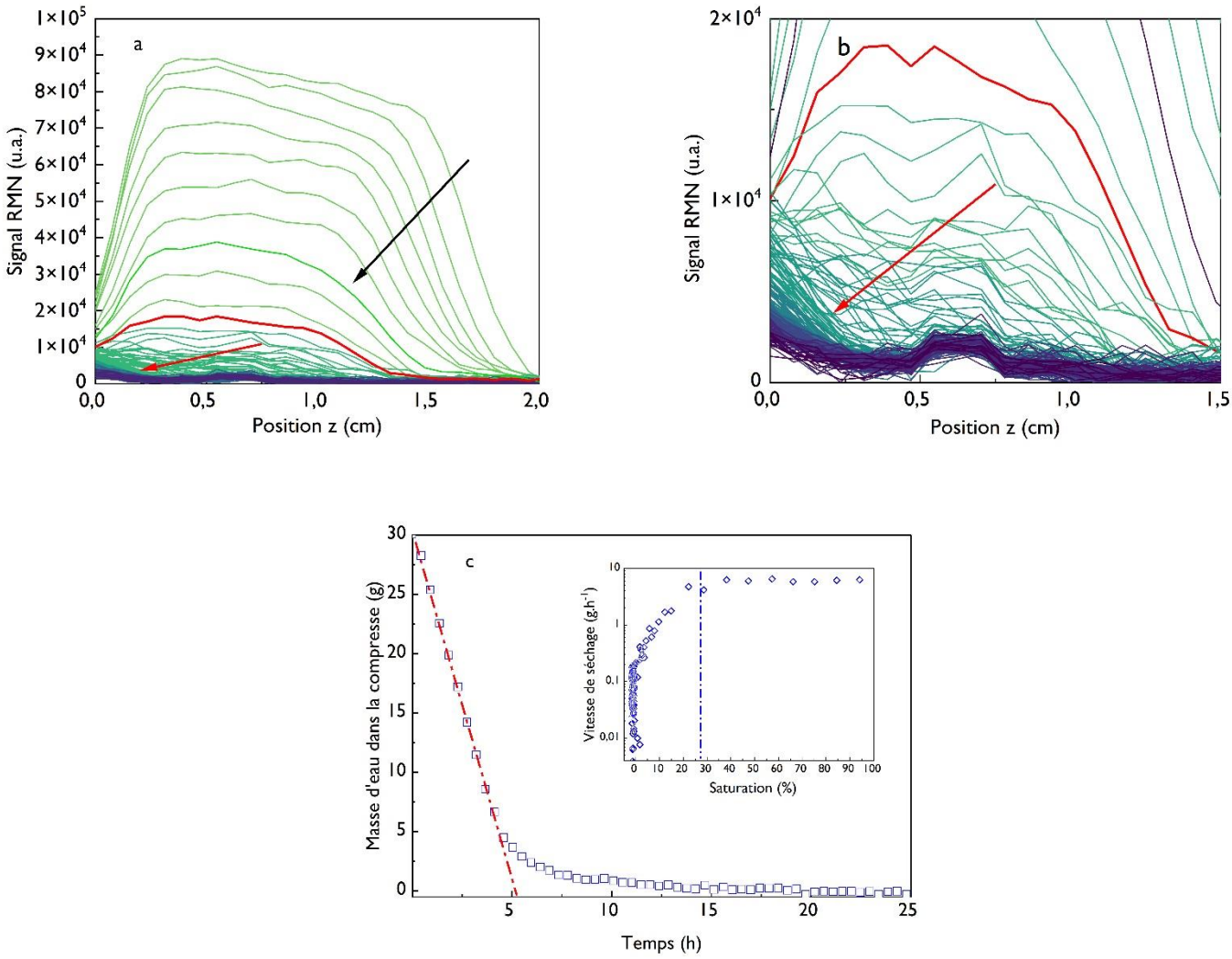


Figure 79 : a. Evolution des profils 1D lors du séchage d'une compresse à base de kaolin. Le profil rouge plus épais correspondant à la transition de régime (5 heures). b. Zoom sur le second régime. c. Evolution de la masse d'eau dans la compresse et évolution la vitesse de séchage en fonction de la saturation (en insert). L'intervalle entre deux profils est d'environ 27 minutes. Les flèches sont des indicateurs visuels afin de distinguer l'évolution des profils au cours du temps.

Les résultats obtenus confirment nos conclusions de l'analyse des résultats de RMN ci-dessus. Dans une première période (ici jusqu'à environ 5 heures, les conditions expérimentales (flux d'air) n'étant pas exactement les mêmes dans les deux expériences), le séchage se déroule à vitesse constante tandis que la compresse se contracte axialement (flèche noire dans Figure 79.a) : le pied du profil à droite (surface libre) se déplace progressivement vers la gauche. Cette contraction a été aussi observée durant les travaux menés par Ben Abdelouahab *et al.* [51] et prouvée de façon certaine en plaçant un repère visible par IRM pour identifier la position de la surface libre (et pour montrer l'absence de front sec). Durant cette phase la compresse reste parfaitement saturée.

Après cette première phase, la compresse semble avoir atteint sa contraction maximale et ne rétrécit plus pendant le reste de l'expérience : le pied des profils du côté haut de l'échantillon reste pratiquement attaché à une valeur constante (voir Figure 79.b). Contrairement à ce que nous supposions dans un premier temps pour expliquer les évolutions de la masse en fonction du temps (voir ci-dessus), il ne semble pas y avoir de front sec net. On observe plutôt un gradient de concentration se développant à l'approche de la surface libre. On a ainsi probablement affaire à un mécanisme de diffusion de l'eau le long de films liquides très minces mouillant la surface solide.

5. Séchage d'un échantillon de mortier seul

5.1. Essais macroscopiques

L'échantillon de mortier est d'abord saturé en eau puis séché selon le dispositif détaillé dans 4.1.2 dans le chapitre 02. On rappelle qu'avant chaque essai de séchage, l'échantillon est saturé préalablement dans un bain d'eau, la masse de l'échantillon est suivie jusqu'à ce qu'elle soit stable indiquant ainsi qu'il est parfaitement saturé. Nous mesurons ensuite la masse de liquide pendant l'expérience et on présente l'évolution de la masse d'eau évaporée en fonction du temps. Pour vérifier la reproductibilité des essais de séchage, nous avons réalisé différents séchages en faisant varier l'épaisseur des échantillons ainsi que la pression du flux d'air appliqué sur la surface supérieure de l'échantillon (voir Figure 80). Deux épaisseurs de mortier ont été testées (1 et 2 cm), le diamètre de chaque échantillon étant fixé à 5 cm.

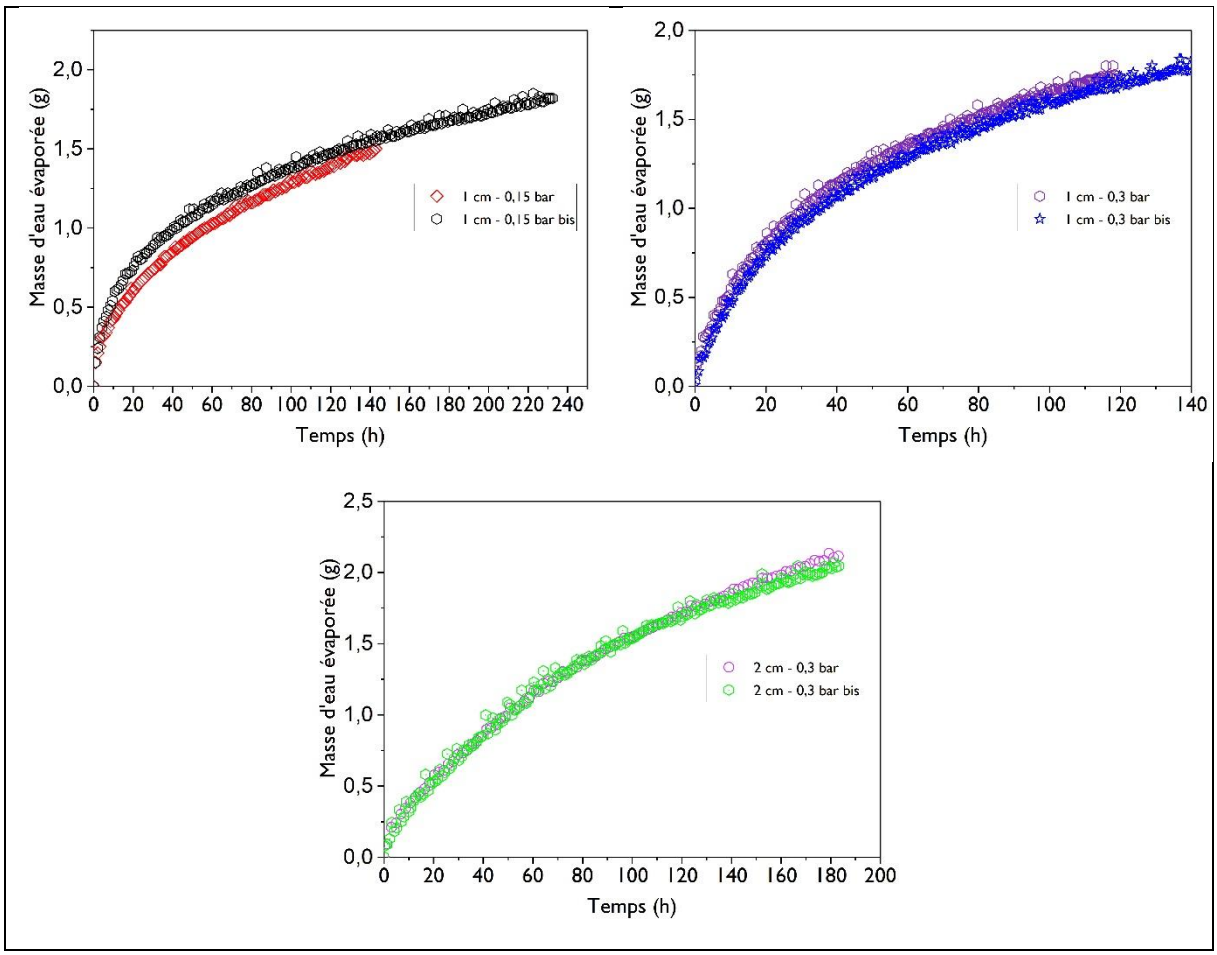


Figure 80 : Evolution de la masse d'eau évaporée lors du séchage de différents échantillons de mortier pour différentes conditions opératoires (vitesse du flux d'air et épaisseur).

D'après la Figure 80, on constate que les courbes de perte de masse en fonction du temps présente une bonne reproductibilité pour les mêmes conditions opératoires (vitesse du flux d'air et épaisseur). On remarque aussi qu'il existe un seul régime durant lequel la vitesse de séchage décroit continuellement dès les premiers instants du séchage. Ce comportement est original si on le compare au comportement observé lors du séchage de matériaux poreux plus simples (typiquement des empilements de billes comme présenté dans la partie 5.4.1 du chapitre 1). En effet, aucun premier régime avec une vitesse constante n'est observé ici, quelle que soit la vitesse du flux d'air ou l'épaisseur de l'échantillon. La vitesse de séchage décroit dès le début du séchage. Dans ces conditions il est clair que l'on ne peut pas envisager un mécanisme de transport analogue à celui observé dans les matériaux poreux simples, basé sur un rééquilibrage de la saturation en eau du fait d'effets capillaires d'un bout à l'autre de l'échantillon. De plus, le fait que la vitesse de séchage décroît continuellement montre que les conditions d'évaporation près de la surface libre évoluent sans cesse, ou bien même que, rapidement après le début de l'expérience, l'eau ne s'évapore plus à partir de la surface libre, si bien que le taux de séchage est contrôlé par la diffusion de l'eau depuis l'intérieur de l'échantillon vers la surface libre. Nous avons aussi vu dans la partie 1.1.2.2 qu'il a déjà été observé par certains auteurs que le taux de

séchage peut ne pas dépendre des conditions extérieures (température et vitesse du flux d'air [43] [48].

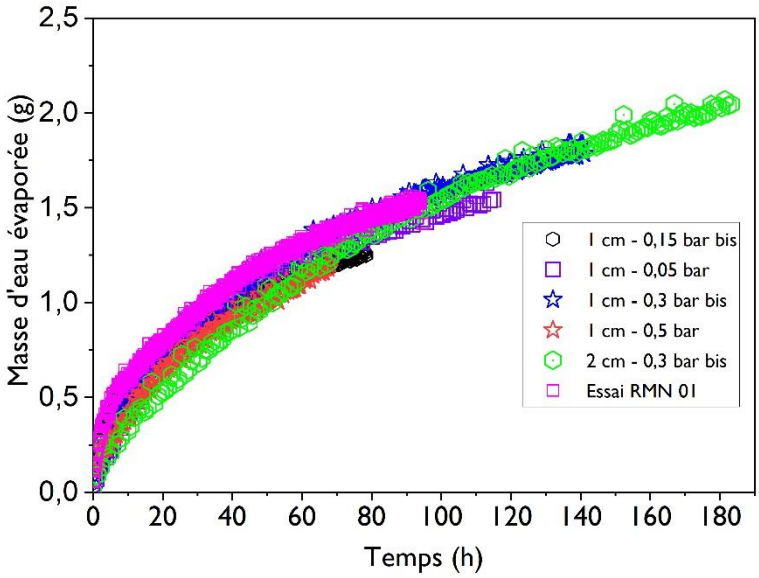


Figure 81 : Evolution de la masse d'eau évaporée lors du séchage d'un échantillon de mortier.

Si l'on regroupe maintenant l'ensemble des résultats dans le même graphe, on constate effectivement que les courbes de perte de masse en fonction du temps ne présentent pas de tendance claire, c'est-à-dire que les courbes fluctuent essentiellement autour d'une courbe moyenne et que la vitesse de séchage diminue continuellement et est essentiellement indépendante de la vitesse du flux d'air, quelle que soit la vitesse du flux d'air et l'épaisseur de l'échantillon (voir Figure 13).

Ces observations pourraient être caractéristiques du développement d'un gradient de concentration d'eau à l'approche de la surface libre. Pour préciser cela, des essais RMN/IRM ont été réalisés.

5.2. Suivi du séchage d'un mortier par RMN

Avant de présenter les résultats obtenus lors du séchage d'un échantillon de mortier, nous allons tout d'abord nous intéresser aux distributions obtenues sur deux échantillons de mortiers initialement saturés en eau afin de vérifier la reproductibilité de nos essais et identifier les différentes phases liquides dans un matériau cimentaire. Pour ce faire, nous avons saturé deux échantillons de mortier pour ensuite effectuer des mesures de distributions des temps de relaxation T_2 grâce à la séquence CPMG. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 82.

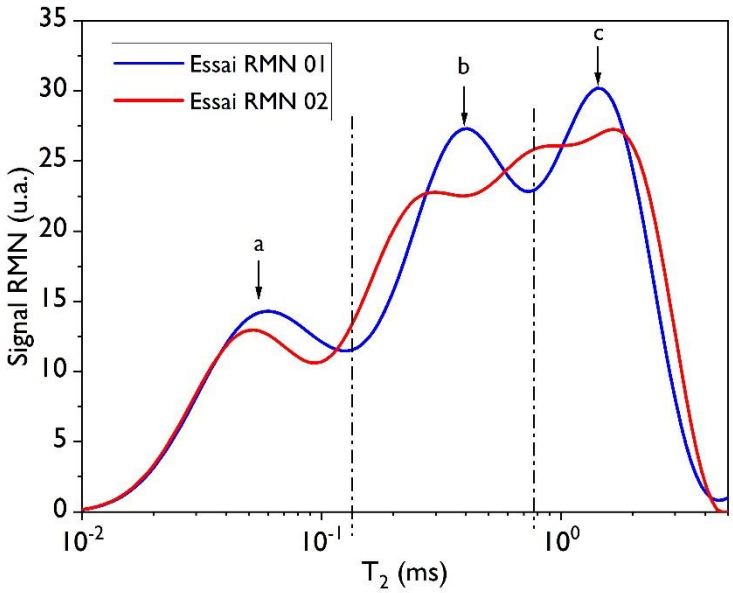


Figure 82 : Distribution des temps de relaxation T_2 de deux échantillons de mortier initialement saturés en eau. Les lignes noires discontinues indiquent la limite entre le pic correspondant à l'eau intra-CSH (à gauche) et les deux pics correspondants à l'eau inter-CSH et l'eau présente dans les pores fins.

Comme le montre la Figure 82, la distribution initiale obtenue avec l'essai RMN 01, présente trois pics situés respectivement autour de 0,07 ms, 0,4 ms, 1,4 ms. Ceci suggère l'existence de trois tailles de pores principales associées à ces temps de relaxation. Cependant, les valeurs exactes de ces valeurs, notamment entre les deux pics b et c dans la Figure 82, peuvent difficilement être déterminées car les pics « s'influencent » les uns les autres. L'épaulement entre les pics b et c est plus marqué sur la deuxième expérience RMN (distribution en rouge dans la Figure 82). Cependant, le pic a dans la Figure 82 apparait bien séparé par rapport aux deux autres pics (b et c) sur les deux essais. Le pic a correspond à une population d'eau habituellement identifiée dans les matériaux cimentaires comme l'eau intra-CSH : cette eau est fortement liée et fait partie de la structure des CSH avec un T_2 inférieur à 0,1 ms. Les deux autres pics (b et c) correspondent à l'eau présente dans les pores fins du matériau cimentaire [82] [83] [73].

Nous pouvons maintenant nous intéresser au comportement des différentes populations d'eau, identifiées précédemment, lors du séchage d'un échantillon de mortier. Le protocole expérimental suivi pour mener cette expérience est détaillé dans la partie 4.2.2 du chapitre 2. L'évolution de la distribution des temps de relaxation T_2 du mortier saturé en eau pendant le séchage est ainsi présentée Figure 83.

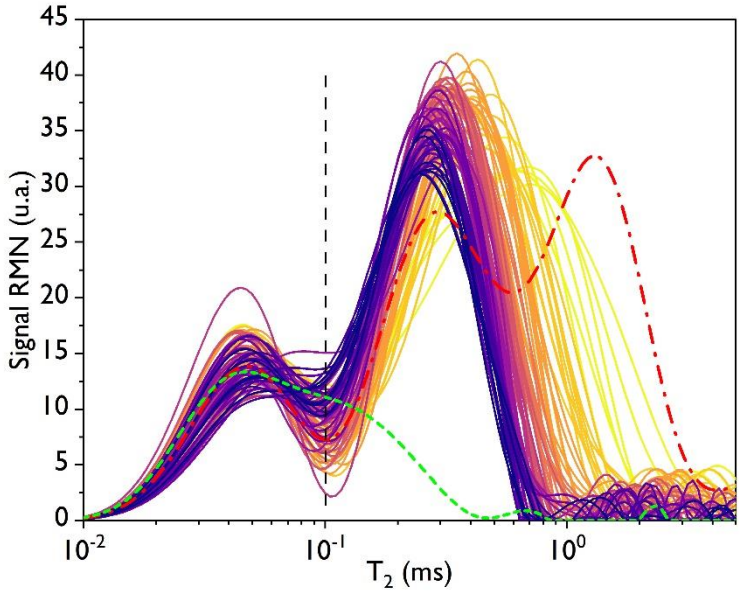


Figure 83 : Evolution de la distribution des temps de relaxation T_2 d'un mortier initialement saturé en eau pendant son séchage. L'intervalle de temps entre chaque distribution est de 52 minutes. La ligne noire discontinue indique la limite entre le pic correspondant à l'eau intra-CSH (à gauche) et les deux pics correspondants à l'eau inter-CSH et l'eau libre (à droite). Le profil en rouge discontinu correspond au profil initial. La courbe verte correspond à la distribution des temps de relaxation T_2 obtenue après avoir séché un mortier dans une étuve à 60°C pendant environ une semaine. Les paramètres de la séquence CPMG sont résumés dans le Tableau 19.

On peut maintenant s'intéresser à l'évolution au cours du temps des pics correspondant à chaque population. Ainsi on peut constater que, au cours du séchage, le pic associé au plus grand T_2 tend à disparaître, tandis que le pic associé au T_2 intermédiaire croît quelque peu. Ce dernier effet est probablement dû à l'interférence entre les deux pics résultant de leur proximité. Enfin, lorsqu'il semble n'y avoir plus de signal associé au plus grand T_2, l'amplitude du pic intermédiaire commence à diminuer et tend à disparaître progressivement tandis que le pic associé au plus petit T_2 reste presque inchangé. De façon remarquable, au cours du séchage, les distributions ne s'étalent pas : la plus grande valeur T_2 de la distribution, c'est-à-dire le pied de la distribution, se déplace vers un T_2 plus bas, approximativement avec la position du plus grand pic (voir Figure 83). En d'autres termes, l'eau présentant le plus grand T_2 disparaît dans son ensemble dans l'échantillon. Ceci suggère finalement un effet analogue à celui observé pour le kaolin : une désaturation homogène. Cependant, ici on sait que le matériau ne se contracte pas. Ainsi, à chaque étape, dans tout l'échantillon, les plus gros pores se désaturent d'abord. Puis, à l'étape suivante, les pores légèrement plus petits se désaturent de manière homogène, et ainsi de suite jusqu'à la fin du séchage. Notons que dans les derniers temps du processus, un léger étalement semble néanmoins se développer : la pente de la distribution sur la droite diminue

légèrement dans le temps, ce qui pourrait indiquer le développement d'une légère hétérogénéité dans la désaturation de l'échantillon.

