



HAL
open science

Les bétons bas pH - Formulation, caractérisation et étude à long terme

Maud Codina

► **To cite this version:**

Maud Codina. Les bétons bas pH - Formulation, caractérisation et étude à long terme. Sciences de l'ingénieur [physics]. INSA de Toulouse, 2007. Français. NNT : . tel-00199021

HAL Id: tel-00199021

<https://theses.hal.science/tel-00199021>

Submitted on 18 Dec 2007

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.

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES

Spécialité : Génie Civil

par

Maud CODINA

Les bétons bas pH
Formulation, caractérisation et étude à long terme

Soutenance le 20 septembre 2007

JURY

M. J-M. TORRENTI	Rapporteur
M. D. DAMIDOT	Rapporteur
M. J-P. OLLIVIER	Examineur
M. X. BOURBON	Examineur
MELLE. C. CAU-DIT-COUMES	Examineur
M. P. LE BESCOP	Examineur
M. W. PRINCE-AGBODJAN	Examineur
M. J. VERDIER	Examineur

Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets, Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule
30200 BAGNOLS SUR CEZE

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA-UPS
135, Avenue de Ranguel 31077 TOULOUSE CEDEX 4

Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs
Parc de la Croix Blanche, 1/7 Rue Jean Monnet
92298 CHATENAY MALABRY

Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles, Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay
91191 GIF SUR YVETTE

Résumé – Abstract

L'utilisation de bétons à base de ciment Portland en association avec de l'argile dans un site de stockage en profondeur de déchets radioactifs se heurterait à deux difficultés. La forte alcalinité du matériau cimentaire dégraderait les propriétés imperméables de l'argile. De plus, l'importante augmentation de température induite par l'hydratation du ciment dans un ouvrage massif pourrait provoquer des microfissures nuisibles à la durabilité du matériau. Des recherches ont donc été engagées pour mettre au point un béton permettant de pallier ces deux principaux écueils. L'objectif est d'obtenir un béton satisfaisant aux contraintes suivantes : pH de la solution interstitielle du matériau hydraté inférieur à 11 afin de limiter l'attaque alcaline de l'argile (d'où l'appellation de béton « bas pH »), échauffement inférieur à 20 °C au cours de l'hydratation, retrait modéré, performances mécaniques élevées (résistance à la compression supérieure à 70 MPa).

Plusieurs liants incorporant du ciment Portland, de la fumée de silice, des cendres volantes et / ou du laitier sont comparés. Tous ces systèmes sont caractérisés par des teneurs en ajouts très importantes, la fraction de clinker n'étant comprise qu'entre 20 et 60 %.

Après un an d'hydratation, la solution interstitielle des pâtes de liants bas pH présente des pH compris entre 11,7 et 12,2 selon la formulation, réduit de plus d'une unité par rapport aux témoins à base de CEM I ou CEM V. Cette chute de pH (comparé à celui d'un CEM I (13,5)) est concomitante *i)* d'une forte réduction de la concentration en alcalins dans la solution porale, *ii)* de la disparition ou de la diminution de la teneur en portlandite dans les matériaux, *iii)* et de l'enrichissement en silice des C-S-H. Ces liants ont été utilisés avec succès pour mettre au point des bétons bas pH haute performance (pH de la solution interstitielle compris entre 10,7 et 11,6 selon les liants) avec les outils classiques du génie civil.

Enfin, des études de lixiviation en eau désionisée montrent que les pâtes de liants bas pH se décalcifient environ 4 fois moins vite que celle à base de ciment Portland. Les évolutions minéralogiques et les flux lixiviés par l'eau pure (pH 7) à 25 °C ont pu être modélisés à l'aide du code HYTEC en associant deux modules de réactivité chimique et de transport par diffusion.

Mots clés : Liants bas pH, fumée de silice, cendre volante, laitier, formulation, solution interstitielle, C-S-H, stockage profond, alcalins, lixiviation, HYTEC.

Using of Portland cement in association with clay in a deep geological repository could present some difficulties. The clay properties may be altered by the high pH conditions set by the cement pore water. Moreover, a high temperature rise caused by cement hydration in massive concrete elements could induce microcracking of the material. Investigations have thus been carried out to formulate low-alkalinity and low-heat blended cements referred as "low-pH" binders, which would show an improved compatibility with the repository environment and which could be used to elaborate high-strength concrete. A list of specifications to be checked by the concrete materials has been defined including pore solution pH around 11, temperature rise during hydration less than 20°C, moderate shrinkage and high compression strength (superior to 70 MPa).