Intéressons-nous maintenant à la distribution mesurée après que l'échantillon ait été laissé sécher en étuve (distribution tracée en vert discontinue Figure 83), cela nous permettra d'identifier l'eau évaporable de l'eau liée. Comme le montre la Figure 83, la distribution résultante après séchage en étuve s'étend sur une centaine de microsecondes, et présente une forme qui pourrait être le résultat d'un pic autour de 0,07 ms et d'un léger pic autour de 0,15 ms. Le pic avec un petit T_2 (T_2 = 0.07 ms) correspond à l'eau fortement liée qui fait partie de la structure des CSH. Cette eau est liée à la structure par des liaisons hydrogènes qui réduisent sa mobilité et seules des températures de séchage élevées (vers 150 °C) permettraient son évaporation. Le second pic quant à lui (T_2 = 0,15 ms) pourrait être dû à une certaine quantité d'eau résiduelle faiblement liée dans les pores du gel CSH en raison d'un séchage incomplet à l'étuve. Puisque cet état est néanmoins notre état de référence pour l'estimation de la saturation en eau, nous pouvons considérer en première approximation que la quantité d'eau pour laquelle T_2 est supérieure à 0,2 ms correspond à l'eau libre disponible, c'est-à-dire l'eau qui peut être extraite pendant notre essai de séchage. Comme cela correspond également à la masse d'eau qui a pénétré dans l'échantillon séché à l'étuve pendant l'étape d'imbibition, nous pouvons établir une correspondance entre l'intégrale du signal RMN sous la distribution initiale et cette masse d'eau. Ainsi, par intégration du signal RMN des distributions successives obtenues pendant le séchage et en utilisant la courbe de calibration obtenue dans la partie 4.2.3.1 du chapitre 2, nous pouvons alors déduire la perte de masse d'eau évaporée en fonction du temps pendant le séchage. L'évolution de la masse d'eau évaporée obtenue a ainsi été tracée sur la Figure 81 et semble être similaire aux courbes de perte de masse obtenues lors des essais macroscopiques.

Nous avons ensuite vérifié la reproductibilité de nos essais RMN. Pour ce faire, une expérience de séchage supplémentaire a été réalisée sur un échantillon de mortier initialement saturé. Les résultats sont présentés dans la Figure 84.

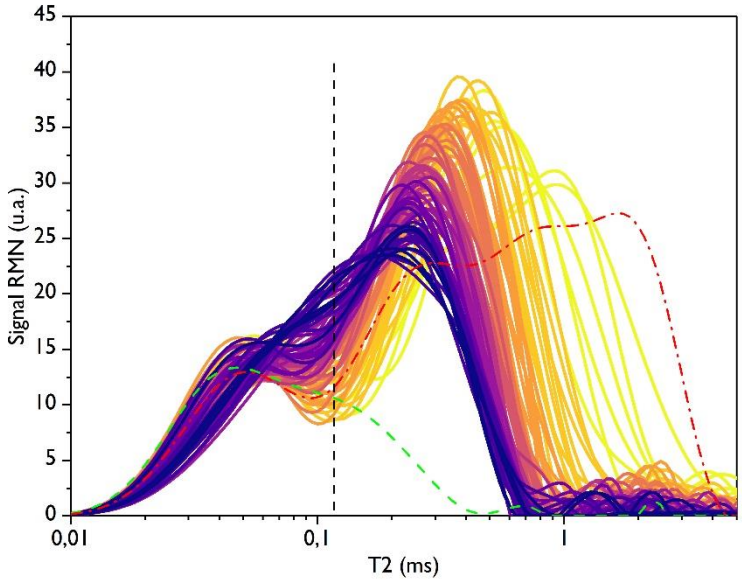


Figure 84 : Evolution de la distribution des temps de relaxation T_2 d'un mortier initialement saturé en eau pendant son séchage (essai de reproductibilité). L'intervalle de temps entre chaque distribution est de 86 minutes. La ligne noire discontinue indique la limite entre le pic correspondant à l'eau intra-CSH (à gauche) et les deux pics correspondants à l'eau inter-CSH et l'eau libre (à droite). Le profil en rouge discontinu correspond au profil initial. La courbe verte correspond à la distribution des temps de relaxation T_2 obtenue après avoir séché l'échantillon dans une étuve à 60°C pendant environ une semaine.

Ainsi, comme on peut le voir dans la Figure 84, les distributions de temps de relaxation obtenues sur les deux échantillons sont qualitativement similaires, conduisant à la même interprétation que ci-dessus, bien que certaines différences dans la forme exacte des différentes parties de la distribution puissent être observées. En particulier, l'eau présentant le plus grand T_2 disparaît dans son ensemble dans l'échantillon. Puis, c'est au tour des pores légèrement plus petits de se désaturer de manière homogène (à peu près en même temps dans l'échantillon).

Les informations obtenues lors de cette étude RMN sont originales par rapport à ce qu'on trouve dans la littérature. En effet, dans le cadre de notre étude et grâce à des approfondissements de traitements de données développées à Navier, il a été possible d'identifier 3 pics (Figure 83), chaque pic correspondant à une population de protons. Dans la littérature, seuls deux pics sont généralement identifiés [72].

Ces observations nous ont permis d'avoir une vue globale du séchage d'un mortier initialement saturé en eau. Pour mieux comprendre le comportement de l'eau au niveau local (distribution axiale selon l'axe z), il convient maintenant de réaliser des mesures IRM en utilisant la séquence SPI.

5.3. Suivi du séchage d'un mortier par IRM :

Pour mener cette expérience, un échantillon de mortier (diamètre = 5 cm, hauteur = 4 cm) a été saturé préalablement dans un bain d'eau. Une fois saturé, l'échantillon est ensuite déposé dans le spectromètre IRM et un flux d'air sec est appliqué sur la surface supérieure de l'échantillon. En se basant sur la distribution des temps de relaxation T_2 (présentée dans la partie 3.1.2.1 du chapitre 2), on constate que les atomes ^1H relaxent très rapidement dans le mortier, particulièrement dans les très fines porosités.

Les résultats obtenus avec la séquence SPI (profils 1D d'eau mesurés au cours du temps) sont présentés dans la Figure 85.

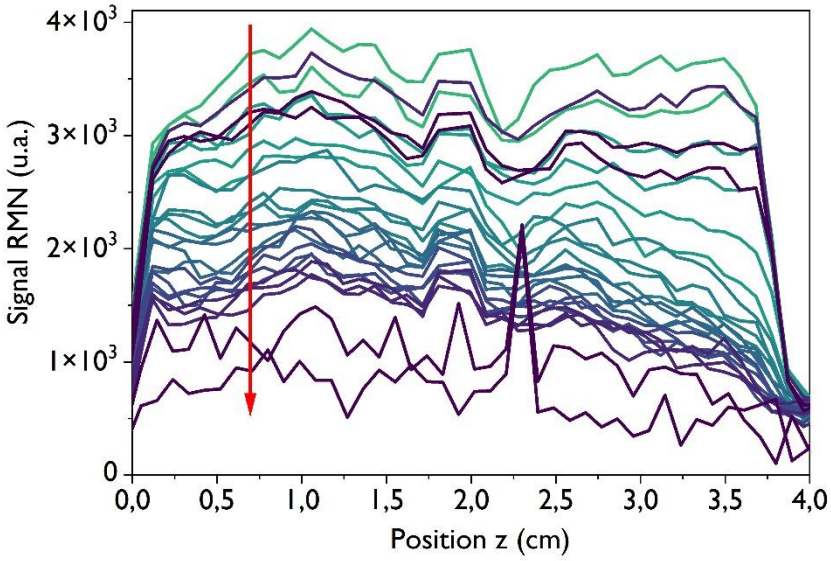


Figure 85 : Evolution des profils 1D mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage d'un échantillon de mortier initialement saturé en eau. L'intervalle entre deux profils est d'environ 5,5 heures. La flèche rouge est un indicateur visuel pour distinguer l'évolution des profils au cours du temps. Les paramètres de la séquence SPI sont résumés dans le Tableau 20.

Afin de supprimer l'impact des légères hétérogénéités initiales le long de l'axe de l'échantillon, nous avons normalisé les profils 1D en les divisant par le profil initial (voir Figure 86). Cette procédure permet d'apprécier plus facilement le développement éventuel de gradients de saturation au cours du temps.

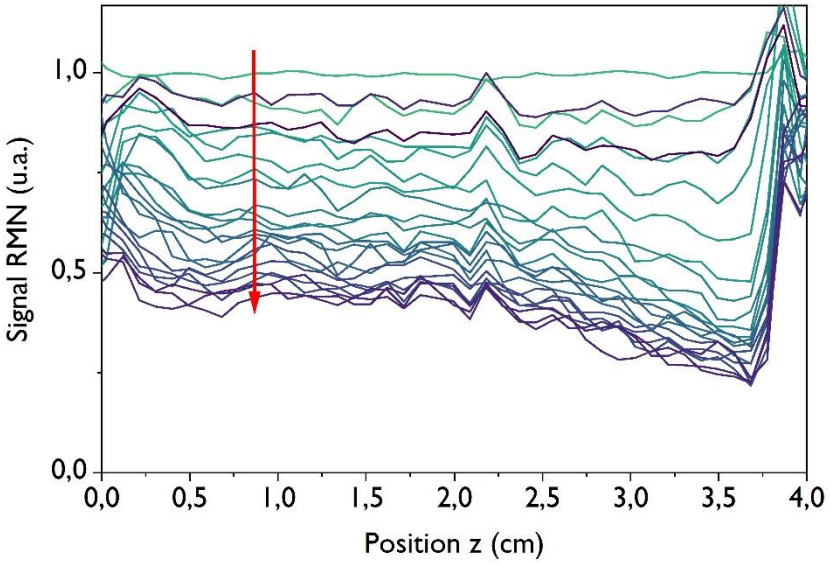


Figure 86 : Evolution des profils 1D mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage d'un échantillon de mortier initialement saturé en eau normalisé par le profil initial. L'intervalle entre deux profils est d'environ 5,5 heures. La flèche rouge est un indicateur visuel pour distinguer l'évolution des profils au cours du temps.

Le séchage du mortier présente un comportement original par rapport à ce que l'on pouvait attendre à partir de la forme des courbes de séchage « macroscopiques ». En effet, on constate que, tout au long de l'expérience, les profils 1D restent à peu près horizontaux et se déplacent du haut vers le bas, indiquant une désaturation homogène du matériau. Le séchage du mortier s'effectue de manière homogène, jusque dans les derniers instants de notre expérience, sans l'apparition d'un gradient de concentration d'eau prononcé dans le matériau. Ces résultats confirment essentiellement les observations de la relaxométrie RMN (voir partie 5.2) de laquelle nous avons pu observer que la désaturation d'un échantillon de mortier se fait de manière homogène. En revanche, ils semblent en contradiction avec les caractéristiques de la dynamique de séchage : habituellement une décroissance du taux de séchage est associée au développement de gradients de concentration.

A noter que pour ces expériences par IRM, nous avons représenté les évolutions de la distribution de l'eau dans le temps en terme de saturation. Cependant, il est utile de rappeler qu'en raison des limitations de l'équipement, le signal RMN enregistré dans ce cas (et contrairement aux tests de relaxométrie qui nous donnent la totalité du signal) ne correspond pas à la totalité du signal RMN de l'eau dans l'échantillon (voir partie 4.2.3.2 dans le chapitre 2). Le signal RMN obtenu correspond plutôt à l'intégrale du signal RMN de toutes les molécules d'eau, mais avec une certaine pondération qui diminue à mesure que le temps de relaxation diminue. Sachant que lors du séchage du matériau, d'après nos observations par RMN, une certaine désaturation correspond à la vidange des plus gros pores en premier, la désaturation observée le long des profils 1D correspond à une désaturation similaire des plus gros pores, et ainsi de suite tout au long de la désaturation. Ainsi, la désaturation homogène (dans

l'échantillon) apparente dans les profils 1D correspond nécessairement à une désaturation homogène réelle dans l'échantillon. L'absence de connaissance de la quantité d'eau représentée par le signal RMN dans ces profils ne nous permet pas de représenter de façon pertinente la perte de masse en fonction du temps pour ces tests.

Les résultats surprenants observés ci-dessus suggèrent que des effets particuliers (par exemple une localisation de la désaturation sur les bords de l'échantillon) pourraient se produire dans l'échantillon et expliquer la forme des profils 1D. Ceci nous incite à vérifier l'homogénéité de cette désaturation dans les trois dimensions de l'échantillon. Cependant il n'était pas envisageable avec notre appareil de réaliser des images pertinentes en 2 dimensions par IRM compte tenu du faible temps de relaxation de l'eau dans le mortier. Nous nous sommes donc intéressés à la distribution de l'eau selon la direction x, c'est-à-dire à la distribution de l'eau dans un plan radial de l'échantillon. Puisque l'échantillon utilisé lors du séchage est sous forme d'un cylindre, les profils obtenus par projection selon l'axe x doivent être lus comme la projection d'un cylindre sur un plan parallèle à l'axe du cylindre. Ainsi, au début du séchage, dans le cas d'une désaturation homogène de l'échantillon on s'attend à un profil de la forme d'un demi-cercle, selon l'équation suivante :

$$f(x) = k\sqrt{r^2 - x^2} \qquad 3.2$$

Où r est le rayon de l'échantillon et k un coefficient variant proportionnellement à la saturation moyenne de l'échantillon. Dans ce cas, on devrait alors voir un aplatissement au centre de ces profils au cours du temps.

Les profils 1D obtenus selon cet axe sont présentés dans la Figure 87. On constate que tout au long du séchage, les profils sont plutôt bien représentés par une distribution semi-circulaire (représentée en ligne discontinue dans la Figure 87), bien qu'il y ait un léger écart entre la théorie et l'expérience près des bords. Cet effet suggérerait que l'échantillon se désature plus vite au centre que sur les bords, ce qui ne semble pas possible. Il pourrait donc s'agir d'un artefact de mesure RMN. Globalement, il apparaît finalement que la désaturation se fait également de manière homogène selon l'axe x.

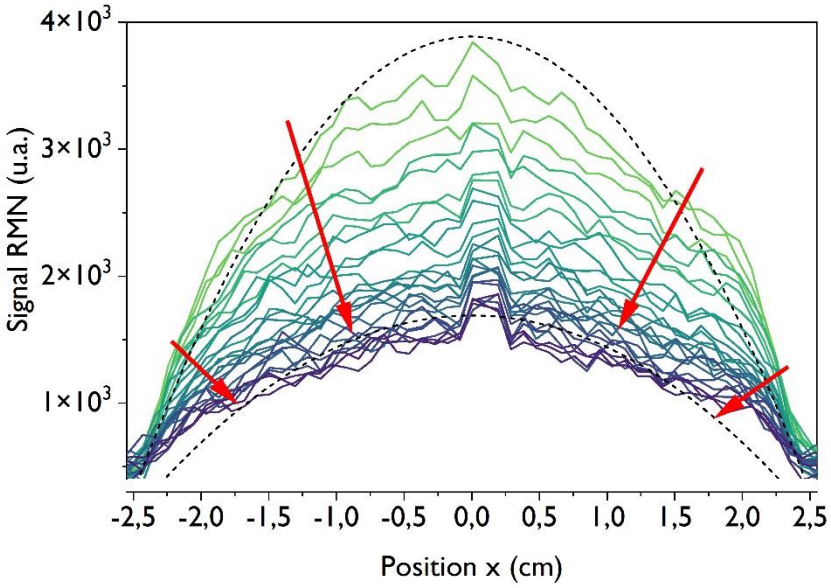


Figure 87 : Evolution des profils 1D mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage d'un échantillon de mortier initialement saturé en eau. L'intervalle entre deux profils est d'environ 9,3 heures. Les flèches rouges sont des indicateurs visuels pour distinguer l'évolution des profils au cours du temps. Les paramètres de la séquence SPI sont résumés dans le Tableau 21.

Comme pour les RMN, des essais de reproductibilité ont été réalisé. Nous avons ainsi suivi le séchage d'un autre échantillon de mortier par IRM. Les profils 1D obtenus lors du séchage de cet essai sont présentés dans la Figure 88. Comme nous pouvons le constater, les résultats obtenus sont qualitativement similaires à l'expérience présentée précédemment : on observe également une désaturation homogène tout au long du séchage sans l'apparition d'un gradient de concentration d'eau prononcé.

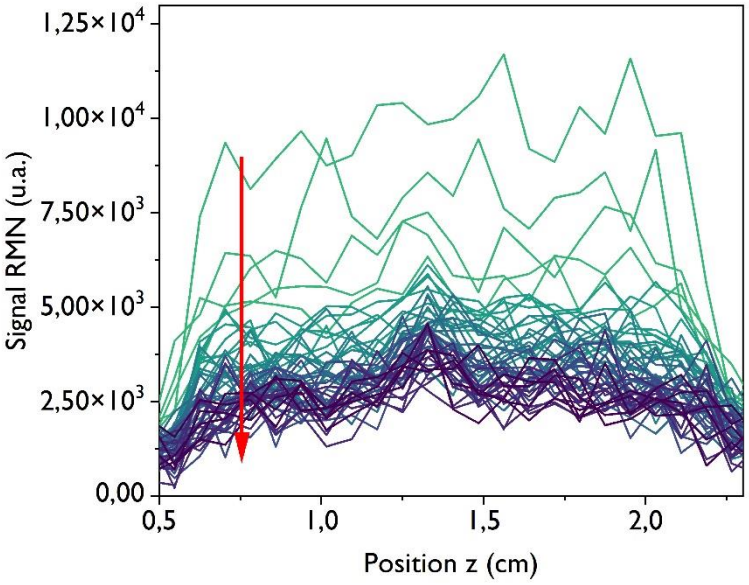


Figure 88 : Evolution des profils 1D mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage d'un échantillon de mortier initialement saturé en eau. L'intervalle entre deux profils est d'environ 2,3 h. La flèche rouge est un indicateur visuel pour distinguer l'évolution des profils au cours du temps.

5.4. Discussion des résultats

Les résultats obtenus durant le séchage sont surprenants. En effet, nous observons systématiquement une désaturation homogène, ce qui est habituellement la marque d'effets capillaires dominants, et est alors associée à une vitesse de séchage constante, du fait que la surface libre est continuellement alimentée en eau à cause des rééquilibrages de saturation. Cependant, nous avons aussi pu constater que la vitesse de séchage diminue continuellement depuis les premiers instants, ce qui est habituellement la marque du développement d'un gradient de concentration à l'approche de la surface libre [43]. En outre cette vitesse de séchage semble essentiellement indépendante de la vitesse du flux d'air. Dans cette section nous tentons d'expliquer ces phénomènes sur la base de différentes hypothèses.

- **Hypothèse 1 : Désaturation homogène comme effet primaire**

Nous supposons ici que la désaturation homogène est la principale caractéristique du séchage du mortier qui impose la vitesse de séchage. Dans ces conditions, le transport de vapeur à travers le milieu partiellement désaturé reste négligeable puisque le gradient d'humidité relative à travers le milieu est extrêmement faible. Par conséquent, dans ce cas, le transport d'eau résulte de la diffusion de liquide afin d'atteindre un équilibre le long du milieu, et l'évaporation se produit essentiellement à partir des dernières couches de liquide le long de la surface libre. Ici, l'humidité relative le long de la surface libre est directement liée à la saturation par la courbe de sorption (Figure 42), qui correspond à l'équilibre entre une certaine saturation et l'humidité de l'air et qui peut être déterminée par des mesures indépendantes. Ceci va nous permettre de calculer le taux de séchage.

Nous pouvons d'abord écrire l'expression de la perte de masse d'eau par unité de temps et de surface de section dans l'échantillon :

$$m_{loss} = \frac{1}{S}\frac{dm}{dt} = \frac{1}{S}\frac{d\rho\Omega}{dt} = \frac{1}{S}\frac{d\rho\varepsilon SH\psi}{dt} = \rho\varepsilon H\frac{d\psi}{dt} \qquad 3.3$$

où Ω est le volume d'eau dans l'échantillon, ψ la saturation, H la hauteur de l'échantillon, S la surface de la section transversale, ε la porosité (estimée à 0,15) et ρ la masse volumique de l'eau.

Par ailleurs, le séchage convectif résulte du passage du flux d'air sec le long de la surface libre de l'échantillon. Dans ce cas, des considérations de similitude physique montrent que l'on peut exprimer de façon absolument générale le transfert de vapeur à travers cette couche d'air en mouvement, sous la forme [84] :

$$J_0 = \rho_0 D_0 \frac{(n_i - n_0)}{\delta} = \rho_0 D_0 \frac{n}{\delta} \qquad 3.4$$

Avec $\delta = \frac{L}{f\left(\frac{\rho VL}{\mu}, \frac{\mu}{\rho D_0}\right)}$ où V est la vitesse du flux, L la largeur de l'échantillon, μ la viscosité de l'air.

Dans l'équation ci-dessus, on a supposé que le flux d'air était parfaitement sec (n_0 = 0). δ est donc le paramètre essentiel décrivant les conditions aux limites de ce type d'expérience. A noter qu'il dépend également de la géométrie exacte de la surface libre, en particulier de son éventuelle rugosité. Il représente l'épaisseur caractéristique de la couche d'air à travers laquelle la diffusion de vapeur a lieu. Il est important de noter qu'à partir du moment où nous effectuons des mesures de masse au cours du temps, il n'est pas nécessaire de déterminer ou calculer δ en fonction des conditions aux limites par des expériences indépendantes. Il est suffisant de déterminer sa valeur à partir de la mesure du taux de séchage initial. En effet, initialement les échantillons sont saturés, on sait donc que la surface libre est à l'équilibre avec une couche d'air fine dans laquelle l'humidité relative vaut 100 %. Connaissant n (=1) et J_0 on peut en déduire la valeur de δ d'après l'équation 3.2.

Dans les phases ultérieures du séchage, alors que l'échantillon se désature de façon homogène, sa saturation décroît près de la surface libre, si bien que cette région est à l'équilibre avec la fine couche d'air au contact de la surface et *n* est donc égal à la valeur associée à cette saturation homogène via la courbe de sorption.

A partir de la courbe de sorption, en calant un modèle simple, on obtient (voir Figure 89):

$$\psi = 0.1 + 0.9n^{2.3} \qquad 3.5$$

Ensuite, nous en déduisons n qui s'écrit selon l'équation suivante :

$$n = \left(\frac{1}{0.955}\right)(\psi - 0.1)^{0.43} \qquad 3.6$$

Ainsi, l'équation 3.4 devient :

$$J_0 = \rho_0 D_0 (\frac{1}{0.955})(\psi - 0.1)^{0.43} \quad 3.7$$

En égalisant l'expression 3.7 avec l'équation 3.3, nous déduisons :

$$J_0 = \rho_0 D_0 \left(\frac{1}{0.955}\right)(\psi - 0.1)^{0.43} = \frac{1}{S}\frac{d\rho\varepsilon SH\psi}{dt}$$

$$\frac{d\psi}{dt} = -A(\psi - 0.1)^{0.43} \quad 3.8$$

avec $A = \frac{\rho_0 D_0}{0.955\rho\varepsilon H\delta} = 1.26 * 10^{-4}$

On en déduit après intégration de 3.6:

$$1 - \psi = 0.9 - (0.94 - 0.72 * 10^{-4} t)^{1.75} \quad 3.9$$

Enfin à partir de l'équation (3.1), on déduit la perte de masse :

$$m_{loss} = \frac{1}{S}\frac{d\rho\Omega}{dt} = \rho\varepsilon SH(1 - \psi) \quad 3.10$$

Il apparaît que la courbe de perte de masse en fonction du temps qui résulte du modèle obtenu (équation 3.10) est totalement différente des courbes de séchage mesurées (voir Figure 90). Cela vient du fait que, à partir de la courbe de sorption, lorsque la saturation est diminuée sur une plage significative, n ne change pas beaucoup, de sorte que le taux de séchage attendu de ce modèle reste presque constant, contrairement aux observations. Alternativement, nous pouvons estimer la valeur d'HR associée à partir du taux de séchage observé pour chaque niveau de saturation, en utilisant les mêmes équations que ci-dessus. Cela devrait donner la courbe de sorption, mais nous voyons qu'il y a un écart considérable entre les deux courbes (voir Figure 89).

Nous pouvons donc conclure que l'hypothèse d'une saturation homogène jusqu'à la surface libre n'est pas valable. Il existe probablement une couche entre la fin du profil homogène observé par IRM et la surface libre, dans laquelle les mécanismes de transport de l'eau sont différents de ceux de l'échantillon situé en dessous. Le transport à travers cette couche contrôle certainement la vitesse de séchage.

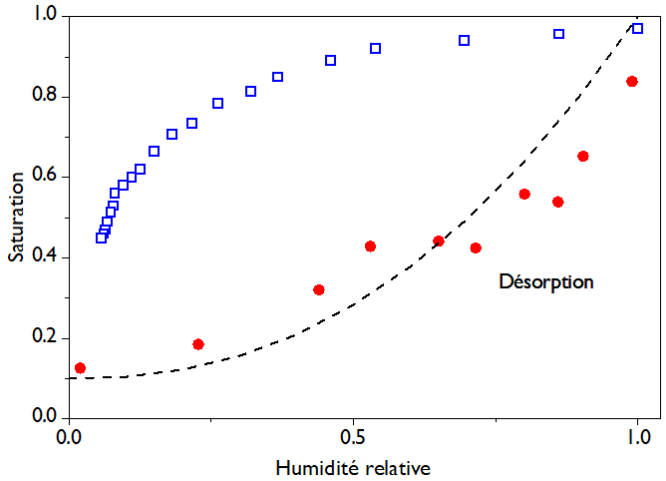


Figure 89 : Isotherme de désorption obtenue expérimentalement (points rouges) comparée à la courbe obtenue par le modèle de désaturation homogène (points bleus). La ligne noire discontinue correspond au fit (équation 3.5) de la courbe de désorption obtenue expérimentalement.

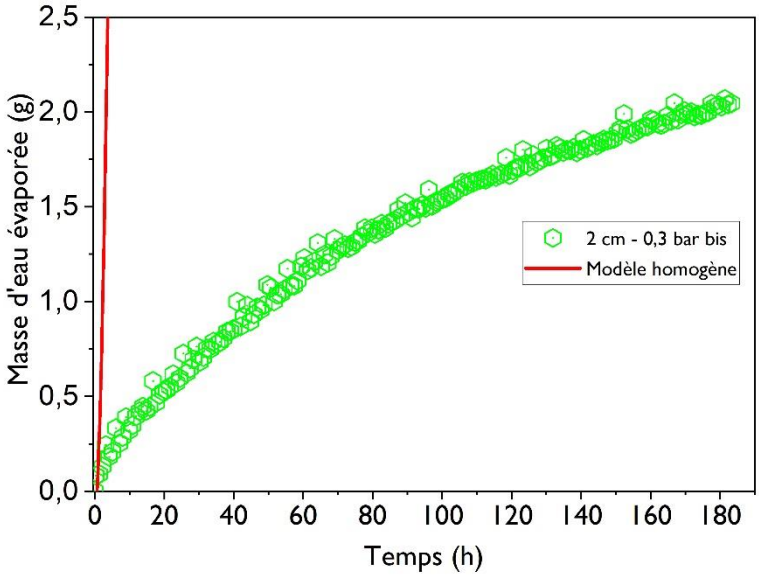


Figure 90 : Comparaison de la courbe obtenue par le modèle de désaturation homogène (ligne rouge) aux données expérimentales obtenues lors d'un essai macroscopique.

- Hypothèse 2 : Transport de vapeur à travers une couche de mortier sec

Supposons maintenant que le phénomène important est la décroissance du taux de séchage au cours du temps. Pour expliquer cette décroissance, il est naturel de supposer qu'il existe une couche sèche d'épaisseur h sous la surface libre de l'échantillon à travers laquelle la vapeur diffuse d'une région saturée (i.e. n =1) vers n presque égal à zéro dans la couche d'air en mouvement le long de la surface, tandis que l'échantillon reste saturé en dessous. A noter que ces hypothèses signifient que l'on considère que la diffusion de vapeur dans cette couche est nettement plus difficile que dans l'air au-dessus, si bien que l'on peut négliger le gradient d'humidité relative dans la couche d'air (contrairement

au cas précédent). Cette hypothèse est valide si le rapport du coefficient de diffusion dans le mortier et de l'épaisseur de cette couche est nettement plus petit que le rapport du coefficient de diffusion dans l'air et de delta δ.

Dans ces conditions, le taux de séchage est égal au flux de masse de vapeur dans cette couche :

$$J = -\rho_0 D_v \frac{1}{h} \qquad 3.11$$

Dans laquelle D_v est le coefficient de diffusion de la vapeur à travers la l'échantillon de mortier. Ce coefficient peut être écrit selon la formule suivante :

$$D_v = \frac{\varepsilon D_0}{\tau} \qquad 3.12$$

où τ est la tortuosité du milieu poreux.

La perte de masse résultant de ce taux de séchage s'écrit :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = -SJ \qquad 3.13$$

Par ailleurs, en nous basant sur les essais macroscopiques (cf. Figure 81), la perte de masse peut être représentée approximativement

$$\Delta m = 0{,}16\sqrt{t} \qquad 3.14$$

avec t en heures et m en g. On a alors :

$$\Delta m = 2{,}7.10^{-6}\sqrt{t} \qquad 3.15$$

avec m en kg et t en s.

A partir de l'équation 3.14, nous déduisons

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1.35 * 10^{-6}}{\sqrt{t}} \qquad 3.16$$

Puis

$$h = \frac{\rho_0 D_v S\sqrt{t}}{1.35 * 10^{-6}} = \frac{0.02 * 0.15 * 2.7 * 10^{-5} * 3.14 * (0.0245)^2\sqrt{t}}{\tau * 1.35 * 10^{-6}} = \frac{1.1 * 10^{-4}\sqrt{t}}{\tau} \qquad 3.17$$

Avec t en s.

A noter que dans cette équation, on a négligé la variation induite par la désaturation sur le taux d'humidité, autrement dit l'effet que nous prenions en compte dans la première approche théorique. Cet effet va dans le sens d'une réduction du taux de séchage, donc une réduction de la valeur de h pour expliquer le taux de séchage. Les résultats obtenus avec le modèle (équation 3.17) sont présentés

dans la Figure 91. On constate alors que pour une tortuosité de 1, au bout de 100 heures on aurait une hauteur h de l'ordre de 6 cm, ce qui est tout à fait incompatible avec les observations sur les profils où on ne voit pas de retrait évident (supérieur à 1 mm) (cf. Figure 85). Pour que cela soit compatible, il faudrait que la tortuosité soit de l'ordre de 60, ce qui semble une valeur très élevée pour un mortier.

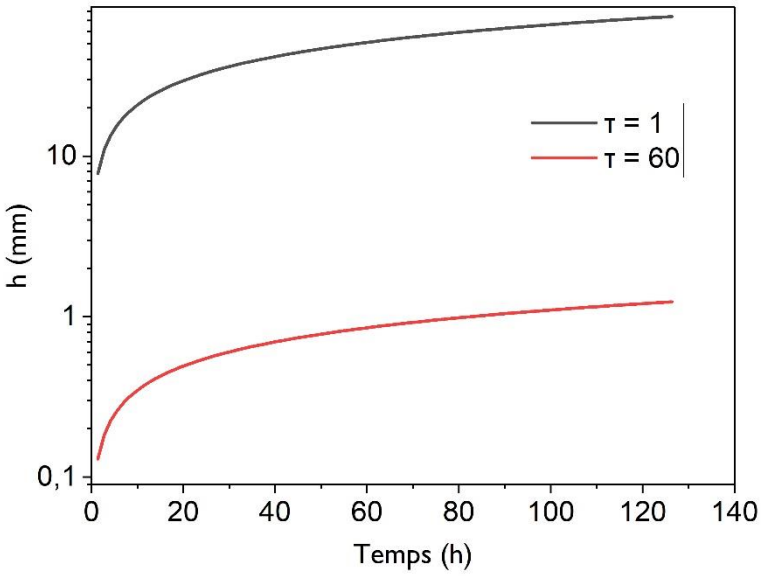


Figure 91 : Résultats obtenus avec le modèle de l'équation 3.6 pour deux valeurs de tortuosité (1 et 60).

D'après la Figure 91, le modèle obtenu montre que l'évolution de h n'est globalement pas cohérente avec les profils : d'après les profils 1D obtenus lors des essais IRM, ces derniers restent autour de 1-2 mm jusqu'à 70 h, puis augmentent lentement. Cette seconde hypothèse n'explique donc pas la dynamique de séchage d'un échantillon de mortier.

6. Etude du séchage d'un système « compresse/mortier »

Pour réaliser cette étude, une compresse à base de kaolin (concentration massique de 50 % en kaolin) d'une épaisseur de 2 cm est appliquée sur un mortier initialement saturé en eau. Le système est ensuite introduit dans le spectromètre IRM et un flux d'air sec est appliqué sur la surface supérieure de la compresse. Grâce à l'utilisation de la séquence SPI, il est possible d'obtenir la distribution axiale de l'eau à l'intérieur du système selon l'axe z. L'évolution des profils 1D pendant le séchage est présentée Figure 92.

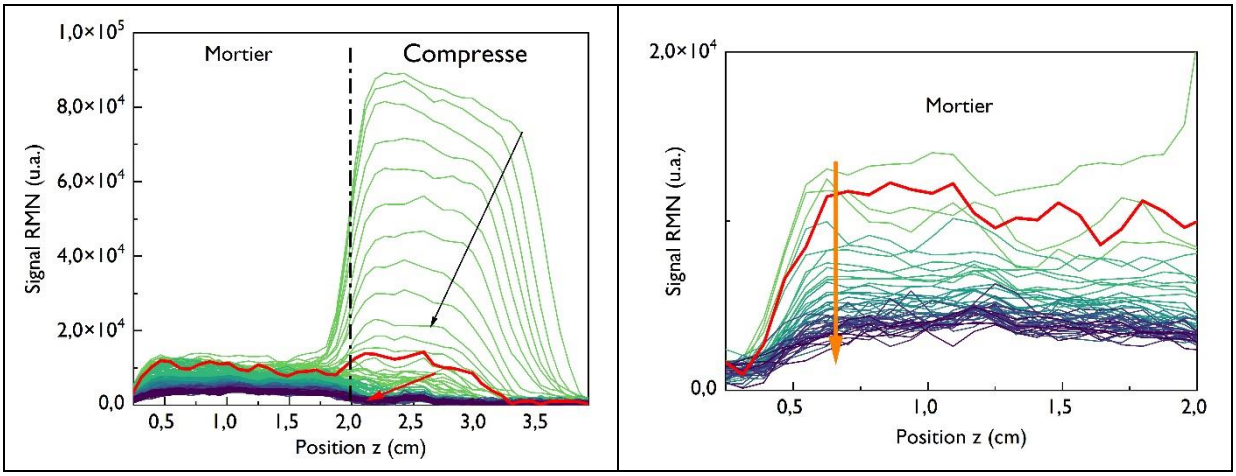


Figure 92 : A gauche : Evolution des profils 1D mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage du système compresse à base de kaolin/mortier saturé en eau. L'intervalle entre deux profils est d'environ 27 minutes. A droite : Zoom sur la partie mortier. L'intervalle entre deux profils est d'environ 3,2 heures. Les paramètres de la séquence SPI sont résumés dans le Tableau 22.

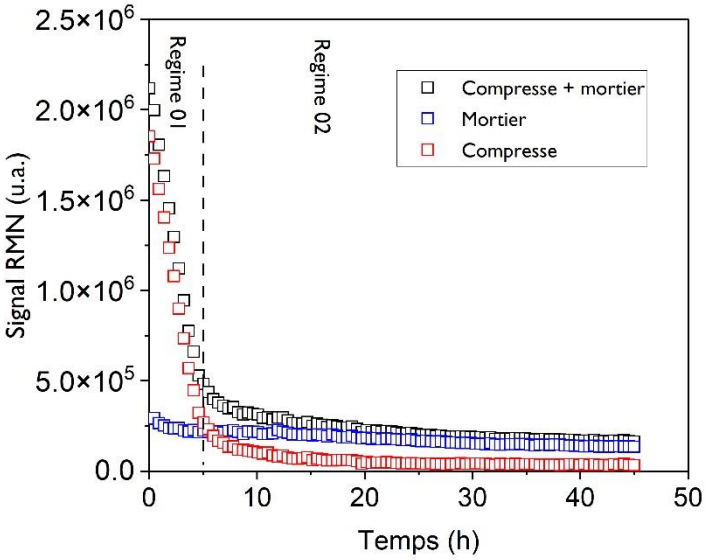


Figure 93 : Evolution du signal RMN dans le système entier (courbe noire), dans la compresse (courbe rouge) et dans le mortier (courbe bleue) en fonction du temps.

On peut compléter ces informations en traçant l'évolution du signal RMN dans chaque phase du système en intégrant le signal de ces profils sur les zones correspondantes (cf. Figure 93). Notons que l'absence de connaissance de la quantité exacte d'eau représentée par le signal RMN dans la partie mortier (en raison de l'effet mentionné précédemment) conduit à analyser l'évolution de la masse dans le mortier calculée par intégrale de façon qualitative seulement : une diminution du signal apparent signifie effectivement que la quantité de signal diminue dans cette zone.

Ces résultats montrent que le séchage a lieu principalement dans la compresse pendant une première phase, selon une dynamique proche de celle observée en l'absence de mortier. Les profils 1D dans le kaolin semblent évoluer de façon tout à fait similaire à ceux observés dans le cas d'une compresse seule (voir plus haut), avec une première phase de contraction, puis une désaturation avec un gradient de concentration en eau et éventuellement un front sec. La dynamique de séchage de l'ensemble du système est alors gouvernée par le séchage de la compresse. Durant cette période on observe un séchage très lent du mortier. Ce séchage se poursuit à peu près au même rythme alors que la compresse a fini de se contracter et est entrée dans son second régime de séchage. Il semble donc que la compresse permette à l'eau du mortier de s'extraire de façon régulière. De plus, la distribution d'eau dans le mortier au cours du temps est analogue à celle que l'on avait obtenue dans le cas d'un mortier seul (cf. Figure 85).

Pour confirmer cette analyse nous pouvons comparer les résultats obtenus concernant la dynamique de séchage pour un échantillon de mortier avec ou sans compresse, et dans des conditions expérimentales (conditions aux limites) analogues, sachant que le signal RMN obtenu lors des études IRM) empêche la représentation de la perte de masse en fonction du temps dans le mortier. Pour comparer les deux essais, nous avons donc normalisé le signal RMN obtenus à chaque instant t par le profil initial. Cette comparaison est présentée sur la Figure 94. On constate qu'à part une petite phase de ralentissement du séchage au bout de quelques heures dans le cas du système « mortier/compresse », les dynamiques de séchage sont analogues du début à la fin du test.

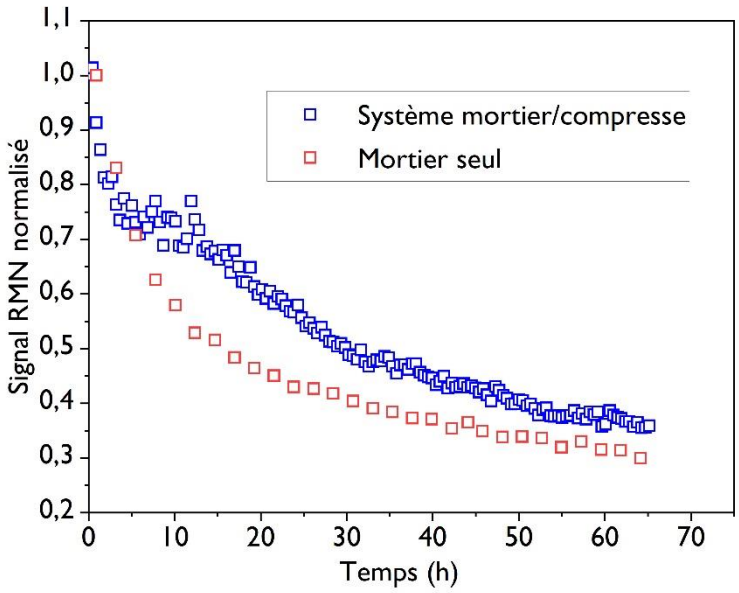


Figure 94 : Evolution de la masse d'eau lors du séchage d'un mortier seul (courbe rouge) comparé au séchage d'un mortier recouvert d'une compresse (courbe bleue).

Ainsi, la compresse permet l'extraction de l'eau du mortier de façon analogue à ce que l'on obtient en son absence, que ce soit en termes de dynamique ou de distribution d'eau dans le mortier. Durant tout ce processus, il reste de l'eau dans le kaolin, ce qui signifie a priori que l'eau extraite du mortier est transportée sous forme liquide à travers le kaolin avant de s'évaporer. En effet, la présence d'eau dans le kaolin situé au-dessus du mortier même dans les phases ultimes du séchage, et dont les pores sont en général plus gros que ceux du mortier, induit un taux d'humidité maximal dans l'air situé dans ces régions, si bien que l'eau extraite du mortier ne peut pas s'évaporer. Elle ne peut être acheminée ensuite à travers le kaolin que sous forme liquide, dans les zones encore humides du kaolin. Ceci permet finalement d'obtenir l'effet espéré pour le fonctionnement de la compresse placée sur le mortier : les contaminants éventuellement extraits du mortier pourront être transportés puis adsorbés dans la compresse.

7. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'étude des deux phases du procédé : imbibition d'un échantillon de mortier puis séchage du système compresse saturée en eau/mortier. Grâces au différents expériences IRM/IRM, il a été possible d'étudier l'imbibition d'un mortier ainsi que son séchage lorsqu'il est recouvert d'une compresse. Nous avons ainsi pu observer l'évolution de la distribution spatiale de l'eau à l'intérieur du système au cours du temps et des informations sur les façons dont l'eau pénètre dans le matériau ont été obtenues.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés macroscopiques de l'imbibition d'un mortier : nous avons constaté une mauvaise reproductibilité des expériences qui est probablement liée à l'état

de surface de l'échantillon. De plus, nous avons pu montrer avec les calculs que les hypothèses du modèle de Lucas-Washburn ne sont pas valides pour la pénétration de l'eau dans le mortier. Cela est probablement dû à la mauvaise connectivité qui ne permet la pénétration de l'eau par effet capillaire que dans une fraction réduite de la porosité. De plus, la tortuosité des chemins de pénétration pourrait être particulièrement importante. Ensuite, grâce au essais IRM, nous avons constaté que les caractéristiques qualitatives d'imbibition du mortier par une compresse sont similaires à celle observées avec de l'eau pure avec une pénétration sous la forme d'un front incliné progressant dans l'échantillon. Ainsi, on constate que le mortier est « facilement » capable d'extraire l'eau de la pâte de kaolin, probablement par des effets capillaires

Dans un second temps, nous avons étudié le séchage convectif d'un mortier par des essais macroscopiques. Il a été constaté que la vitesse de séchage quant à elle diminue continuellement et est essentiellement indépendante de la vitesse du flux d'air, ce qui est habituellement la marque du développement d'un gradient de concentration en eau dans le matériau à l'approche de la surface libre [43]. Cependant, grâce aux essais IRM, une désaturation homogène du mortier est observée. Ce comportement est caractéristique d'effets capillaires dominants le mécanisme de séchage. Différentes hypothèses ont ainsi été émises pour expliquer ces comportements à première vue contradictoires. Il semble que l'explication logique de ce phénomène est le développement d'un front sec de faible épaisseur, qui induit rapidement une chute du taux de séchage, encore une fois du fait d'une tortuosité élevée de la structure poreuse. Nous avons également pu suivre le séchage d'une compresse appliquée sur la surface d'un échantillon de mortier initialement saturé en eau. Il a été constaté que le séchage d'un système (compresse/mortier) est principalement gouverné par celui de la compresse, le mortier quant à lui se désature très lentement au contact de la compresse. Grâce aux essais IRM nous avons constaté qu'un contact hydrique est assuré tout au long du processus de séchage. De plus, en comparant le séchage d'un mortier avec et en présence d'une compresse, il a été conclu que l'eau pouvait être transportée du mortier vers la compresse sous forme liquide. Cette observation est un point important pour bien assurer le bon fonctionnement du procédé. En effet, puisqu'un transfert hydrique est assuré entre la compresse et le mortier, les contaminants peuvent être extraits du mortier et transportés vers la compresse par un phénomène d'advection qui est un processus bien plus rapide et efficace par rapport à la diffusion.