Several systems comprising Portland cement, a pozzolan (silica fume or fly ash) and blastfurnace slag were compared. All blends were characterized by high amounts of additions, the OPC fractions ranging only from 20 to 60%.

The pore solution pH values of the blended pastes were within the range [11.7 – 12.2] after one year of hydration. The decrease in pH as compared to a reference made with OPC was due to a *i)* strong reduction of the alkali concentration in the porewater, *ii)* depletion or decrease of the portlandite content in the blends and *iii)* enrichment of C-S-H with silica.

These low pH binders were successfully used to prepare high strength concretes (pH porewater values within the range [10.7 – 11.6] according to the binders) with usual tools of civil engineering.

Finally, leaching tests carried out in pure water indicated a very slow decalcification (reduced by a factor 4) of the blended pastes, as compared to a Portland cement paste. The mineralogical evolution and leached fluxes could be modelled by using a coupled reactive transport code (HYTEC).

Keywords: low pH binders, silica fume, fly ash, blastfurnace slag, design, interstitial solution, C-S-H, deep geological repository, alkalis, leaching test, HYTEC.

*A Vincent,
Cathy,
Céline.*

Remerciements

C'est un grand plaisir pour moi d'écrire ces quelques pages qui vont me permettre de témoigner de toute la gentillesse, la disponibilité et la qualité scientifique des personnes que j'ai côtoyées durant ces trois dernières années.

Je souhaiterais commencer ces remerciements par témoigner à Céline Cau-dit-Coumes, ingénieur au CEA de Marcoule, toute ma sympathie et toute ma gratitude. J'ai profondément conscience que c'est grâce à elle que ma thèse fut une expérience si passionnante et enrichissante. Durant les quatre années passées à ses côtés, j'ai considérablement évolué et surtout découvert le monde du ciment.

Je la remercie pour son incroyable disponibilité, sa patience et sa gentillesse, pour avoir toujours pris le temps de m'écouter sur des sujets scientifiques et personnels, pour ses relectures attentives des résumés, des articles et de la thèse, et bien sûr pour ses innombrables conseils avisés.

Je remercie M. Xavier Bourbon de l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs d'avoir suivi et financé cette thèse.

Ces 3 années de recherche se sont déroulées au Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule, au sein du Département de Traitement et de Conditionnement du Déchet dirigé successivement par M. Gilles Bordier et M. Philippe Pierrard, dans le Service des Procédés de Décontamination et d'Enrobage des Déchets dont le responsable est M. Stéphane Sarrade. Je suis très reconnaissante envers chacun de m'avoir permis d'effectuer mes travaux de recherche dans des conditions idéales.

Je voudrais vivement remercier M. Christophe Joussot-Dubien, chef du Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets (L2ED), pour les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition, ainsi que pour sa gentillesse et son écoute. Ses visites dans nos bureaux étaient toujours un moment agréable. Je le remercie également d'avoir trouvé des solutions aux problèmes administratifs et d'intendance. Et plus précisément, je le remercie de m'avoir permis de soutenir ma thèse au Château du Val de Cèze, un cadre magnifique.

Je remercie vivement M. William Prince-Agbodjan de l'INSA de Rennes d'avoir assuré la présidence de mon jury de thèse.

Je remercie également très sincèrement M. Denis Damidot et M. Jean-Michel Torrenti pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse. J'avoue avoir été impatiente de connaître vos différentes remarques.

Je remercie très sincèrement tous les membres du jury qui ont assisté à la soutenance.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers M. Jean-Pierre Ollivier du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'INSA de Toulouse d'avoir encadré mon travail et souvent recadré l'étudiante ! Vous avez le don de rendre simples et claires les situations compliquées, de rassurer les gens et de ne pas les juger. Merci de m'avoir fait l'honneur de diriger mon travail de thèse.

Je voudrais aussi remercier très chaleureusement M. Jérôme Verdier, maître de conférence au LMDC de Toulouse, pour son immense implication dans ma thèse.