Chapitre 4

Décontamination d'un monolithe de mortier à l'aide d'une compresse à base de kaolin

Chapitre 4

Décontamination d'un monolithe de mortier à l'aide d'une compresse à base de kaolin

Sommaire

1. Introduction 131

2. Localisation des ions strontium au sein d'un matériau cimentaire 131

2.1. Identification des conditions opératoires à mettre en œuvre pour la réalisation des essais de mise en contact : essais de conditionnement 132

2.2. Localisation des ions strontium dans un mortier par essais de sorption 136

2.2.1. Cinétiques de sorption du strontium sur mortier, pâte de ciment (PDC) et sable 137

2.2.2. Détermination de la capacité maximale de sorption 139

2.2.3. Discussion sur les coefficients de partage des ions strontium et de leurs conséquences pour une décontamination par compresse 142

3. Contamination du mortier par une solution de nitrate de strontium 143

3.1. Description du protocole de contamination 143

3.2. Evaluation et mesure de la profondeur contaminée 145

4. Evaluation de la faisabilité de décontamination d'un mortier par une compresse 147

4.1.1. Description du protocole mis en œuvre pour décontaminer le mortier 147

4.1.2. Estimation de l'efficacité de décontamination 148

5. Conclusions et perspectives 151

Conclusion générale 155

1. Introduction

Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, les transferts hydriques pouvant intervenir après la mise en contact d'une compresse et d'un mortier ont été investigués. Ce quatrième chapitre a pour objectif d'évaluer si ce procédé peut être efficace pour décontaminer un mortier modèle préalablement contaminé par une solution de nitrate de strontium.

Ainsi, dans un premier temps, les interactions existantes entre des ions strontium et un mortier modèle ont été étudiées. L'objectif de la première partie de chapitre est ainsi d'analyser les propriétés de sorption du strontium sur un mortier modèle et ses composants, et d'en déduire la faisabilité aisée ou non d'extraction du strontium de la porosité d'un mortier par des phénomènes physiques de transferts de fluide, en s'affranchissant des phénomènes de rétention chimique. Pour ce faire, les ions strontium ont été localisés au sein du mortier modèle en réalisant des essais de mises en contact entre des ions strontium et des broyats de mortier en solution aqueuse.

Au cours de la seconde partie de ce chapitre, la décontamination d'un mortier par une compresse a été étudiée. La spectroscopie Raman nous a alors permis de caractériser la contamination d'un mortier par imbibition par une solution contaminante contenant du nitrate de strontium, en localisant les ions nitrate dans la structure du mortier. Cette analyse a ensuite été de nouveau réalisée sur le mortier après décontamination, c'est-à-dire après application d'une compresse, imbibition du mortier par la compresse puis séchage du système compresse/mortier. Les résultats sont présentés en fin de chapitre et reliés aux phénomènes physiques décrits dans le chapitre 3.

2. Localisation des ions strontium au sein d'un matériau cimentaire

Dans le cadre de cette étude et tel qu'il l'a été décrit dans le second chapitre de ce manuscrit (partie 1.1 du chapitre 2), le mortier étudié est un mortier normalisé (NF 197-2) élaboré à partir de ciment blanc et d'un sable normalisé assemblés dans un rapport massique S/C égal à 3, puis hydraté avec un taux de gâchage E/C égal à 0,5. Le mortier a ensuite été conservé pendant 90 jours dans une enceinte climatique à une humidité relative de 99 % et 22°C.

A cette échéance, le mortier est un matériau poreux constitué de sable et de l'assemblage minéralogique issue de l'hydratation du ciment blanc. La porosité totale de ces échantillons de mortier à ces échéances a été mesurée et est égale à 15,2 +/- 0,3 % par porosité accessible à l'eau.

Les hydrates constitutifs de cet assemblage minéralogique, que sont les phases de type CSH, la portlandite et les sulfoaluminates de calcium hydratés, présentent tous une certaine solubilité. De fait, la solution contenue dans la porosité n'est pas de l'eau pure mais une solution chargée en espèces ioniques, dont la composition est en équilibre avec l'assemblage minéralogique.

L'objectif de la première partie de ce chapitre est de déterminer la capacité de sorption des ions strontium par le mortier et ses constituants. Après identification des conditions opératoires, ces

mesures de capacités de sorption ont été menées par mise en contact en suspension de solution de nitrate de strontium avec le mortier et ses constituants.

2.1. Identification des conditions opératoires à mettre en œuvre pour la réalisation des essais de mise en contact : essais de conditionnement

Afin de s'affranchir de sa structure poreuse, le mortier a été broyé à l'aide d'un broyeur à mortier Retsch type RM 100 jusqu'à l'obtention d'un refus nul après tamisage à 100 µm.

Cette poudre de mortier a ensuite été mise en contact avec de l'eau déminéralisée afin de couvrir une gamme de concentration massique en poudre (S/L) variant de 0 à 250 $g.L^{-1}$. La suspension ainsi obtenue a été maintenue sous agitation sur agitateur rotatif pendant 7 jours à 23 +/- 2°C. Au cours de ces mises en contact, des suspensions ont été collectées et la phase solide a été séparée de la phase liquide par filtration à l'aide d'une seringue munie d'un filtre seringue présentant un seuil de coupure à 0,2 µm. Le pH et les concentrations en ions sodium, potassium et calcium ont été mesurés par pHmétrie et par ICP-AES. Les conditions expérimentales mis en œuvre pour mener ces essais sont reportés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Conditions opératoires des mesures de conditionnement.

Masse mortier (g)	Volume d'eau (L)	Rapport mortier/solution ($g.L^{-1}$)	Temps d'agitation (j)	Température (°C)
0,25	25	10	7	23 (± 2)
0,50	25	20	7	
1,25	25	50	7	
1,75	25	70	7	
2,50	25	100	7	
3,75	25	150	7	
5,00	25	200	7	
6,25	25	250	7	

Les évolutions au cours du temps des concentrations des ions calcium, potassium et sodium sont reportées au cours du temps pour chaque valeur de S/L dans les Figure 95, Figure 96 et Figure 97 ainsi que le pH (Figure 98).

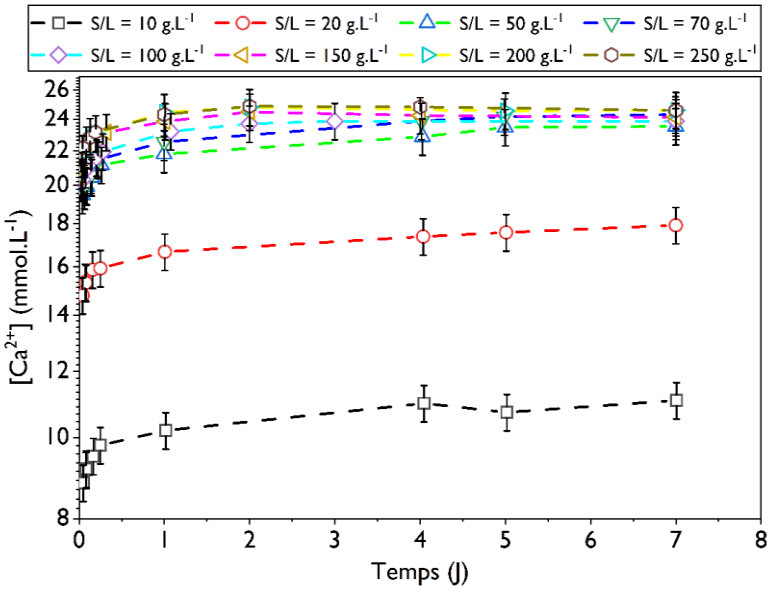


Figure 95 : Evolution au cours du temps de la concentration en ions calcium Ca^{2+} en solution lors de la mise en contact d'un mortier broyé et d'eau pure pour une gamme de concentration massique de 0 à 250 $g.L^{-1}$ à T = 23 ± 2°C.

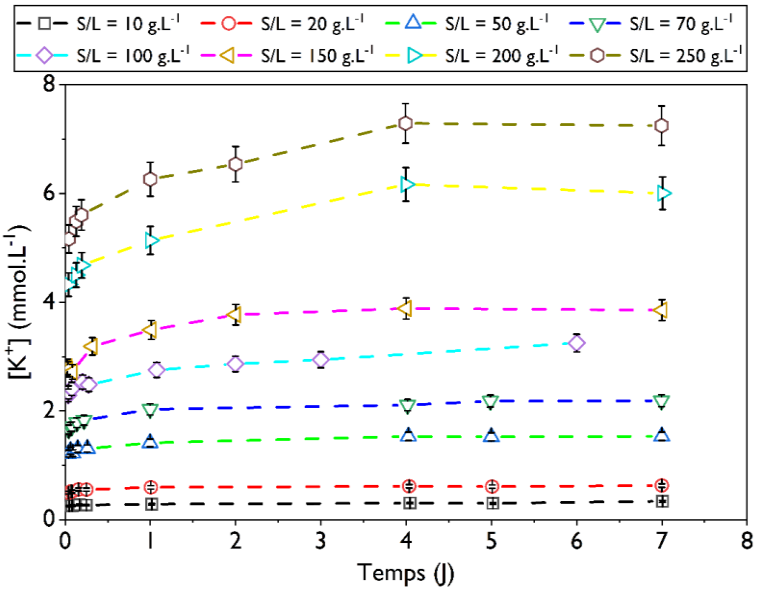


Figure 96 : Evolution au cours du temps de la concentration en ions potassium K^{+} en solution lors de la mise en contact d'un mortier broyé et d'eau pure pour une gamme de concentration massique de 0 à 250 $g.L^{-1}$ à T = 23 ± 2°C.

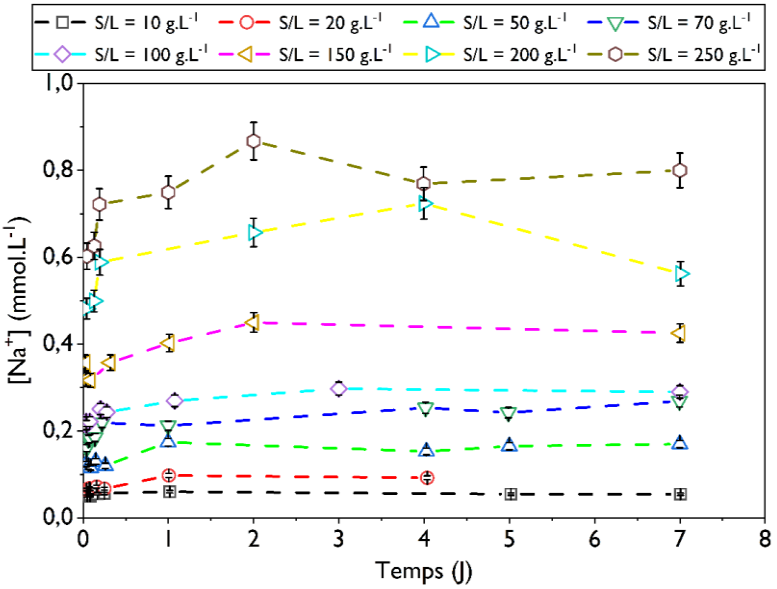


Figure 97 : Evolution au cours du temps de la concentration en ions sodium Na^+ en solution lors de la mise en contact d'un mortier broyé et d'eau pure pour une gamme de concentration massique de 0 à 250 $g.L^{-1}$ à T = 23 ± 2°C.

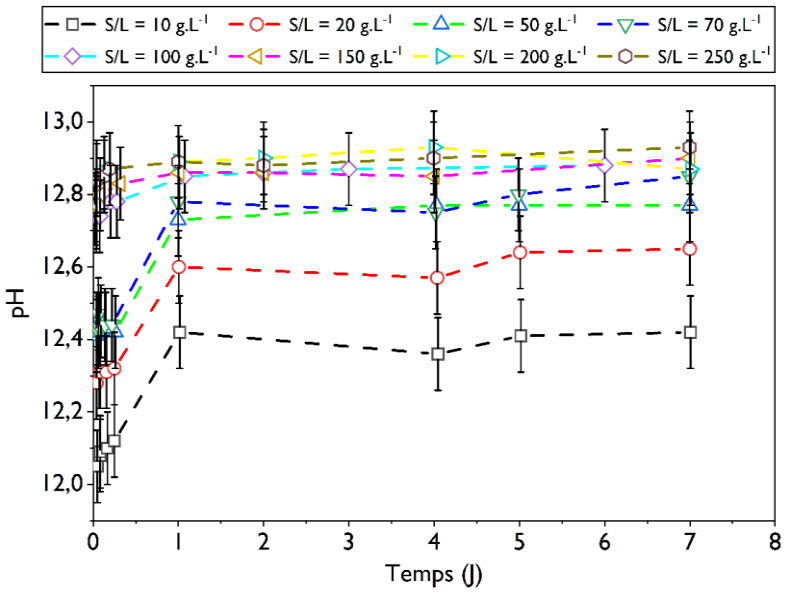


Figure 98 : Evolution au cours du temps pH de la solution lors de la mise en contact d'un mortier broyé et d'eau pure pour une gamme de concentration massique de 0 à 250 $g.L^{-1}$ à T = 23 ± 2°C.

Quelle que soit la concentration massique en mortier, la concentration en ions calcium dans la phase aqueuse augmente au cours du temps et se stabilise à partir de 2 jours (équilibre indiqué par la ligne bleue dans la Figure 99). La même tendance est observée pour les alcalins K^+ et Na^+ (équilibre atteint après 2 jours d'agitation). Enfin, le pH augmente aussi pour chaque rapport S/L et se stabilise au bout de 2 jours d'agitation (équilibre indiqué par la ligne verte dans la Figure 99).

Après atteinte de l'équilibre, les valeurs au plateau des concentrations en espèces ioniques dans la phase aqueuse sont reportées en fonction de la concentration massique en mortier sur les Figure 99 et Figure 100.

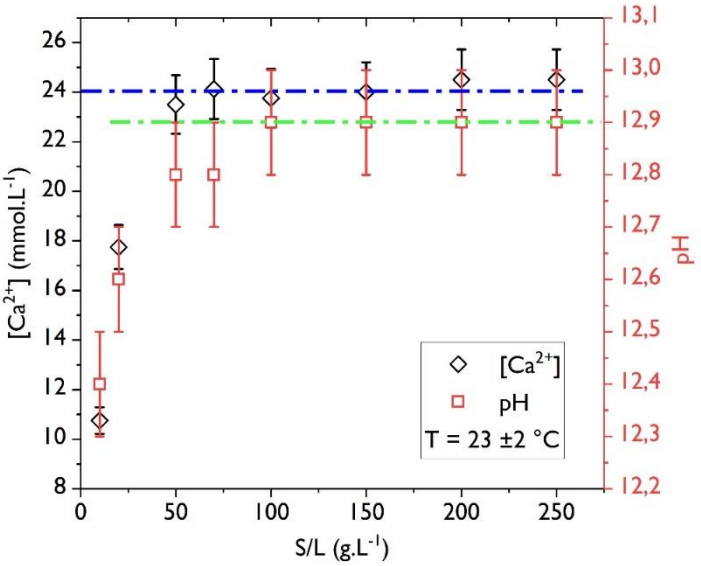


Figure 99 : Evolution de la concentration des ions Ca^{2+} en solution ainsi que le pH lors du conditionnement du mortier pour différents rapport S/L. les valeurs représentées dans cette figures sont obtenues en moyennant les valeurs au plateau de chaque rapport S/L.

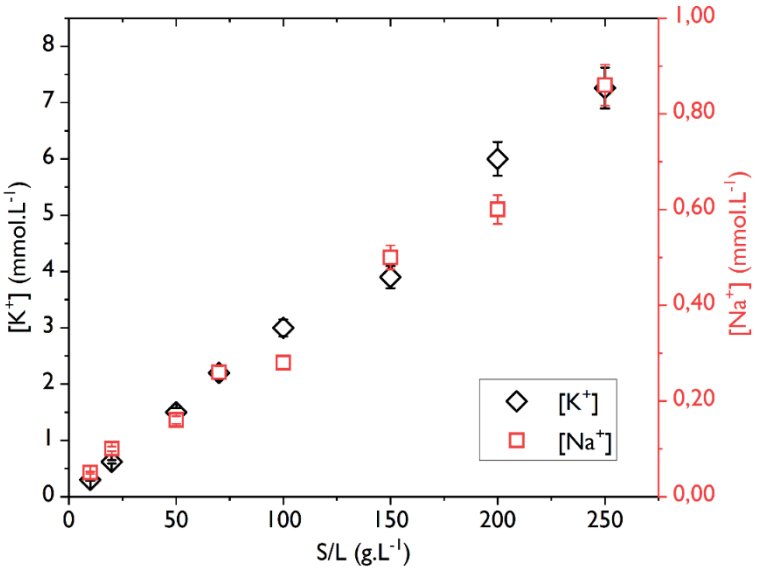


Figure 100 : Evolution de la concentration des ions K^+ et Na^+ en solution lors du conditionnement du mortier pour différents rapport S/L. les valeurs représentées dans cette figures sont obtenues en moyennant les valeurs au plateau de chaque rapport S/L.

L'augmentation de la concentration massique en mortier de 10 à 50 $g.L^{-1}$ conduit à une augmentation de la concentration en ions calcium de 10 à environ 23 $mmol.L^{-1}$. De plus, la valeur de pH mesurée se

stabilise autour de 12,9 à partir de cette concentration massique en mortier. Les concentrations en alcalins augmente linéairement avec la concentration massique en mortier, mettant en évidence un effet de dilution des ions alcalin.

Cette stabilisation des concentrations en ions calcium et hydroxyde lors de la mise en contact d'un mortier avec de l'eau pure est bien connue [85] [86] et résulte de l'équilibre thermochimique entre la phase aqueuse et l'assemblage minéralogique de la phase solide présent à cette échéance [87]. Dans le cas d'un ciment blanc, les phases hydratées de l'assemblage minéralogique sont essentiellement les phases de type CSH, la portlandite et les sulfoaluminates de calcium hydratés. Il est à noter que les valeurs de concentration en ions calcium et hydroxyde sont proches des concentrations obtenues dans une solution saturée en portlandite, sa solubilité étant égale à 22 $mmol.L^{-1}$ à 25°C. Pour les ions alcalins, aucune phase minéralogique ne tamponne leur concentration, ce qui est à l'origine de l'effet de dilution observé et présenté ci-dessus.

Sur la base de ces essais, et pour être au plus près de ce qui pourrait se passer dans un mortier non broyé lors de sa mise en contact avec une solution de nitrate de strontium, il a été choisi de travailler avec une concentration massique en mortier égale à 100 $g.L^{-1}$ pour réaliser les essais de sorption d'ions strontium. Du nitrate de strontium sera alors introduit dans les suspensions après avoir mis en contact le mortier broyé avec de l'eau pure pendant 48 heures, afin de garantir une stabilité des concentrations en espèces ioniques dans la phase aqueuse pendant l'étude de la sorption des ions strontium.

2.2. Localisation des ions strontium dans un mortier par essais de sorption

La partie précédente a permis de mettre en place des conditions expérimentales fixes et reproductibles pour mener les essais de sorption des ions strontium, ayant pour objectif de localiser les ions strontium au sein du mortier. Ces essais seront menés à 25°C avec une concentration massique en mortier de 100 $g.L^{-1}$, après avoir mis en équilibre la phase solide et la phase aqueuse après 48 heures de mise en contact. A partir de cette échéance, du nitrate de strontium est introduit dans le système à différentes concentrations. La poudre de nitrate de strontium est dissoute dans une très faible quantité d'eau qui est ensuite ajoutée à la suspension de poudre de mortier dans l'eau. Le volume de solution pris en compte pour calculer les capacités de sorption (voir ci-dessous) est alors légèrement modifié sans qu'il n'y ait d'influence forte sur la mise à l'évolution de la concentration des espèces ioniques en solution.

Il s'agit alors dans un premier temps de mesurer l'évolution au cours du temps des concentrations en espèces ioniques dans la phase aqueuse pour une concentration initiale en strontium fixée. Cette étude cinétique permet de déterminer le temps nécessaire au système pour atteindre un équilibre.

Dans un second temps, des isothermes de sorption sont réalisées. Ces essais consistent à mesurer à l'équilibre la quantité d'ions strontium ayant été fixée sur la phase solide pour différentes concentrations initiales en strontium ajoutées et ainsi de déterminer les capacités de sorption du matériau cimentaire et les coefficients de partage correspondants. Ces essais ont été menés sur de la pâte de ciment, exempt de sable, sur le sable mis en œuvre pour élaborer les mortiers, et sur les

mortiers. Les coefficients de partage du strontium sont finalement discutés en perspectives de l'application d'un procédé de décontamination du mortier par un procédé par compresse.

2.2.1. Cinétiques de sorption du strontium sur mortier, pâte de ciment (PDC) et sable

Pour déterminer le temps nécessaire à l'atteinte d'un équilibre thermodynamique, plusieurs batchs ont été préparés en mettant en suspension 100 g.L^{-1} de broyats (voir partie 2.1) de mortier, de pâte de ciment et de sable, dans une solution de nitrate de strontium dont la concentration a été fixée à 4,85 mmol.L^{-1} selon le protocole décrit précédemment (conditionnement puis ajout d'une faible solution de nitrate de Sr).

Au cours du temps, la filtration de ces suspensions, sur filtre à seringue présentant un seuil de coupure égal à 0,2 µm, a permis la récolte des phases aqueuses, dont les compositions ont été déterminées par analyse ICP-AES.

Les résultats des cinétiques de sorption obtenus sur les différents éléments (mortier, PDC, sable) sont présentés dans la Figure 101.

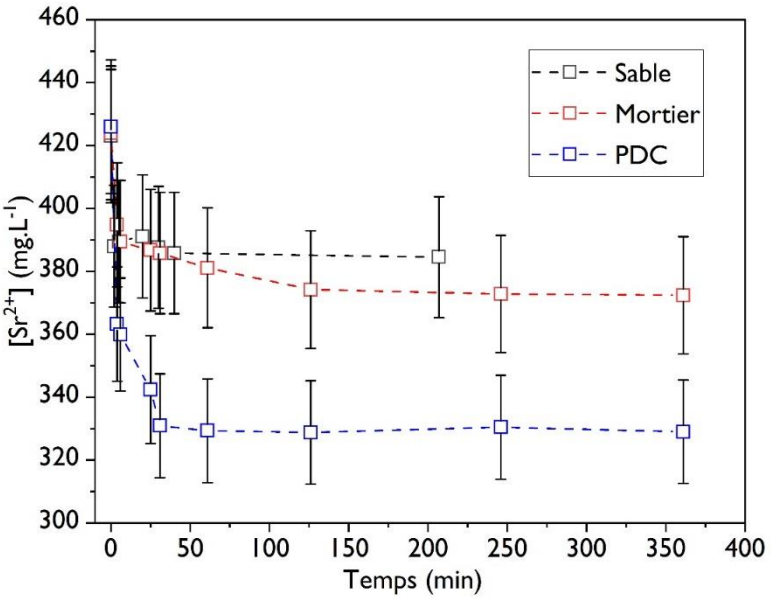


Figure 101 : Cinétiques de sorption du Sr^{2+} sur mortier, PDC et sable. – S/L = 100 g.L-1 $[Sr^{2+}]_i$ = 4,85 mmol/L - T = 23 +/- 2°C.

Sur la base de ces essais, l'évolution au cours du temps des capacités de sorption des ions strontium par les trois matériaux étudiés a été calculée. Cette capacité de sorption Q, exprimée en mmol.g^{-1}, est définie comme la quantité d'ions strontium retenue par unité massique de solide introduit dans le système (équation 4.1).

$$Q = ([S]_0 - [S]_{eq}) * {}^{V}/_{m} \qquad 4.1$$

Où $[S]_0$ et $[S]_{eq}$ sont respectivement les concentrations en soluté dans la phase aqueuse à l'instant initial et à l'équilibre en mmoL.L^{-1} (ou en mg.L^{-1}), V est le volume de la solution (en L) et m est la masse du solide mis en suspension (g).

L'évolution au cours du temps de ces capacités de sorption des ions strontium pour les broyats de sable, de pâte de ciment et de mortier sont reportées dans la Figure 102.

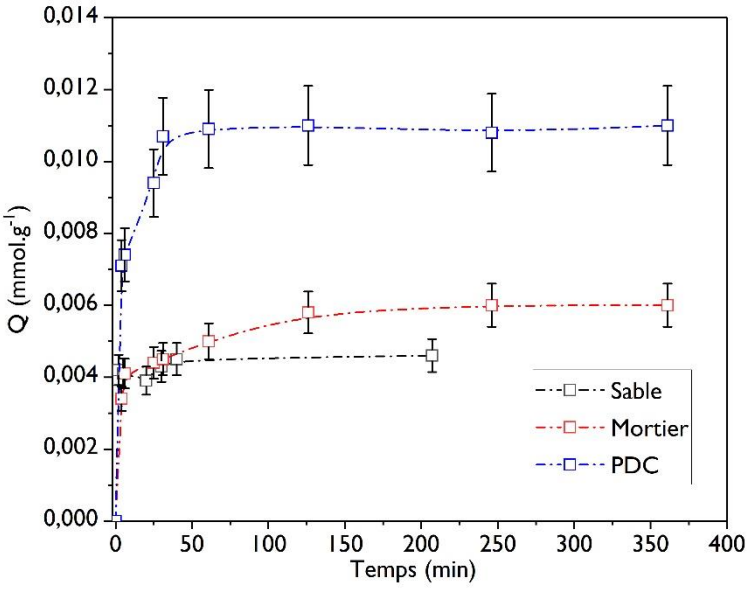


Figure 102 : Evolution au cours du temps de la capacité de sorption sur mortier, PDC et sable – S/L = 100 g.L^{-1} $[Sr^{2+}]_i$ = 4,85 mmol/L - T = 23 +/- 2°C.

L'évolution au cours du temps des capacités de sorption obtenues sur les différents éléments (sable, mortier, PDC) montrent que la sorption du strontium sur ces derniers est très rapide. En effet, la valeur de la capacité de sorption se stabilise après 30 minutes de mise en contact pour la pâte de ciment et le sable, et après environ 126 minutes pour le mortier. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus par Wieland et al. [40] ainsi que Kefei Li [42] qui ont aussi observés cette cinétique rapide.

Les valeurs de capacité de sorption à l'équilibre obtenues dans ces conditions sur des broyats de sable, de pâte de ciment et de mortier sont respectivement d'environ 5 µmol.g^{-1}, 11 µmol.g^{-1} et 6 µmol.g^{-1}. Sur la base de ces résultats, on constate que la capacité de sorption des ions strontium est environ 2 fois plus faible pour le sable que pour la pâte de ciment. De manière hypothétique, on peut supposer que la capacité de sorption mesurée sur le broyat de mortier est la somme des capacités de sorption

mesurées sur les broyats de sable et de pâte de ciment, pondérées par leur fraction massique respective au sein du mortier (équation).

$$Q_{mortier} = x(PDC).Q_{PDC} + x(sable).Q_{sable} \quad 4.2$$

avec $x(PDC)$ et $x(sable)$, les fractions massiques de pâte de ciment et de sable dans le mortier respectivement. Les fractions massiques de la pâte de ciment et du sable sont obtenues en divisant la masse de la pâte de ciment et le sable par la masse totale du mortier.

L'application d'une telle loi de mélange conduit à une valeur calculée de capacité de sorption du mortier de 6,8 µmol.g^{-1}, contre 6,0 µmol.g^{-1} mesurée, soit une erreur relative de 12,8 %.

2.2.2. Détermination de la capacité maximale de sorption

Pour déterminer la capacité de sorption maximale des broyats de sable, de pâte de ciment et de mortier, des isothermes de sorption ont été effectuées. Ces isothermes consistent à mesurer à l'équilibre la dépendance de la capacité de sorption vis-à-vis de la concentration à l'équilibre en ions strontium dans la phase aqueuse. Pour ce faire, les différents broyats ont été mis en contact dans un premier temps avec de l'eau pure dans un rapport S/L égal à 100 g.L^{-1} pendant 48 heures. A l'issue de cette échéance, du nitrate de strontium a été introduit dans la suspension via un faible volume de solution concentrée pour parvenir à une concentration en nitrate de strontium variant de 0 à 114 mmol.L^{-1}.

Au bout de 130 minutes, défini précédemment comme le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre, la composition des fractions aqueuses des suspensions a été mesurée par ICP-AES après séparation liquide – solide par filtration. L'évolution de la composition de la phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en ions strontium ainsi que le pH sont reportées sur les Figure 103 et Figure 104.

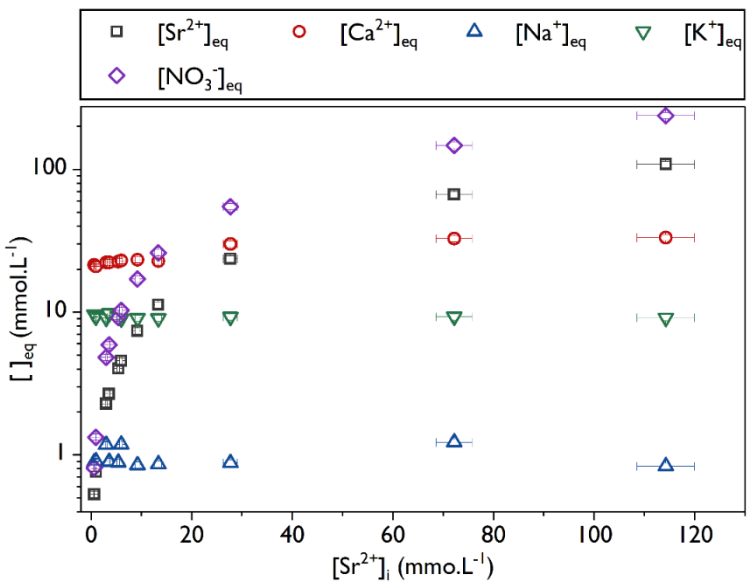


Figure 103 : Evolution de la composition de la phase aqueuse en fonction de la concentration en ions strontium initialement introduite.

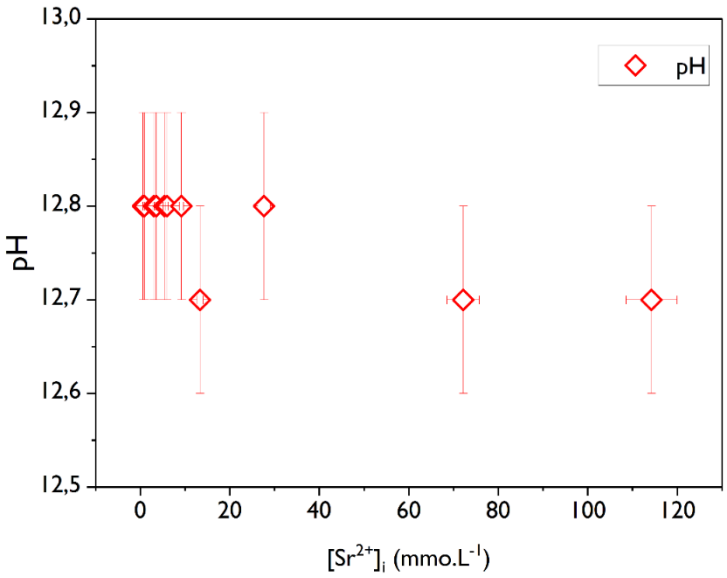


Figure 104 : Evolution du pH de la solution en fonction de la concentration en ions strontium initialement introduite.

L'augmentation de la concentration en nitrate de strontium introduite dans le système n'a pas d'impact significatif sur la composition de la phase aqueuse à l'équilibre. Les concentrations en ions alcalin et en hydroxyde restent stables quelle que soit la concentration en nitrate de strontium. Une augmentation de la teneur en ions calcium est observée lors de l'augmentation de la concentration en nitrate de strontium. Un bilan de matière entre les ions calcium et strontium ne permet pas de mettre en évidence un phénomène d'échange entre ces deux espèces, la quantité d'ions calcium accumulée en solution étant bien supérieure à la consommation d'ions strontium par la phase solide. Une pollution du nitrate de strontium utilisé par les ions calcium n'est pas exclure et doit être vérifiée. Il est à noter que les

ions nitrates s'accumulent dans la phase aqueuse lors de l'augmentation de la teneur en nitrate de strontium dans le système. Cette tendance est linéaire en fonction de la concentration en nitrate de strontium, ce qui démontre que le mortier d'adsorbe pas d'ions nitrate en solution.

De la même manière que précédemment et en appliquant l'équation 4.1, l'évolution de la capacité de sorption lors de l'augmentation de la concentration en nitrate de strontium dans le système peut être calculé afin d'obtenir une isotherme de sorption. Pour les trois broyats, mis en contact avec une concentration massique de 100 g.L^{-1}, l'isotherme de sorption obtenue est reportée sur la Figure 105.

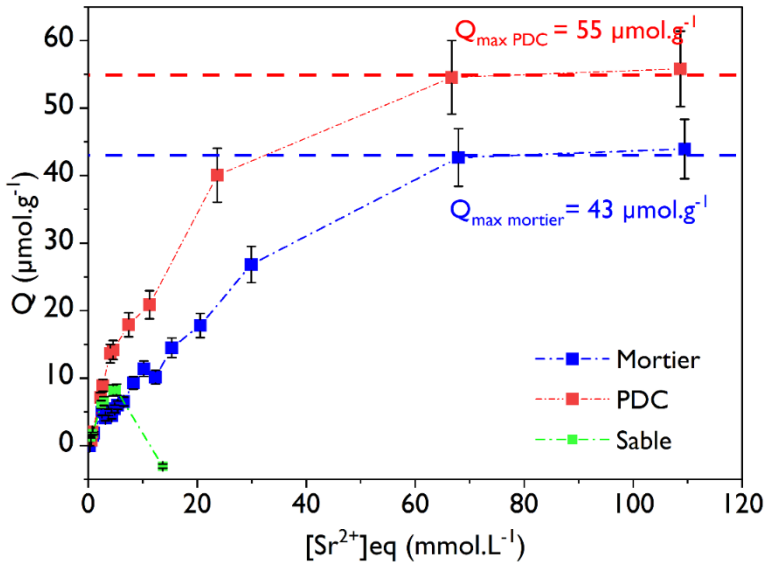


Figure 105 : Evolution de la capacité de sorption des ions strontium mesurée sur broyat de sable, d'une pâte de ciment et un mortier. S/L = 100 g.L^{-1} et T = 22 +/- 2°C.

L'augmentation de la teneur en nitrate de strontium dans le système conduit à une augmentation de la capacité de sorption des broyats, cette dernière atteignant dans ces conditions une valeur maximale stable pour une concentration en ions strontium à l'équilibre d'environ 60 mmol.L^{-1}. Ces allures d'isothermes permettent alors d'estimer la capacité maximale de sorption de la pâte de ciment et du mortier broyés à 55 et 43 µmol.g^{-1} respectivement. Les données expérimentales obtenues sur le broyat de sable n'ont pas permis de tracer un isotherme de sorption, les concentrations mesurées à l'équilibre étant supérieures aux concentrations initialement introduite dans le système. L'origine de cette incohérence n'a pas pu être identifiée et les essais mériteraient d'être répétés. On peut imaginer à ce stade une valeur de sorption du strontium sur le sable tellement faible qu'on rentrerait alors dans les limites de sensibilité des appareils analytiques. Quoiqu'il en soit, en considérant l'hypothèse grossière que seule la teneur en ciment contribue à la capacité de sorption, l'application d'une loi de mélange à partir de la capacité maximale mesurée sur mortier reste cohérente, avec une capacité maximale calculée pour la pâte de ciment égale à 54 µmol.g^{-1} contre 55 µmolg^{-1}.

2.2.3. Discussion sur les coefficients de partage des ions strontium et de leurs conséquences pour une décontamination par compresse

Sur la base de l'évolution de la capacité de sorption en fonction de la concentration en strontium en solution (Figure 102), les coefficients de partage des ions strontium dans les différents systèmes étudiés peuvent être calculés. Ce coefficient de partage, qui renseigne sur la distribution des solutés analysés entre la phase solide et la phase liquide, peut être défini par l'équation 4.3 :

$$K_d = \frac{[S]_s}{[S]_l} \qquad 4.3$$

Où $[S]_s$, $[S]_l$ sont respectivement les concentrations du soluté dans la phase solide et liquide à l'équilibre en mg.L^{-1} (ou en mol.L^{-1}).

Et l'équation 4.4 :

$$K_d = \frac{([S]_0 - [S]_{eq})}{[S]_{eq}} * \frac{V}{m} \qquad 4.4$$

Pour les trois broyats mis en contact à 22°C avec des solutions de nitrate de strontium avec une concentration massique en solide de 100 g.L^{-1}, les coefficients de partage calculés sont reportés en fonction de la concentration en ions strontium à l'équilibre après sorption sur la Figure 106.

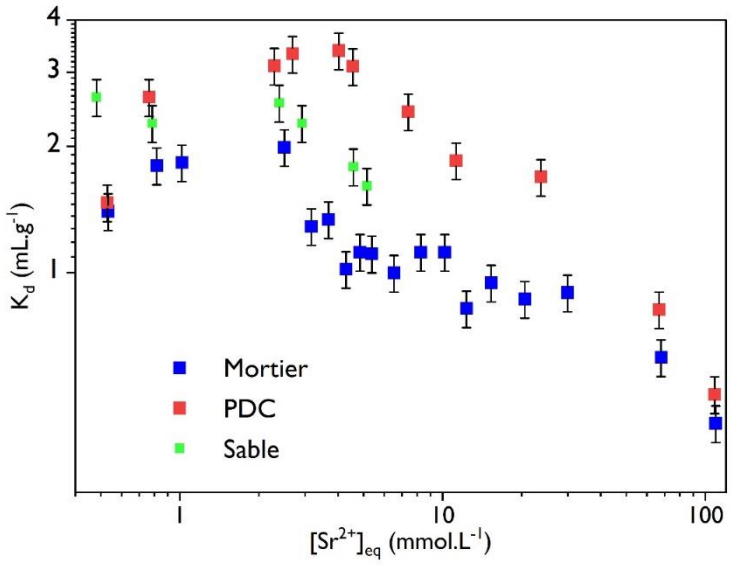


Figure 106 : Evolution du K_d en fonction de la concentration en Sr^{2+} à l'équilibre. S/L = 100 g.L^{-1} et T = 23 +/- 2°C.

Pour des valeurs de concentrations en ions strontium à l'équilibre comprise entre 0,53 et 5,12 mmol.L^{-1}, les valeurs de K_d sont globalement constantes comprises entre 2 et 3 mL.g^{-1} quel que soit le broyat

considéré. Ces valeurs sont extrêmement faibles, ce qui met en évidence que les ions strontium sont très majoritairement localisés dans la phase liquide et ne s'adsorbe qu'en très faible quantité sur les mortiers et ses composants. Ces valeurs sont cohérentes avec les données présentes dans la littérature, des valeurs de K_d reportées étant globalement comprises entre 2 et 200 $mL.g^{-1}$ [42] . Au-delà d'une concentration en ions strontium à l'équilibre de 5 $mmol.L^{-1}$, ces valeurs de K_d diminue mettant en évidence une accumulation des ions strontium en solution étant donné que la capacité maximale de sorption est dépassée dans ces conditions expérimentales.

Cette localisation des ions strontium dans la phase liquide, illustrée par les très faibles valeurs de K_d, est favorable du point de vue de l'application du procédé par compresse, notamment pour l'étude de sa faisabilité. En effet, une forte sorption des espèces par le solide aurait constitué un frein pour la décontamination par ce procédé, basé sur des phénomènes de transferts hydriques susceptibles d'entrainer les solutés.

La suite de ce chapitre est dédiée à l'étude de la faisabilité d'une décontamination d'un mortier par le procédé par compresse.

3. Contamination du mortier par une solution de nitrate de strontium

Afin d'évaluer la faisabilité de la décontamination d'un mortier par une compresse, il est nécessaire dans un premier temps de contaminer un mortier avec une solution de nitrate de strontium, puis de quantifier la profondeur de cette contamination.

3.1. Description du protocole de contamination

Afin de réaliser l'essai de contamination, un pavé droit de mortier a été extrait par découpe à la scie à fil d'une éprouvette de mortier cylindrique (d = 9 cm et h = 5 cm) conservé à 22°C et 99 % HR pendant 33 mois.

Le pavé droit de mortier ainsi obtenu a ensuite été placé dans un tube en polypropylène, et l'étanchéité entre ce tube et les faces latérales du pavé droit a été assurée en déposant une résine époxy (voir Figure 107). Cette étape d'étanchéification permet de garantir l'absence d'imbibition par les faces latérales de l'éprouvette. L'échantillon de mortier a ensuite été séché dans une étuve à 60°C, jusqu'à stabilisation de masse.

Une fois l'échantillon sec, une solution contenant 114 $mmol.L^{-1}$ de nitrate de strontium est appliquée sur la surface supérieure de l'échantillon pour permettre son imbibition par cette solution contaminante. Après 7 jours d'imbibition, la solution de nitrate de strontium est retirée de la surface de l'échantillon et l'éprouvette est pesée. La comparaison des masses de l'éprouvette avant et après imbibition a permis de calculer la masse d'eau imbibée, égale à 0,85 ± 0,03 mg. Sur la base de cette masse de solution imbibée et à partir de la valeur de porosité du mortier (15 %, voir chapitre 2), la

profondeur imbibée équivalente correspondante est de 1,6 cm, en considérant un front d'imbibition homogène.

Après cette étape d'imbibition, l'échantillon contaminé est séché à nouveau dans une étuve à 60°C jusqu'à stabilisation de sa masse. Une fois sec, l'échantillon est découpé sur sa section transversale pour évaluer la profondeur de pénétration des contaminants. Des tentatives de cartographies des échantillons ainsi obtenus par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie en microscopie électronique à balayage n'ont pas permis de conclure sur la localisation du strontium du fait de la convolution des raies caractéristique du silicium et du strontium. La spectroscopie Raman a ainsi été préférée. Le spectromètre Raman est un XploRA Plus (Horiba) équipé d'un détecteur Syncerity (refroidi à une température de −60 °C). Les spectres ont été acquis entre 50 et 1700 cm^{-1}, à raison de 5 accumulations d'une durée de 5 s chacune. Le laser utilisé, dont l'intensité est fixée à 50 % du maximum, possède une longueur d'onde λ = 532 nm et passe au travers d'un trou et d'une fente de diamètre et de largeur respectifs de 100 µm. Le réseau diffractant utilisé pour les analyses possède une densité de traits de 1800 gr/mm. La gamme de nombres d'onde du spectromètre est calibrée au moyen de l'acquisition d'un spectre sur un étalon de silicium.

La Figure 107 est une représentation schématique des différentes étapes suivies pour la contamination de l'échantillon de mortier.