Merci Jérôme de ne pas avoir compté ton temps lors de mes nombreuses venues à Toulouse. C'est à tes côtés que j'ai appris les bases du génie civil. Merci pour ton dévouement et ta patience. Je souhaite sincèrement à tous les thésards d'avoir un « Jérôme Verdier » dans leur encadrement de thèse. Même si trois cent cinquante kilomètres nous séparaient, j'ai toujours eu l'impression que tu étais dans le bureau d'à côté ! Merci pour ton réconfort personnel dans les moments un peu difficiles. J'espère que nos chemins se recroiseront à nouveau.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Patrick Le Bescop du CEA de Saclay pour sa grande implication dans ma thèse sur les sujets de l'hydratation et de la durabilité des pâtes de ciment bas pH. J'ai beaucoup apprécié nos nombreuses conversations scientifiques. Merci d'avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions avec toujours beaucoup d'intérêt et de gentillesse. Merci d'avoir toujours décroché le téléphone quand je vous appelais, car, je le sais, mes coups de fils étaient nombreux... Merci pour votre constante sollicitude lors de mes venues sur le site de Saclay. Et enfin, merci d'avoir largement contribué à mon insertion professionnelle.

Mes remerciements s'adressent également à M. Laurent Petit d'EDF pour ses conseils durant nos réunions d'avancement de thèse.

Je voudrais maintenant remercier le rayon de soleil de ma thèse : Cathy. Je la remercie d'avoir consacré une grande partie de son temps à écouter mes problèmes existentiels. On ne peut qu'aimer Cathy, car elle a cette faculté de partager pleinement les joies et les rires de chacun, de rendre unique chacun de ses interlocuteurs. Discuter avec Cathy, c'est comme traverser un monde merveilleux parsemé d'histoires cocasses, de conseils toujours simples mais efficaces, de fous rires, de solutions et jamais de problème,... Sa constante bonne humeur et sa générosité ont réellement égayé les quatre années passées à ses côtés.

J'adresse aussi tous mes remerciements à l'équipe du L2ED. Merci à...

...Didier Maurel d'avoir analysé de nombreux échantillons en chromatographie ionique et à l'ICP. Merci aussi pour tous tes conseils relatifs aux randonnées VTT, à la pratique de la natation au sein du CEA, ...

...Stéphane pour toute l'aide que tu m'as apportée lors de la préparation de mes transparents, pour ton esprit critique qui m'a beaucoup fait avancer. Merci pour ton aide la veille et le jour de la soutenance. Merci, d'une manière générale, d'avoir répondu présent à chaque fois que j'avais un petit problème. Il y eu trop peu « d'assiettes selon l'humeur du chef entre nous », j'espère que nous aurons l'occasion d'en partager d'autres.

...Fabien Frizon pour nos conversations scientifiques.

...Véronique Fournel pour nos trop peu nombreuses sorties VTT !

...Véronique Dubois pour sa gentillesse.

...Damien, mon co-bureau, Julie et Thaï d'avoir fait partie de ma fin de thèse. Après avoir passé 2 ans dans le laboratoire comme seule thésarde, votre arrivée m'a permis de partager quelques soirées vraiment agréables et pas mal de fous rires au travail.

...Lionel Campayo, pour l'aide qu'il m'a apportée lors de l'utilisation du MEB ainsi que Jean-Eric Lartigue pour les explications concernant le logiciel HYTECH.

Le L2ED de Marcoule n'a pas été mon seul laboratoire d'accueil.

Ainsi, mes remerciements les plus sincères s'adressent à toute l'équipe du Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA) du CEA de Saclay, où j'ai effectué principalement toutes les manipulations relatives à la lixiviation en eau pure.

Tous mes remerciements vont à Hugues Peycelon pour ses nombreux conseils scientifiques concernant la partie hydratation et durabilité de mes travaux de recherche, mais aussi et surtout pour m'avoir appris à utiliser le logiciel HYTECH. Merci pour avoir répondu patiemment à tous mes coups de fil et mails.

Je tiens aussi à remercier Caroline Mazoin pour le montage des bancs de lixiviation et le suivi quotidien des manipulations en mon absence. Merci aussi pour l'unique escapade à Vélizy 2 ! J'aurais bien aimé qu'il y en ait d'autres !

Merci également à Philippe Pétrini d'avoir réalisé les nombreuses manipulations d'extractions de solutions interstitielles sur les pâtes de ciment bas pH. Merci aussi d'avoir tenté l'expérience sur béton même si l'issue n'a pas été aussi concluante !

Je voudrais aussi remercier tout particulièrement William Guillot pour son incroyable bonne humeur qui rendait mes séjours au LECBA encore plus agréables. J'espère sincèrement que nous nous reverrons.

Merci aussi à Stéphane Poyet pour sa gentillesse et son agréable compagnie.