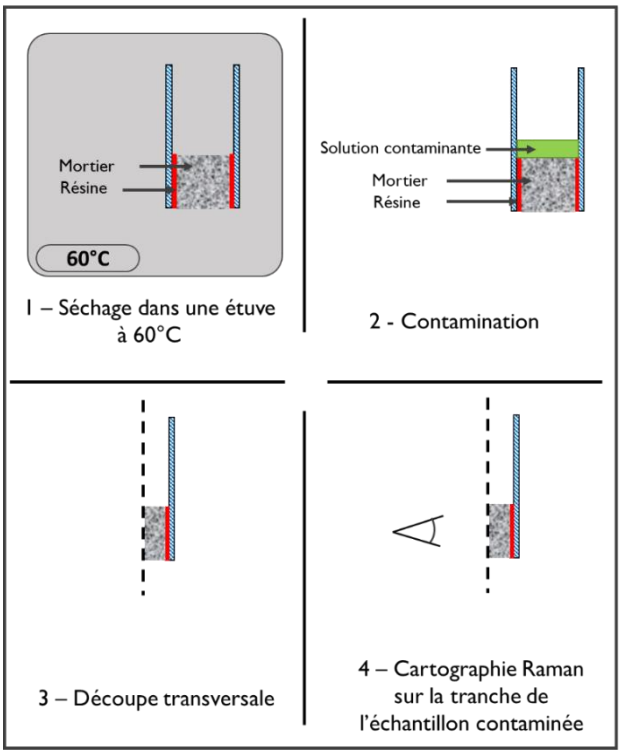


Figure 107 : Représentation schématique de l'essai de contamination d'un échantillon de mortier par du strontium.

3.2. Evaluation et mesure de la profondeur contaminée

Après avoir contaminé l'échantillon selon le protocole expérimental présenté ci-dessus, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie Raman sur la tranche de ce dernier afin d'évaluer la profondeur de pénétration des nitrates dans l'échantillon. En effet, si les ions strontium n'ont pas pu être localisés par EDS, ceux-ci ne le sont pas non plus par Raman. En revanche, la spectroscopie Raman permet de localiser les ions nitrates au sein de l'échantillon, notamment par la présence d'un déplacement Raman caractéristique situé à 1057 cm^{-1} sur les spectres (voir Figure 108). Dans la suite de ce chapitre, l'hypothèse que les ions nitrate et les ions strontium ont imbibé de la même manière dans l'échantillon a été faite, au regard de la concentration en nitrate de strontium mis en œuvre et des faibles interactions de ces espèces ioniques (Sr mais aussi nitrates, voir Figure 103) avec les phases cimentaires. Ainsi, selon cette hypothèse, déterminer la localisation des ions nitrates revient à déterminer la localisation des ions strontium.

Une succession d'acquisitions ont été réalisées sur toute la hauteur de l'échantillon sur une seule et même ligne verticale du haut vers là-bas avec un pas de 1 mm entre chaque mesure. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 108.

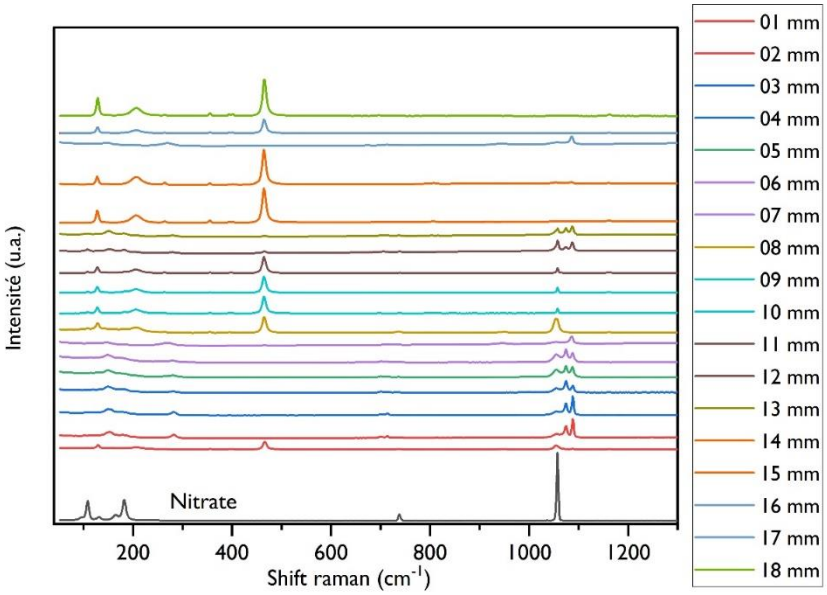


Figure 108 : Spectres Raman obtenus sur un échantillon de mortier contaminé en nitrate de strontium. La valeur nominative du spectre correspond à la distance de l'aquisition par rapport à la surface de l'échantillon ayant subi l'imbibition.

Ces spectres Raman mettent en évidence la présence d'un déplacement Raman centré autour de 1057 cm^{-1} jusqu'à une profondeur de 13 mm le long de ce profil. Au-delà de cette profondeur, aucun signal caractéristique des ions nitrate n'est observé.

Cette approche expérimentale a été répétée sur plusieurs zones d'un même échantillon (insert Figure 109). L'ensemble des résultats est reporté sur la Figure 109, sur laquelle l'aire du pic correspondant

aux ions nitrate est tracée en fonction de la profondeur à laquelle le profil a été réalisé. Sur ce même graphe, la hauteur imbibée équivalente, calculée à partir de la quantité d'eau imbibée et la porosité estimée du matériau, est symbolisé par un trait vertical rouge.

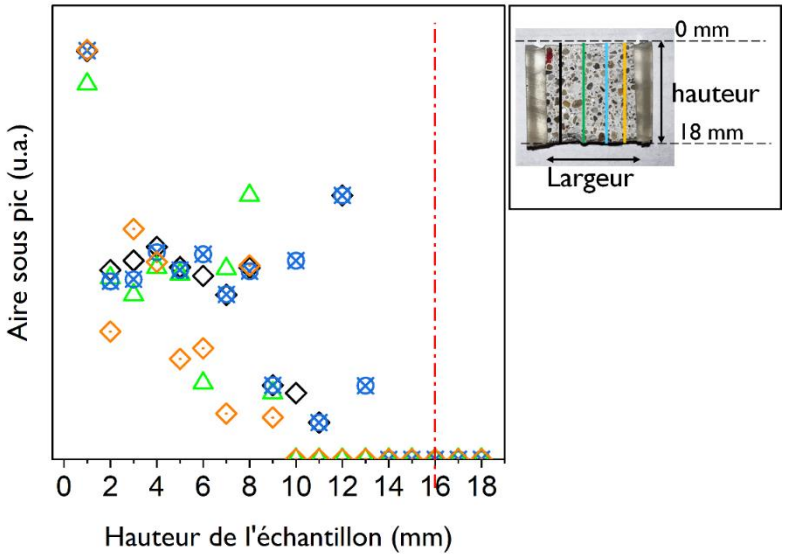


Figure 109 : Aires sous les pics situés à 1057 cm^{-1} sur les spectres Raman acquis tous les mm sur différentes zones linéaires de l'échantillon contaminé. En insert : Positionnement des zones d'acquisition sur la tranche de l'échantillon. Pour distinguer les résultats obtenus sur chaque zone, les couleurs des points sur le graphe correspondent aux couleurs des zones dans l'insert. La ligne discontinue rouge représente la profondeur théorique d'imbibition obtenue avec l'équation (voir chapitre 3) à partir de la masse d'eau imbibée et la porosité du matériau.

L'air sous pic en ordonnée sur ce graphe n'a pas vocation à donner une information quantitative sur la teneur en ions nitrate, mais donne plutôt une information binaire sur la présence ou l'absence d'ions nitrate. Ainsi, une aire de pic égale à zéro correspond à l'absence d'ions nitrate tandis qu'une valeur strictement supérieure à zéro indique la présence d'ions nitrate à cette profondeur.

Les différents profils réalisés sur les échantillons imbibés permettent d'estimer une profondeur d'échantillon au sein de laquelle les ions nitrate sont présents. Cette hauteur est comprise, sur la base de ces analyses, entre 8 et 13 mm. Il semblerait que les profondeurs imbibées varient en fonction des zones sondées. Typiquement, aucun signal Raman des nitrates n'est observé au-delà de 9 mm pour le profil orange tandis que sur le profil bleu, les nitrates sont distinguables jusqu'à 13 mm de profondeur. Ce constat pourrait être la conséquence d'un front d'imbibition de la solution hétérogène du fait de l'hétérogénéité de la structure poreuse à l'échelle des transferts hydriques, tel que discuté dans le chapitre 3.

4. Evaluation de la faisabilité de décontamination d'un mortier par une compresse

4.1.1. Description du protocole mis en œuvre pour décontaminer le mortier

Le procédé de décontamination à l'aide d'une compresse a été testé sur un mortier contaminé en suivant le protocole présenté ci-dessus. Sur la base des analyses menées, la profondeur de contamination de ces mortiers a été estimée à une dizaine de millimètre.

Pour réaliser l'essai de décontamination, une compresse à base de kaolin a été préparée (50 % massique) puis déposée sur la surface supérieure d'un mortier contaminé selon la procédure détaillée précédemment (voir partie 3.1). Le système compresse/substrat est fermé par le haut avec du Parafilm pour éviter l'évaporation de l'eau et est ensuite laissé au repos pendant 4 jours afin de favoriser l'imbibition du substrat par l'eau issue de la compresse. Ensuite, le système compresse/substrat est séché à l'aide d'un flux d'air sec. Après avoir récupérée la compresse séchée, l'échantillon est découpé dans sa section transversale afin de localiser les ions nitrate par spectroscopie Raman après décontamination. La Figure 110 est une représentation schématique des différentes étapes suivies pour la décontamination de l'échantillon de mortier.

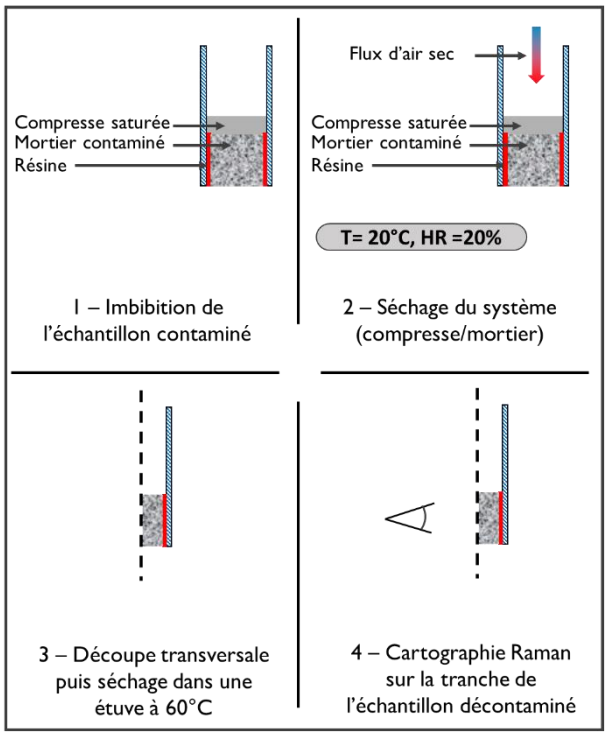


Figure 110 : Représentation schématique de l'essai de décontamination d'un échantillon de mortier par une compresse de kaolin.

4.1.2. Estimation de l'efficacité de décontamination

L'analyse par spectroscopie Raman a été réalisée sur un seul échantillon et conduite sur différentes zones pour réaliser des profils. Par exemple, des spectres Raman obtenus sur une même zone linéaire le long de l'échantillon avec un pas de 1 mm sont présentés sur la Figure 111.

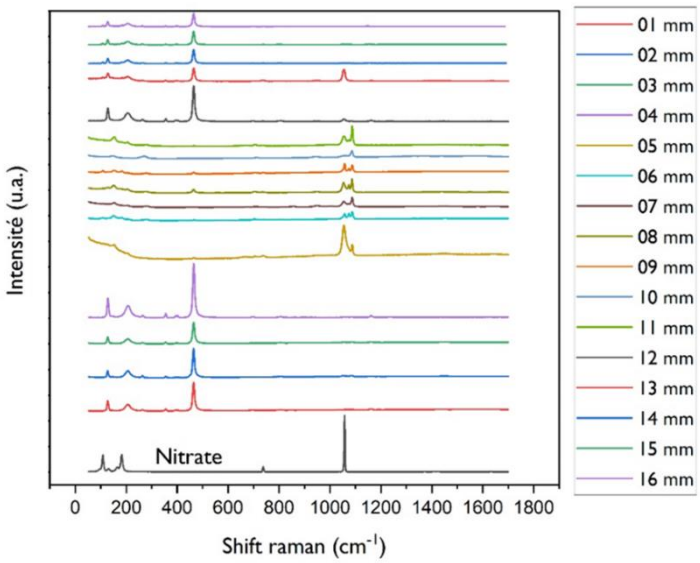


Figure 111 : Spectres Raman obtenus sur un échantillon de mortier décontaminé par une compresse.

On observe alors que les spectres Raman obtenus sur les 4 premiers millimètres de l'échantillon ne présentent plus de pic visible au déplacement Raman caractéristique de la vibration des liaisons des ions nitrate (1057 cm^{-1}). En revanche, ce pic est de nouveau observable à des profondeurs situées au-delà de ces 4 mm. Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure soit que les ions nitrate ne sont plus détectables dans ces quatre premiers millimètres, soit qu'ils ne sont plus présents. Dans les deux cas, une baisse de leur concentration dans cette zone est observée.

Ces analyses ont été réalisées sur 4 zones de l'échantillon décontaminé. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 112.

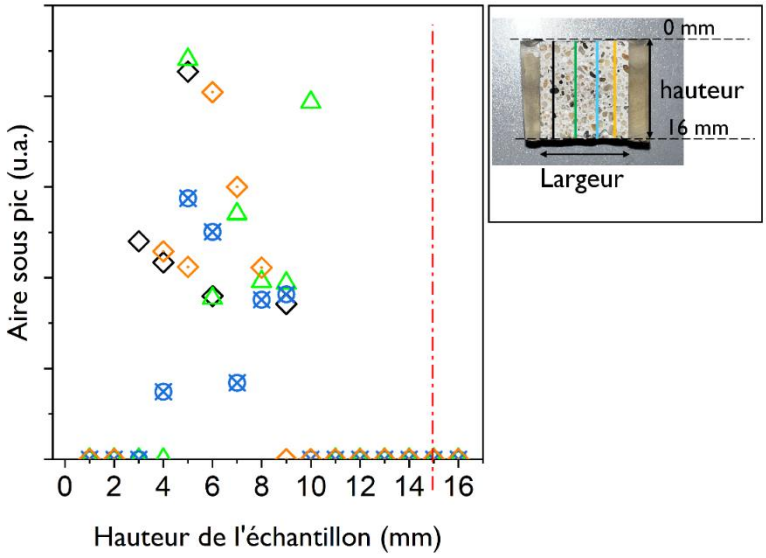


Figure 112 : Aires sous les pics situés à 1057 cm^{-1} sur les spectres Raman acquis tous les mm sur différentes zones linéaires de l'échantillon décontaminé. En insert : Positionnement des zones d'acquisition sur la tranche de l'échantillon. Pour distinguer les résultats obtenus sur chaque zone, les couleurs des points sur le graphe correspondent aux couleurs des zones dans l'insert. La ligne discontinue rouge représente la profondeur théorique d'imbibition obtenue avec l'équation 3.1 à partir de la masse d'eau imbibée et la porosité du matériau.

Le même constat que celui dressé précédemment peut être fait. Quel que soit le profil considéré, aucun signal Raman caractéristique des ions nitrate n'est observé sur les 3 – 4 premiers millimètres, tandis que des ions nitrate sont observés au-delà jusqu'à une profondeur d'une dizaine de millimètres. Ces résultats semblent confirmer qu'une partie des contaminants a été transférée vers la compresse au cours de l'étape de séchage. Des essais complémentaires doivent être dorénavant menés, notamment sur la composition de la compresse après l'application du protocole de décontamination, afin d'évaluer plus précisément si des ions nitrate et strontium y sont présents et déterminer leur concentration et donc l'efficacité de décontamination.

Nous avons ensuite tenté d'évaluer l'efficacité de décontamination de manière qualitative en calculant le rapport de la masse d'ions strontium récupérée par la compresse après décontamination sur la masse d'ions strontium initialement introduits dans le mortier pendant l'étape de contamination.

Pour calculer la masse d'ions strontium extraite du mortier, la compresse séchée est récupérée après l'expérience de décontamination afin de doser la quantité d'ions strontium qu'elle contient. Nous avons ainsi procédé à une dissolution alcaline de la compresse qui nous permet d'obtenir une solution à doser par ICP. Il est important de noter que la méthode de dissolution alcaline ne permet de dissoudre que 0,1 g de solide. Or, dans notre cas, la compresse sèche pèse 5,51 g. Pour avoir une approximation de la quantité d'ions strontium présents dans la compresse après décontamination, nous avons broyé puis mélangé la compresse en supposant obtenir une distribution homogène des ions Sr extraits dans la

poudre. La quantité finale de Sr sera alors déterminée en appliquant un coefficient multiplicateur à la masse de Sr obtenue après dosage d'une solution contenant 0,1 g de compresse dissoute.

Pour effectuer la dissolution alcaline, un mélange constitué de 0,1 g de poudre de compresse et de 0,9 g de fondant (34 % de métaborate de lithium + 66 % de tétraborate de lithium) est porté à 1200°C. Ensuite, 80 mL d'HNO_3 sont mélangés au verre fondu pour obtenir une solution à doser par ICP.

Ainsi, la quantité d'ions strontium présente dans 0,1 g de compresse a été mesurée à 0,4 $mg.L^{-1}$ par ICP. En supposant que les ions strontium sont présents de manière homogène dans la compresse, nous obtenons une masse de 1,76 mg d'ions strontium dans 5,51 g de compresse séchée, et donc extrait du mortier.

La quantité d'ions strontium présente dans la partie mortier peut quant à elle être calculée grâce au volume de solution contaminante imbibée durant la phase contamination, mesurée à 0,94 mL. Connaissant la concentration en Sr de la solution contaminante (0,114 $mol.L^{-1}$, soit 10,03 $g.L^{-1}$), nous obtenons une masse d'ions strontium de 9,42 mg transférée au mortier pendant la phase contamination.

Nous pouvons ainsi évaluer l'efficacité de décontamination selon la formule suivante :

$$ED(\%) = \frac{[\boldsymbol{Sr^{2+}}]_{\boldsymbol{compresse}}}{[\boldsymbol{Sr^{2+}}]_{\boldsymbol{mortier}}} = \frac{1{,}76}{9{,}42} * 100 = 18{,}7\% \qquad 4.5$$

Il est important de noter que cette valeur d'efficacité de décontamination n'est valable que dans les conditions de l'expérience. En effet, déterminée de cette façon, l'efficacité de décontamination est dépendant à la fois de la profondeur de contamination du mortier ainsi que la distribution de concentration des contaminants dans le matériau.

Cette valeur peut tout de même être mise en relation avec les analyses Raman présentées précédemment. Ces dernières montrent une extraction du Sr sur environ 4 mm d'un mortier contaminé artificiellement jusqu'à une profondeur d'environ 13 mm, soit grosso modo 30,7%. Les données obtenues avec les deux méthodes apparaissent ainsi du même ordre de grandeur. Une hypothèse pouvant expliquer la différence pourrait être que le Sr n'est pas distribué de manière homogène dans le mortier contaminé, notamment du fait de la présence de chemins d'imbibition préférentiels tel qu'illustré précédemment.

Ainsi, à ce stade, l'efficacité de décontamination obtenue montre que le procédé étudié pourrait permettre la récupération de contaminants présents dans la porosité d'un matériau cimentaire. Cependant, il serait intéressant de réaliser d'autres séries d'expériences en faisant varier la concentration en contaminant et la profondeur de contamination pour valider et l'efficacité de de décontamination du procédé et en identifier limites.

De plus, ces essais préliminaires supporteraient tout de même une efficacité du procédé par compresse pour décontaminer un mortier préalablement contaminé par imbibition, puis désaturé par séchage. Cette décontamination pourrait provenir du transfert de fluide ayant lieu entre la compresse et le

mortier tels qu'ils ont été identifiés en fin de chapitre 3, induisant alors un transport des ions nitrate (et donc strontium) par advection. A noter qu'un mécanisme de transport des ions par diffusion n'est pas non plus à exclure. Ces résultats méritent ainsi d'être confirmés dans les mêmes conditions, puis, si l'efficacité est confirmée, cette efficacité devra être quantifiée en évaluant notamment l'influence des conditions opératoires.

5. Conclusions et perspectives

L'ensemble des travaux présentés dans cette dernière partie nous permet de tirer plusieurs conclusions prometteuses ainsi que des perspectives à cette étude.

D'une part, les études de mise en contact d'une solution contenant du strontium avec un mortier modèle et ses composants (pâte de ciment et sable) ont démontré un phénomène de sorption rapide ainsi que des faibles capacités de sorption. Elle est notamment très faible sur le sable, un peu plus importante sur la pâte de ciment et présente des valeurs intermédiaires sur mortier. Cela nous a permis de déduire que la rétention du strontium se fait essentiellement sur les phases cimentaires. Les mécanismes recensés et admis pour décrire la rétention du strontium par les phases cimentaires sont des mécanismes d'échange d'ions entre le strontium et les CSH (partie 4.3 dans le chapitre 1) Iwaida, T *et al.* [38] ont montré que le mécanisme d'échange d'ions de Sr^{2+} contre des ions Ca^{2+} est le principal mécanisme qui décrit le processus de sorption du strontium sur les matériaux cimentaires. Nos résultats ne nous permettent pas à ce stade de valider ces mécanismes. Des essais complémentaires de mise en contact avec différentes solutions ioniques pourraient être envisagées en perspectives de ces travaux, mais n'entrent pas dans le cadre de cette étude. Si l'on revient au contexte principal de la décontamination de matériau cimentaires par des compresses, ces essais de mise en contact nous ont permis de constater que, en accord avec la littérature la rétention du strontium sur des matériaux cimentaires à base de ciment Portland est faible et donc qu'une majorité des ions strontium reste située dans la solution interstitielle dans la porosité du matériau et serait ainsi facilement récupérable par le procédé de décontamination par des compresses, c'est-à-dire sans qu'il n'y ait besoin de désorber les ions de sites réactifs spécifiques.

Des essais de contamination / décontamination d'un mortier ont été réalisée dans une seconde partie de l'étude. Grâce à la spectroscopie Raman, nous avons pu notamment évaluer approximativement la profondeur de contamination d'un mortier suite à son imbibition par une solution de nitrate de strontium. Les résultats obtenus sont cohérents avec les mécanismes d'imbibition décrits au cours du chapitre 3, fortement dépendante de la structure interne de l'échantillon et des fronts de pénétration inhomogènes.

Un essai de décontamination à l'aide d'une compresse à base de kaolin a finalement montré des résultats prometteurs en illustrant un possible déplacement des ions nitrates du mortier vers la compresse. Ce transport pourrait ainsi être engendré par un transfert de fluide ayant lieu au cours du

séchage du système compresse/mortier tel que démontré au cours du chapitre 3 et déplaçant les ions par advection. Un phénomène de diffusion n'est également pas à exclure et sa réalité physique pourrait être estimée.

Par ailleurs, il est à ce stade primordial d'étudier la répétabilité de ce résultat en réalisant notamment des cartographies Raman plus fines et plus poussées. La post-analyse de compresse par des étapes de dissolution/minéralisation suivies d'une analyse élémentaire apporterait, bien que lourde et fastidieuse, également des informations précieuses sur l'efficacité de décontamination du procédé.

Conclusion générale

La décontamination des matériaux cimentaires est d'un intérêt majeur dans l'industrie nucléaire, que ce soit dans le cadre de chantiers d'assainissement-démantèlement mais également pour des opérations de maintenance d'installation. Aujourd'hui, les procédés existants ne donnent pas entière satisfaction, notamment car ils restent basés sur l'élimination d'une couche superficielle de béton contaminé. Ainsi, ces méthodes sont des procédés de décontamination de surface et la décontamination en profondeur est problématique car nécessite l'élimination d'une importante couche de béton.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, la faisabilité d'un procédé de décontamination de matériaux cimentaires en profondeur par une compresse a été étudiée. Une compresse est une pâte humide généralement composée d'argile et/ou de cellulose ainsi qu'une solution aqueuse pouvant en effet être utilisée pour extraire des sels (ou des ions) de matériaux poreux. Le procédé consiste à appliquer la compresse saturée en eau sur la surface du matériau poreux à décontaminer. On distingue alors deux phases : la première, appelée imbibition, durant laquelle l'eau est transférée de la compresse vers le matériau poreux ce qui conduit à une solubilisation des sels ou des ions présents dans le substrat poreux. La seconde phase consiste à laisser sécher le système « compresse/substrat poreux », permettant ainsi le transfert des sels (ou ions) du substrat poreux vers la compresse. Durant cette seconde phase, les contaminants peuvent être transférés du matériau poreux à la compresse par deux mécanismes. D'une part par advection, les contaminants sont alors transportés via l'eau liquide sous l'effet des forces de rééquilibration capillaires engendrées par le séchage et qui permet à l'eau liquide de se déplacer des pores du matériau poreux jusque dans la compresse. D'autre part, ils peuvent être transportés par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration en sels (ou ions) entre la compresse et le substrat poreux.

L'adaptation d'un tel procédé sur des matériaux cimentaires contaminés par des radioéléments, tels que le strontium, cobalt, césium, est ainsi un vrai challenge et nécessite une bonne maitrise des phénomènes physico-chimiques régissante les transferts de fluides au sein des matériaux cimentaires. En effet, ces matériaux possèdent des structures multi-échelles complexes ainsi que des phases sensibles à l'humidité, pouvant rendre complexes les transferts d'eau au sein de leur réseau poreux. De plus, ce type de matériau présente des interactions chimiques avec certains contaminants et on peut retrouver des radioéléments adsorbés sur les matériaux cimentaires sur quelques millimètres voire centimètres. Ainsi, en vue d'étudier l'efficacité d'une étape de décontamination d'un matériau cimentaire par une compresse, la stratégie adoptée a consisté à diviser notre étude en deux axes principaux qui seront par la suite couplé afin de déterminer les meilleures conditions de décontamination. Le premier axe a visé à étudier les phénomènes physiques qui gouvernent les transferts d'eau entre matériau cimentaire et compresse à base de kaolin (utilisé comme compresse modèle dans cette étude) au cours deux phases du procédé décrites précédemment, à savoir

l'imbibition d'un mortier initialement sec par une compresse à base de kaolin saturée en eau puis le séchage du système compresse/mortier. Pour mener ces études, des essais macroscopiques d'imbibition/séchage ont été réalisés pour comprendre les dynamiques physiques qui gouvernent les deux phases du procédé. Ces essais ont été couplés à des techniques sophistiquées de RMN et d'IRM qui ont permis d'avoir accès à la distribution d'eau à l'intérieur de systèmes compresse/mortier tout au long du processus d'imbibition et de séchage. Tout d'abord, l'imbibition d'un mortier par de l'eau pure a été investiguée. Il a été montré que la cinétique de pénétration de l'eau dans un mortier est fortement influencée par la méthode de traitement de la surface en contact avec le liquide, et donc plus généralement par l'état de surface du matériau. De plus la dynamique de pénétration de l'eau dans le matériau cimentaire étudié se présente sous la forme d'un front incliné progressant dans l'échantillon et n'obéit pas aux hypothèses telles que décrites par modèle de Lucas-Washburn : l'eau ne pénètre pas par des effets capillaires sous la forme d'un front saturant. Or, il est difficile d'imaginer d'autres effets moteurs de l'imbibition que les effets capillaires. Ainsi, nous suggérerons que la mauvaise connectivité du réseau poreux du matériau cimentaire ne permet la pénétration par effet capillaire que dans une fraction réduite de la porosité. Cette suggestion a été confirmée grâce à un suivit par IRM d'une imbibition d'un échantillon de mortier par de l'eau pure. Nous avons alors pu montrer l'absence de front saturant bien qu'il n'y a pas, ou pratiquement pas, d'équilibre capillaire du réseau liquide. L'imbibition se déroule donc par la progression de l'eau dans des chemins spécifiques qu'elle rencontre au hasard de son avancée dans la structure. Enfin, l'étude d'une imbibition d'un échantillon de mortier par une compresse humide à montrer qu'un transfert d'eau est possible de la compresse vers le mortier et que les caractéristiques qualitatives d'imbibition du mortier sont les mêmes que celles observées avec de l'eau pure.

Les phénomènes physiques contrôlant la phase séchage du procédé ont par la suite été décrits. D'abord, nous avons étudié le séchage convectif d'un échantillon de mortier par des essais macroscopiques et RMN/IRM. Grâce à ces essais, nous avons constaté une contradiction entre phénomènes observés. En effet, les essais macroscopiques ont démontré que la vitesse de séchage diminue continuellement au cours du temps et est essentiellement indépendante de la vitesse du flux d'air, ce qui est habituellement la marque du développement d'un gradient de concentration en eau dans le matériau à l'approche de la surface libre. Cependant, les essais IRM ont montré une désaturation homogène de l'échantillon tout au long du séchage. L'origine de ce comportement pourrait être dû au développement d'un front sec de faible épaisseur, qui induirait rapidement une chute du taux de séchage, du fait d'une tortuosité élevée de la structure poreuse.

Enfin, le séchage d'un système « compresse/mortier » a été suivi par IRM. Il a été observé que le séchage du système compresse/mortier est principalement gouverné par celui de la compresse et que la compresse permet l'extraction de l'eau du mortier de façon analogue à ce que l'on obtient en son absence. Du fait des conditions d'humidité maximale imposée par la compresse à l'interface compresse-

mortier, on convient que l'eau extraite du mortier ne peut pas s'évaporer et ne peut être transportée vers la compresse que sous forme liquide. A noter également que, de cette manière, un contact hydrique est assuré tout au long du processus de séchage et des contaminants solubilisés pourraient être extraits du mortier et transportés puis adsorbés dans la compresse.

Le second volet de ces travaux de thèse fut consacré à démontré l'efficacité de décontamination d'une compresse sur un mortier artificiellement contaminé en strontium. Le strontium a ainsi été retenu car il est l'un des radionucléides les plus fréquemment retrouvés au sein des bétons des installations nucléaires. De plus, ses interactions avec les matériaux cimentaires sont relativement faibles, ce qui en fait un élément facilement récupérable par le procédé décrit dans ce manuscrit. Grâce à des essais de mise en contact, nous avons ainsi pu montrer que la majeure partie du strontium reste dans la solution interstitielle du mortier et n'est que très peu adsorbée sur les phases cimentaires.

Finalement, un essai de contamination d'un mortier – décontamination par une compresse a été réalisé. Un mortier modèle a ainsi été contaminé par imbibition par une solution de nitrate de strontium. A l'aide de la spectroscopie Raman, les ions nitrates ont pu être localisés dans le matériau, confirmant les mécanismes d'imbibition illustré précédemment. Ainsi, la répartition des ions nitrates dans le matériau a été considérée représentatives de celle des ions strontium, les deux espèces ne présentant que des faibles interactions avec des matériaux cimentaires. Après application d'une compresse et séchage du système compresse-mortier, les résultats montrent que la profondeur décontaminée est d'environ 2 à 4 mm pour un échantillon contaminé sur environ 2 cm, démontrant de cette manière la faisabilité du procédé.

Pour conclure, plusieurs directions de recherche peuvent être envisagées suite à ces travaux.

D'abord, la réalisation d'essais de décontamination supplémentaires permettrait de confirmer l'efficacité du procédé. En effet, à ce stade de l'étude, des essais préliminaires ont montré l'efficacité du procédé sur un mortier initialement contaminé. Cependant, ces résultats doivent être validés par des essais de reproductibilité dans les mêmes conditions opératoires. De plus, les mesures Raman effectuées sur la tranche d'un l'échantillon de mortier sont réalisées sous forme de pointés (points sélectionnés sur la tranche de l'échantillon), il serait donc intéressant de faire des cartographies plus fines et plus poussées, ce qui nous permettrait d'avoir une vision plus claire de la distribution des nitrates sur la tranche du mortier.

De plus, comme lors des mesures par spectroscopies Raman seuls les nitrates sont détectés par l'appareil et non pas le strontium, une analyse post-portem de la compresse pourrait être réalisée grâce à d'autres techniques capables de détecter le strontium telles que par exemple que la spectrométrie de fluorescence X ou des couplages minéralisation de la compresse - analyse ICP.

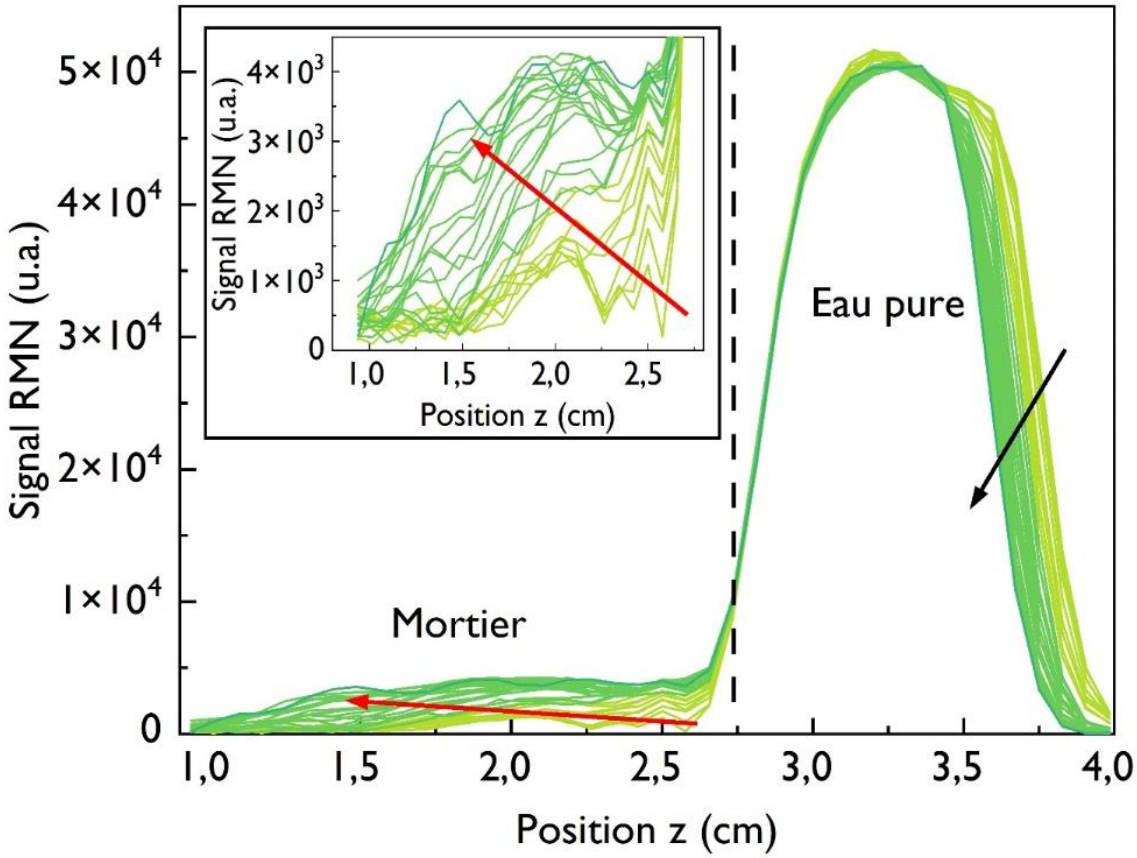
Une fois les essais de décontamination confirmés, on pourrait également s'intéresser l'extraction de contaminants ayant tendance à plus s'adsorber sur des phases cimentaires, comme le césium par exemple. Ainsi, il serait intéressant d'utiliser des solutions acides contenant éventuellement des agents

chélatants dans les compresses, ce qui favoriserait la libération des ions fixés sur le mortier et pourrait augmenter s'efficacité du procédé.

Enfin, nous pouvons aussi élargir les perspectives à plus long terme, une fois l'efficacité du procédé prouvée au niveau laboratoire, en envisageant le passage à une échelle représentative sur chantiers.

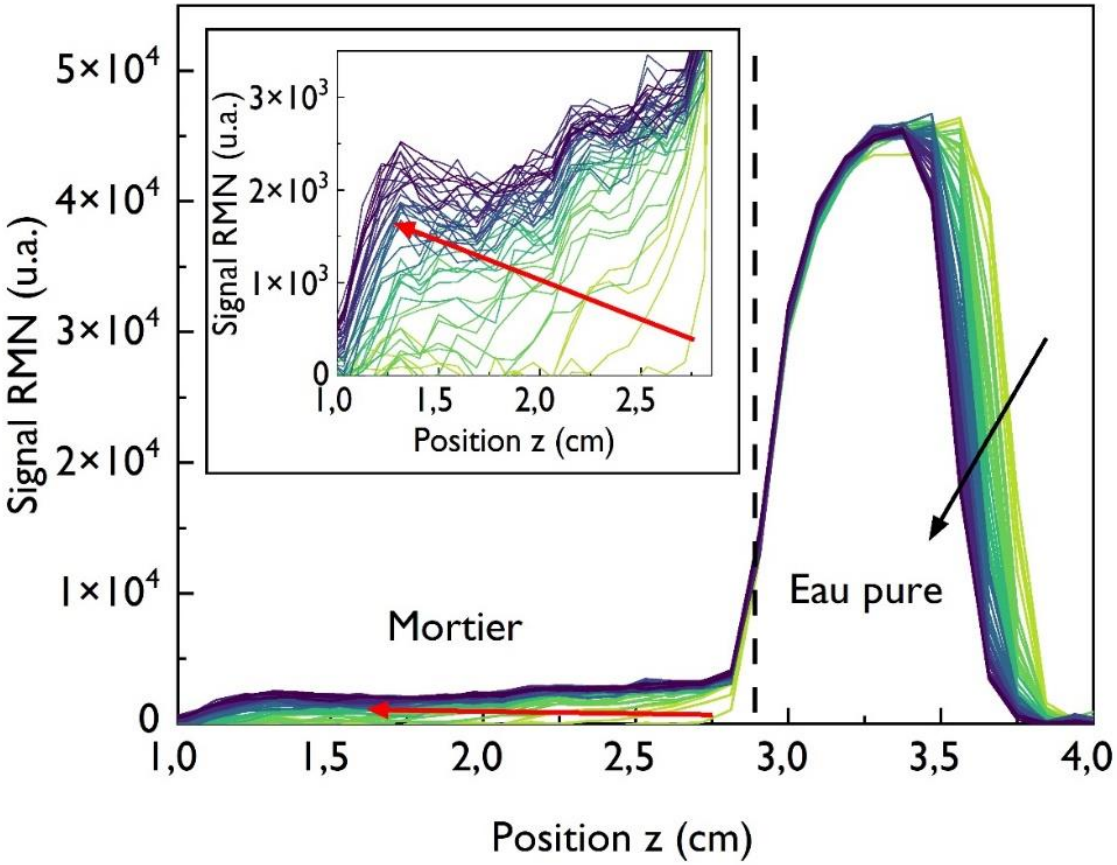
Annexes

Annexe A. Expérience d'imbibition d'un mortier par de l'eau pure (essai 1RM_IMB_2)



Profils toutes les 1 heure pour les expériences 1RM_IMB_2 (graphe principal) et zoom sur la partie eau pure (en insert). La ligne noire discontinue indique la frontière entre le mortier et l'eau pure. Les flèches sont des indicateurs visuels pour distinguer l'évolution des profils au cours du temps.

Annexe B. Expérience d'imbibition d'un mortier par de l'eau pure (essai 1RM_IMB_3)



Profils toutes les 1 heure pour les expériences 1RM_IMB_3 (graphe principal) et zoom sur la partie eau pure (en insert). La ligne noire discontinue indique la frontière entre le mortier et l'eau pure. Les flèches sont des indicateurs visuels pour distinguer l'évolution des profils au cours du temps.

Annexe C. Paramètres des séquences utilisées RMN/IRM utilisées

Tableau 16 : Paramètres de la séquence SPI pour le suivi de l'imbibition d'un échantillon de mortier par de l'eau pure

Séquence	SPI
Champs de vision (cm)	6
Résolution (mm)	0,937
Nombre de pixels	64
Timing	
Temps de répétition (ms)	100
Durée de mesure (s)	819,20
Durée du pulse dur (µs)	18,29
Puissance pulse dur (µs)	10,00
Temps spi inferieur (µs)	400
Nombre de temps SPI mesures	1
Nombre de scans	128
Spectre et gradients	
Largeur du filtre analogique de la machine (Hz)	100000,000000
Largeur spectrale du pulse (Hz)	109289,621768
Largeur spectrale du FOV (Hz)	80000,003092
Largeur spectrale de l'échantillon	73333,337410

Tableau 17 : Paramètres de la séquence SPI pour le suivi de l'imbibition d'un échantillon de mortier à partir d'une compresse de kaolin

Séquence	SPI
Champs de vision (cm)	5
Résolution (mm)	0,781
Nombre de pixels	64
Timing	
Temps de répétition (ms)	100
Durée de mesure (s)	409,60
Durée du pulse dur (µs)	18,29
Puissance pulse dur (µs)	10,00
Temps spi inferieur (µs)	400
Nombre de temps SPI mesures	1
Nombre de scans	64
Spectre et gradients	
Largeur du filtre analogique de la machine (Hz)	100000,000000
Largeur spectrale du pulse (Hz)	109289,621768
Largeur spectrale du FOV (Hz)	80000,003092
Largeur spectrale de l'échantillon	73333,337410

Tableau 18 : Paramètres de la séquence CPMG pour le suivi du séchage d'une compresse à base de kaolin

Séquence	CPMG
Nombre de scan	64
P180 (µs)	9,5
Puissance (dB)	0
Temps mort (µs)	8
Gain	67
Fréquence (Hz)	19.654665
Temps de répétition (s)	4
Pas (ou pas initial) de la CPMG (ms)	0,5
Pas max de la CPMG (ms)	1
Durée de la CPMG (ms)	200
Largeur du filtre analogique de la machine (Hz)	1000000
Temps de mesure d'un sommet d'écho (ms)	0,005

Tableau 19 : Paramètres de la séquence CPMG pour le suivi du séchage d'un mortier initialement saturé

Séquence	CPMG
Nombre de scans	256
P180 (µs)	9,5
Puissance (dB)	0
Temps mort (µs)	8
Gain	78
Fréquence (Hz)	19,654419
Temps de répétition (s)	4
Pas (ou pas initial) de la CPMG (ms)	0,06
Pas max de la CPMG (ms)	10,06
Durée de la CPMG (ms)	50
Largeur du filtre analogique de la machine (Hz)	1000000
Temps de mesure d'un sommet d'écho (ms)	0,005

Tableau 20 : Paramètres de la séquence SPI pour le suivi du séchage d'un échantillon de mortier initialement saturé en eau (selon l'axe z)

Séquence	SPI
Champs de vision (cm)	6
Résolution (mm)	0,937
Nombre de pixels	64
Timing	
Temps de répétition (ms)	100
Durée de mesure (s)	819,20
Durée du pulse dur (µs)	18,29
Puissance pulse dur (µs)	10,00
Temps spi inferieur (µs)	500
Nombre de temps SPI mesures	1
Nombre de scans	128
Spectre et gradients	
Largeur du filtre analogique de la machine (Hz)	100000,000000
Largeur spectrale du pulse (Hz)	109289,621768
Largeur spectrale du FOV (Hz)	80000,003092
Largeur spectrale de l'échantillon	73333,337410

Tableau 21 : Paramètres de la séquence SPI pour le suivi du séchage d'un échantillon de mortier initialement saturé en eau (selon l'axe X)

Séquence	SPI
Champs de vision (cm)	6
Résolution (mm)	0,937
Nombre de pixels	64
Timing	
Temps de répétition (ms)	100
Durée de mesure (s)	819,20
Durée du pulse dur (µs)	18,29
Puissance pulse dur (µs)	10,00
Temps spi inferieur (µs)	400
Nombre de temps SPI mesures	1
Nombre de scans	128
Spectre et gradients	
Largeur du filtre analogique de la machine (Hz)	100000,000000
Largeur spectrale du pulse (Hz)	109289,621768
Largeur spectrale du FOV (Hz)	80000,003092
Largeur spectrale de l'échantillon	73333,337410

Tableau 22 : Paramètres de la séquence SPI pour le suivi du séchage du système (mortier/compresse)

Séquence	SPI
Champs de vision (cm)	5
Résolution (mm)	0,781
Nombre de pixels	64
Timing	
Temps de répétition (ms)	100
Durée de mesure (s)	1638,40
Durée du pulse dur (µs)	18,29
Puissance pulse dur (µs)	10,00
Temps spi inferieur (µs)	400
Nombre de temps SPI mesures	1
Nombre de scans	256
Spectre et gradients	
Largeur du filtre analogique de la machine (Hz)	100000,000000
Largeur spectrale du pulse (Hz)	109289,621768
Largeur spectrale du FOV (Hz)	80000,003092
Largeur spectrale de l'échantillon	73333,337410

Références bibliographiques

[1] S. FAURE *et al.*, « Le traitement et la décontamination des structures, des sols et des effluents », Monographie, 2020.