Je tiens à remercier également Cécile Blanc pour ses passionnantes séances MEB-FEG. Elles étaient réellement très instructives et conviviales à la fois. Merci Cécile de ton adorable compagnie et de t'être impliquée dans ces observations MEB comme tu l'as fait. Je voudrais aussi te remercier tout particulièrement d'avoir pris la peine de faire le voyage pour assister à ma soutenance de thèse. Cela m'a fait très plaisir.

Enfin, j'exprime ma profonde reconnaissance à Mme Cécile Richet, responsable du Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, et M. Christophe Gallé, chef du LECBA pour m'avoir accueillie dans leurs locaux ainsi que pour leur sollicitude.

Je tiens maintenant à remercier toute l'équipe du Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions de l'INSA de Toulouse pour m'avoir fait une place parmi eux dans les laboratoires de chimie ainsi que sur l'aire de malaxage !

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme Ginette Arliguie et M. Gilles Escadeillas pour m'avoir accueillie dans leur structure.

Je remercie M. Bernard Attard de m'avoir formée à l'utilisation de la presse permettant l'extraction de la solution interstitielle des matériaux cimentaires.

Merci à Frédéric Réau pour le suivi des variations dimensionnelles et pondérales, et pour les mesures de résistance en compression des éprouvettes de bétons bas pH.

Merci également à Martin Cyr pour nos conversations scientifiques sur les ajouts et pour son agréable compagnie à Montréal lors de la 12^{ème} Conférence Internationale sur la Chimie des Ciments.

Je voudrais aussi remercier Simone Julien et Maud Shettekatte pour leur aide dans les laboratoires de chimie où je l'avoue, j'étais un peu perdue au début.

Une pensée aussi pour Médou, Stéphane, Arnaud, Manu, Alexandra, Michel, Thierry ...

Et enfin je terminerai par mon premier laboratoire d'accueil du CEA de Cadarache où j'ai effectué mon stage ingénieur et le début de ma thèse.

Un grand merci à Hélène, Olivier et Laurent pour m'avoir appris les premiers gestes d'un chercheur sur les ciments. Merci pour votre gentillesse. Vous le savez déjà, j'ai adoré cette époque.

Merci à ma petite blonde préférée, Magali, pour son dynamisme, sa générosité, sa gentillesse, son sourire et sa bonne humeur. Heureusement que tu étais là lors de la phase de rédaction pour me remonter le moral à chacune de nos pauses. J'espère que notre naissante mais durable amitié sera peuplée de randonnées VTT, d'escapades neigeuses, d'apéros et de shopping !

J'ai une pensée pour tous mes amis Karim, Julien, Chouchou, Aude, Elodie, Sylvain,... Et plus particulièrement, je souhaiterais remercier Philippe, Cyril, Marceau et Elsa d'avoir eu la gentillesse de poser des jours de congé pour assister à ma soutenance.

Je remercie de tout coeur mes parents pour m'avoir donné une enfance dorée et une bonne éducation, pour m'avoir soutenue dans les moments où l'on croit que le monde va s'effondrer, pour ne m'avoir jamais mis aucune pression, pour avoir toujours trouvé que ce que je faisais était bien, pour avoir cru fort en moi, pour m'avoir donné les moyens matériels de faire des études, pour m'avoir toujours laissé faire les choix dont j'avais envie. Je leur en suis infiniment reconnaissante car je suis bien évidemment consciente que sans eux toute cette aventure n'aurait jamais eu lieu. Je sais que j'entre dans la vie active par la grande porte et que c'est grâce à eux.

Une pensée pour ma sœur adorée, ma petite princesse.

Et une autre pour mon Amour, Vincent, qui, comme je l'avais fait auparavant pour lui, ne m'a pas quittée pendant la rédaction du manuscrit !