[2] V. Vergès-Belmin et H. Siedel, « Desalination of Masonries and Monumental Sculptures by Poulticing: A Review / Entsalzen von Mauerwerk und Steinfiguren mit Hilfe von Kompressen: Ein Überblick », *Restoration of Buildings and Monuments*, vol. 11, janv. 2005, doi: 10.1515/rbm-2005-6000.

[3] A. Bourgès et V. Vergès-Belmin, « Comparison and optimization of five desalination systems on the inner walls of Saint Philibert Church in Dijon, France », *Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures, 22–24 October 2008, The National Museum Copenhagen, Denmark*, p. 29-40, 2008.

[4] M. N. B. BEN ABDELOUAHAB, « Développement d'un procédé super-absorbant pour la décontamination nucléaire en profondeur de matériaux poreux », thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2019.

[5] « Le nucléaire en chiffres », *EDF France*, 20 juillet 2015. https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres (consulté le 6 avril 2020).

[6] « Mise à l'arrêt définitif, démantèlement et déclassement des installations nucléaires de base », Rapport technique. ASN, 2010.

[7] « Classification des déchets radioactifs ». https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs/tout-comprendre-sur-la-radioactivite/classification (consulté le 29 mars 2020).

[8] « Andra essentiels », Inventaire national des matières et déchets radioactifs, 2019.

[9] K. S. Dickerson, M. J. Wilson-Nichols, et M. I. Morris, « Contaminated concrete: Occurrence and emerging technologies for DOE decontamination », Rapport, janv. 1995. doi: 10.2172/162678.

[10] International Atomic Energy Agency, Éd., *State of the art technology for decontamination and dismantling of nuclear facilities*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1999.

[11] S. Ben Hadj Hassine, « Electro-décontamination des matériaux cimentaires », thèse de doctorat, Toulouse 3, 2012.

[12] F. Frizon, « Décontamination électrocinétique des milieux poreux. Etude expérimentale et modélisation appliquées au césium dans les matériaux cimentaires », thèse de doctorat, Toulouse, INSA, Toulouse, INSA, 2003.

[13] J. M. P. Q. Delgado, A. S. Guimarães, V. P. de Freitas, I. Antepara, V. Kočí, et R. Černý, « Salt Damage and Rising Damp Treatment in Building Structures », *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, p. 1-13, 2016, doi: 10.1155/2016/1280894.

[14] W. Domaslowski, M. K. Lewandowska, et J. W. Lukaszewicz, « Reasearch on the conservation of brick masonries », 1998.

[15] J. Carette, « Towards Early Age Characterisation of Eco-Concrete Containing Blast-Furnace Slag and Limestone Filler », thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2015.

[16] C. Richet *et al.*, « dossier de synthèse sur le comportement à long terme des colis », dossier de référence phénoménologique« colis béton », 2004.

[17] G. C. Bye, *Portland Cement: Composition, Production and Properties*. Thomas Telford, 1999.

[18] S. Hajilar et B. Shafei, « Assessment of structural, thermal, and mechanical properties of portlandite through molecular dynamics simulations », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 244, p. 164-174, déc. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.09.026.

[19] S. Boudache, « Qualification des matériaux cimentaires exposés à l'attaque sulfatique externe : étude des mécanismes et proposition d'indicateurs », thèse de doctorat, École centrale de Nantes, 2019.

[20] P. Feng, C. Miao, et J. W. Bullard, « Factors influencing the stability of AFm and AFt in the Ca–Al–S–O–H system at 25 °C », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, n° 3, p. 1031-1041, mars 2016, doi: 10.1111/jace.13971.

[21] L. Divet, « La formation differee de l'ettringite dans les betons de parties d'ouvrages massives : Synthese des etudes de ponts degrades », *BULLETIN DES LABORATOIRES DES PONTS ET*

CHAUSSEES, n° 244/245, mai 2003, Consulté le: 20 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://trid.trb.org/view/966246

[22] S. Mindess, J. F. Young, et D. David, *Concrete*, 2eme éd. 2002.

[23] I. Pointeau, « Etude mecanistique et modelisation de la retention de radionucleides par les silicates de calcium hydrates (csh) des ciments », thèse de doctorat, Reims, 2000.

[24] R. F. Feldman et P. J. Sereda, « A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties », *Matériaux et Constructions*, vol. 1, n° 6, p. 509-520, nov. 1968, doi: 10.1007/BF02473639.

[25] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.

[26] H. D. Megaw et C. H. Kelsey, « Crystal Structure of Tobermorite », *Nature*, vol. 177, n° 4504, Art. n° 4504, févr. 1956, doi: 10.1038/177390a0.

[27] I. G. Richardson, « The calcium silicate hydrates », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 2, p. 137-158, févr. 2008.

[28] G. Geng *et al.*, « Atomic and nano-scale characterization of a 50-year-old hydrated C3S paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 77, p. 36-46, nov. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.06.010.

[29] D. H. Everett, « Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, n° 4, p. 577-638, janv. 1972, doi: 10.1351/pac197231040577.

[30] H. KALLEL, « Influence de la température et de l'hygrométrie sur le comportement instantané du béton », Thèse de doctorat, Pau et des Pays de l'Adour, 2016.

[31] H. M. Jennings, « Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage », *Mat. Struct.*, vol. 37, n° 1, p. 59-70, janv. 2004, doi: 10.1007/BF02481627.

[32] G. Ye, « Experimental study and numerical simulation of the development of the microstructure and permeability of cementitious materials. », Thèse de doctorat, Delft University Press, 2003.

[33] V. Baroghel-Bouny, « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances », thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.

[34] H. M. Jennings, « A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 1, p. 101-116, janv. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00209-4.

[35] S. Diamond, « The microstructure of cement paste and concrete a visual primer », *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, n° 8, p. 919-933, nov. 2004, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.028.

[36] C. de Sa, « Etude hydro-mécanique et thermo-mécanique du béton. Influence des gradients et des incompatibilités de déformation », thèse de doctorat, Ecole normale supérieure de Cachan, 2007.

[37] C. Michel, « Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.

[38] T. Iwaida, S. Nagasaki, et S. Tanaka, « Sorption study of strontium onto hydrated cement phases using a sequential desorption method », *Radiochimica Acta - RADIOCHIM ACTA*, vol. 88, janv. 2000, doi: 10.1524/ract.2000.88.8.483.

[39] N. D. M. Evans, « Binding mechanisms of radionuclides to cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 4, p. 543-553, avr. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.11.004.

[40] E. Wieland, J. Tits, D. Kunz, et R. Dähn, « Strontium uptake by cementitious materials », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 2, p. 403-409, janv. 2008, doi: 10.1021/es071227y.

[41] J. Tits, E. Wieland, C. J. Müller, C. Landesman, et M. H. Bradbury, « Strontium binding by calcium silicate hydrates », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 300, n° 1, p. 78-87, août 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.03.043.

[42] K. Li et X. Pang, « Sorption of radionuclides by cement-based barrier materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 65, p. 52-57, nov. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.07.013.

[43] P. Coussot, « Scaling approach of the convective drying of a porous medium », *Eur. Phys. J. B*, vol. 15, n° 3, p. 557-566, juin 2000, doi: 10.1007/s100510051160.

[44] L. Pel, A. Sawdy, et V. Voronina, « Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing », *Journal of Cultural Heritage*, vol. 11, nº 1, p. 59-67, janv. 2010, doi: 10.1016/j.culher.2009.03.007.
[45] C. Marlière, « Étude des transferts hydriques en milieu poreux en présence de polymères rétenteurs d'eau: Application au mortier », thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2013.
[46] E. W. Washburn, « The Dynamics of Capillary Flow », *Phys. Rev.*, vol. 17, nº 3, p. 273-283, mars 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.273.
[47] G. S. Barozzi et D. Angeli, « A Note on Capillary Rise in Tubes », *Energy Procedia*, vol. 45, p. 548-557, janv. 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.01.059.
[48] P. Lehmann, S. Assouline, et D. Or, « Characteristic lengths affecting evaporative drying of porous media », *Phys. Rev. E*, vol. 77, nº 5, p. 056309, mai 2008, doi: 10.1103/PhysRevE.77.056309.
[49] J. Thiery, S. Rodts, D. A. Weitz, et P. Coussot, « Drying regimes in homogeneous porous media from macro- to nanoscale », *Phys. Rev. Fluids*, vol. 2, nº 7, p. 074201, juill. 2017, doi: 10.1103/PhysRevFluids.2.074201.
[50] N. Ben Abdelouahab, A. Gossard, C. Marlière, P. Faure, S. Rodts, et P. Coussot, « Controlled imbibition in a porous medium from a soft wet material (poultice) », *Soft Matter*, vol. 15, nº 33, p. 6732-6741, 2019, doi: 10.1039/C9SM01345H.
[51] N. Ben Abdelouahab, A. Gossard, S. Rodts, B. Coasne, et P. Coussot, « Convective drying of a porous medium with a paste cover », *Eur. Phys. J. E*, vol. 42, nº 5, p. 66, mai 2019, doi: 10.1140/epje/i2019-11829-4.
[52] L. Yang, Y. Zhang, Z. Liu, P. Zhao, et C. Liu, « In-situ tracking of water transport in cement paste using X-ray computed tomography combined with CsCl enhancing », *Materials Letters*, vol. 160, p. 381-383, déc. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.08.011.
[53] J. Castro, D. Bentz, et J. Weiss, « Effect of sample conditioning on the water absorption of concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, nº 8, p. 805-813, sept. 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.05.007.
[54] N. M. Alderete, Y. A. Villagrán Zaccardi, et N. De Belie, « Mechanism of long-term capillary water uptake in cementitious materials », *Cement and Concrete Composites*, vol. 106, p. 103448, févr. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103448.
[55] Y. A. Villagrán Zaccardi, N. M. Alderete, et N. De Belie, « Improved model for capillary absorption in cementitious materials: Progress over the fourth root of time », *Cement and Concrete Research*, vol. 100, p. 153-165, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.07.003.
[56] M. A. Wilson, W. D. Hoff, C. Hall, B. McKay, et A. Hiley, « Kinetics of Moisture Expansion in Fired Clay Ceramics : a 1/4 law », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, nº 12, p. 125503, mars 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.125503.
[57] M. Saeidpour et L. Wadsö, « Evidence for anomalous water vapor sorption kinetics in cement based materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 70, p. 60-66, avr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.10.014.
[58] H. Jennings, J. Kropp, et K. Scrivener, *The Modelling of Microstructure and its Potential for Studying Transport Properties and Durability*. Springer Science & Business Media, 2013.
[59] C. Hall et T. K.-M. Tse, « Water movement in porous building materials—VII. The sorptivity of mortars », *Building and Environment*, vol. 21, nº 2, p. 113-118, janv. 1986, doi: 10.1016/0360-1323(86)90017-X.
[60] N. M. Alderete, A. Mignon, K. Schollbach, et Y. Villagrán-Zaccardi, « Deformations in Cement Pastes during Capillary Imbibition and Their Relation to Water and Isopropanol as Imbibing Liquids », *Materials*, vol. 15, nº 1, Art. nº 1, janv. 2022, doi: 10.3390/ma15010036.
[61] N. M. Alderete, Y. A. Villagrán Zaccardi, et N. De Belie, « Physical evidence of swelling as the cause of anomalous capillary water uptake by cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 120, p. 256-266, juin 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.04.001.
[62] N. Alderete *et al.*, « Capillary imbibition in mortars with natural pozzolan, limestone powder and slag evaluated through neutron radiography, electrical conductivity, and gravimetric analysis », *Cement and Concrete Research*, vol. 118, p. 57-68, avr. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.02.011.

[63] S. C. Taylor, W. D. Hoff, M. A. Wilson, et K. M. Green, « Anomalous water transport properties of Portland and blended cement-based materials », *Journal Of Materials Science Letters*, vol. 18, n° 23, p. 1925-1927, déc. 1999, doi: 10.1023/A:1006677014070.

[64] S. D. Beyea *et al.*, « Magnetic Resonance Imaging and Moisture Content Profiles of Drying Concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 28, n° 3, p. 453-463, mars 1998, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00009-X.

[65] V. Baroghel-Bouny, A. Ammouche, et H. Hornain, « Matrices cimentaires », *Revue Française de Génie Civil*, vol. 5, n° 2-3, p. 149-177, avr. 2001, doi: 10.1080/12795119.2001.9692299.

[66] A. Hadj Sadok, « Comportement des mortiers et bétons à base de ciments au laitier d'el Hadjar dans des milieux agressifs », thèse de doctorat, Université de blida 1, 2011.

[67] J. Wilson, L. Wilson, et I. Patey, « The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones: A critical review with some new insights », *Clay Minerals*, vol. 49, mai 2014, doi: 10.1180/claymin.2014.049.2.02.

[68] S. Barbier, « Study of plasma spectrometry techniques for the analysis of complex optical spectra materials : application to rare earths elements and plastics », Universite de Lyon 1, 2014.

[69] J. Frayret, J.-M. Mermet, et H. Paucot, « ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique », *Techniques d'analyse*, sept. 2012, doi: 10.51257/a-v2-p2719.

[70] « Les bases de la spectroscopie Raman », *Physitek - Fondis*, 20 juillet 2020. https://www.physitek.fr/blog-groupe-physitek/spectroscopie-raman-identification-chimique/ (consulté le 16 juin 2022).

[71] M.-T. I. I. all rights reserved, « Spectroscopie Raman ». https://www.mt.com/fr/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html (consulté le 16 juin 2022).

[72] A. Bede, A. Scurtu, et I. Ardelean, « NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions », *Cement and Concrete Research*, vol. 89, p. 56-62, nov. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.07.012.

[73] A. Valori, P. J. McDonald, et K. L. Scrivener, « The morphology of C–S–H: Lessons from 1H nuclear magnetic resonance relaxometry », *Cement and Concrete Research*, vol. 49, p. 65-81, juill. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.03.011.

[74] R. M. E. Valckenborg, L. Pel, et K. Hazrati, « Pore water distribution in mortar during drying as determined by NMR », *Materials and Structures*, p. 6.

[75] B. Kastler, D. Vetter, Z. Patay, et P. Germain, *Comprendre l'IRM: manuel d'auto-apprentissage*. Issy-les-Moulineaux: Elsevier Masson, 2011.

[76] M. Zhou, « Compréhension des mécanismes de transferts d'eau dans le bois », thèse de doctorat, Université Paris Est, 2018.

[77] K. R. Brownstein et C. E. Tarr, « Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells », *Phys. Rev. A*, vol. 19, n° 6, p. 2446-2453, juin 1979, doi: 10.1103/PhysRevA.19.2446.

[78] S. Meiboom et D. Gill, « Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times », 1958, doi: 10.1063/1.1716296.

[79] B. A. M. Nidal, G. Alban, et C. Philippe, « Application des techniques RMN pour l'étude des transferts d'eau lors du procédé de décontamination de milieux poreux par compresse », *Note Technique DEN/MAR/DE2D/SEAD/NT/DR N° 2019-02 / Indice A*, p. 52.

[80] D.-Y. MA, X.-M. WANG, M.-H. ZhANG, et X. Li, « Quantitative separation of NMR signal amplitude of water in wood on the basis of T2 ».

[81] P. F. Faure et S. Rodts, « Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes », *Magn Reson Imaging*, vol. 26, n° 8, p. 1183-1196, oct. 2008, doi: 10.1016/j.mri.2008.01.026.

[82] K. Scrivener, R. Snellings, et B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Material*, 1st Edition. 2016.

[83] N. Fischer, R. Haerdtl, et P. J. McDonald, « Observation of the redistribution of nanoscale water filled porosity in cement based materials during wetting », *Cement and Concrete Research*, vol. 68, p. 148-155, févr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.10.013.

[84] T. L. Bergman, T. L. Bergman, F. P. Incropera, D. P. DeWitt, et A. S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, 2011.

[85] E. Moudilou, « Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. », thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2002.
[86] S. Depierre, « Etude des mécanismes d'altération du verre par des eaux cimentaires », thèse de doctorat, Université des sciences et techniques de Montpellier 2, 2012.
[87] B. Lothenbach et F. Winnefeld, « Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 2, p. 209-226, févr. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.001.

Résumé : Mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la décontamination de matériaux cimentaires en profondeur par une compresse

Au cours des prochaines années, le nombre de chantiers d'assainissement et de démantèlement d'installations nucléaires devrait fortement croître. Diverses interventions de décontamination devront ainsi être effectuées afin de faciliter l'intervention des opérateurs et la gestion de déchets engendrés. Les matériaux cimentaires, principalement issus des matériaux d'infrastructure, représentent alors un volume important de matériaux contaminés et leur décontamination se révèle être un objectif important à atteindre. Dans le cadre de cette thèse, nous étudions la faisabilité d'un procédé de décontamination utilisant des compresses se présentant sous la forme de pâtes d'argile saturée en eau. Le procédé est divisé en deux phases principales : une phase d'imbibition du matériau cimentaire par l'eau contenue initialement dans la compresse permettant la solubilisation des contaminants contenus dans la porosité du matériau, puis une phase de séchage engendrant l'extraction du liquide imbibé (et contenant les contaminants) du matériau cimentaire vers la compresse. Une telle utilisation nécessite une bonne compréhension des mécanismes physico-chimiques qui contrôlent ces différentes phases. Plus précisément nous avons cherché à décrire les transferts de liquide entre la compresse et le mortier, de façon à préciser les possibilités d'extraction des contaminants en profondeur. Dans ce but nous nous sommes notamment appuyés sur des mesures par IRM qui permettent d'observer la distribution de l'eau au sein de chaque matériau au cours du temps. Nous avons ainsi montré que, durant la phase d'imbibition, l'eau pénètre en profondeur dans le mortier (plusieurs centimètres). Le processus physique de transport du liquide dans le mortier reste néanmoins complexe car il ne peut être décrit par un modèle d'imbibition capillaire standard, et l'état de surface du mortier le long de l'interface avec la compresse influence significativement la dynamique. Nous avons également montré que, durant la phase de séchage, l'eau est extraite en profondeur du matériau : la distribution spatiale du liquide reste sensiblement homogène alors que la saturation totale diminue. Nous avons enfin démontré que la compresse permet l'extraction de l'eau du mortier de façon analogue à ce que l'on obtient en son absence. Autrement dit, après une première phase de contraction de la compresse associée à son séchage partiel, l'eau est extraite du mortier et sa dynamique d'extraction n'est pas affectée par la présence de la compresse. Enfin, le procédé de décontamination du substrat initialement contaminé en strontium inactif a été évalué. Nous avons illustré une possible décontamination sur une profondeur estimée entre 2 et 4 mm pour un échantillon contaminé sur environ 13 mm, démontrant de cette manière la faisabilité du procédé.

Mots clés : décontamination nucléaire, imbibition, pâte, transfert, ciment, décontamination, séchage, IRM

Abstract: Physico-chemical mechanisms involved during the deep decontamination process of cementitious materials by a poultice

Over the next few years, the number of clean-up and dismantling projects for nuclear facilities is expected to increase significantly. Surface decontamination operation will be thus necessary to make the operator work easier and facilitate the secondary waste handling. Cementitious materials represent a significant volume of waste to be treated because they constitute a large part of the infrastructure materials. That is why their decontamination appears to be an important objective to reach. In this thesis, we have studied the feasibility of a decontamination process using poultices, which are clay-based paste sur-saturated in water. This process is divided in two main phases: an imbibition phase of the cementitious material by the water from the poultice, solubilizing the contaminants present in the material porosity, then a drying phase allowing the extraction of the soaked liquid (and containing the contaminants) from the cementitious material towards the poultice. Such an application requires a good understanding of the physico-chemical mechanisms that control the different phases of the process. More precisely, we have tried to describe the liquid transfers between the poultice and the mortar, in order to verify the possibilities of contaminant extraction in depth. For this purpose, we have used MRI measurements that allow us to observe the water distribution within each material over time. We have thus shown that, during the imbibition phase, water penetrates deep into the mortar (several centimeters). The physical process of liquid transport in the mortar remains nevertheless complex because it cannot be described by a standard capillary imbibition model, and the surface condition of the mortar along the interface with the poultice significantly influences the dynamics. We have also shown that, during the drying phase, water is extracted from the depth of the material: the spatial distribution of the liquid remains substantially homogeneous while the total saturation decreases. Finally, we have shown that the poultice allows the extraction of water from the mortar in a similar way to what is obtained in its absence. In other words, after a first phase of contraction of the compress associated with its partial drying, the water is extracted from the mortar and its extraction dynamics is not affected by the presence of the poultice. Finally, the decontamination of the substrate initially contaminated with inactive strontium was evaluated. We have shown a possible decontamination over 2-4 mm for a mortar sample contaminated on about 13 mm, demonstrating in this way the feasibility of the process.

Key words: nuclear decontamination, drying, imbibition, poultice, transfer, decontamination, cement, MRI