Table des matières

ABREVIATIONS	v
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	x
<i>Introduction</i>	1
<hr/>	
<i>Chapitre I - Du ciment Portland aux ciments bas pH – Approche bibliographique</i>	5
<hr/>	
1 Rappel sur le ciment Portland	7
1.1 Historique	7
1.2 Fabrication du ciment	8
1.3 Constituants du ciment	10
1.4 Hydratation du ciment	11
1.5 Chaleur d'hydratation	13
1.5.1 <i>La solution interstitielle d'une pâte durcie d'un ciment Portland</i>	14
1.6 Conclusion : conditions nécessaires à l'obtention de liants bas pH à faible chaleur d'hydratation	16
 2 Les ciments avec ajouts	 16
2.1 Les ciments avec ajouts de composés pouzzolaniques	17
2.1.1 <i>Les ciments à la fumée de silice</i>	17
2.1.2 <i>Les ciments aux cendres volantes</i>	18
2.2 Les ciments au laitier	20
2.3 Intérêt des ciments ternaires	22
2.3.1 <i>Comparaison de la réactivité pouzzolanique des cendres volantes et de la fumée de silice</i>	22
2.3.2 <i>Intérêt des mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / cendres volantes</i>	22
2.3.3 <i>Intérêt des mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / laitier</i>	24
2.3.4 <i>Conclusion</i>	25
2.4 Les ciments normalisés – Conclusion	26
 3 Etat de l'art sur les liants bas pH	 27
3.1 Les liants bas pH à l'international	27
3.1.1 <i>Béton canadien LHHPC (low heat high performance concrete)</i>	27
3.1.2 <i>Béton japonais HFSC (high fly ash silica fume cement)</i>	29
3.1.3 <i>Le béton bas pH suédois</i>	30

3.1.4	<i>Les ciments bas pH développés en Finlande</i>	31
3.1.5	<i>Comparaison – Conclusion</i>	33
3.2	Mesure du pH d'un matériau cimentaire	34
3.3	Travaux du CEA préliminaires à notre étude	39
3.3.1	<i>Mélanges binaires</i>	40
3.3.2	<i>Mélanges ternaires</i>	40
3.3.3	<i>Conclusion : sélection des liants pour la suite de l'étude</i>	42

Chapitre II - Formulation et caractérisation de bétons bas pH **51**

1	Matériel et Méthodes	53
1.1	Composition des matières premières	53
1.2	Méthodes utilisées	55
1.2.1	<i>Gâchage des mortiers et des bétons</i>	55
1.2.2	<i>Caractérisation des matériaux frais</i>	56
1.2.3	<i>Caractérisation des matériaux durcis</i>	57
2	Formulation	59
3	Propriétés des matériaux frais	60
3.1	Bétons	60
3.1.1	<i>Air occlus et masse volumique</i>	60
3.1.2	<i>Affaissement</i>	60
3.1.3	<i>Retrait au jeune âge</i>	60
3.2	Mortiers	61
4	Propriétés des matériaux durcis	62
4.1	Etude du solide	62
4.1.1	<i>Variations dimensionnelles et pondérales</i>	62
4.1.2	<i>Résistances mécaniques</i>	66
4.1.3	<i>Porosité</i>	67
4.1.4	<i>Coefficients de diffusion des ions chlorures</i>	67
4.2	Etude de la solution interstitielle	68
5	Récapitulatif – Conclusions	70

Chapitre III - Etude de l'évolution physico-chimique des liants bas pH au cours de l'hydratation **73**

1. Matériels et méthodes	75
1.1. Etude de l'hydratation de pâtes de liants bas pH	75
1.1.1. Etude du solide	75
1.1.1.1. Caractérisations macroscopiques	75
1.1.1.2. Caractérisations minéralogiques et microstructurales	75
1.1.2. Etude de la solution interstitielle	78
1.2. Les liants bas pH après hydratation totale	79
1.3. La sorption des alcalins par les pâtes de ciment	80
2. Etude de l'hydratation de pâtes de liants bas pH	80
2.1. Etude du solide	80
2.1.1. Caractérisations macroscopiques	80
2.1.2. Caractérisations minéralogiques et microstructurales	82
2.2. Etude de la solution interstitielle	91
2.3. Comparaison des valeurs de pH des solutions porales des pâtes et des bétons	95
2.4. Récapitulatif	95
3. Les liants bas pH après hydratation totale	97
3.1. Minéralogie du solide	97
3.2. Chimie de la solution en équilibre avec le solide	98
3.2.1. Comparaison des pH obtenus avec les pH des solutions interstitielles extraites de pâtes âgées d'un an	98
3.2.2. Etude des liants binaires CEM V / fumée de silice (Q0, Q1, Q2, Q3, Q4, Q5)	99
3.3. Les systèmes en fin d'expérience sont-ils éloignés de l'équilibre thermodynamique ?	100
4. Etude de la sorption des alcalins par les pâtes de liants bas pH	105
4.1. Relâchement des alcalins par des pâtes de liants bas pH et de ciments commerciaux	105
4.2. Relation entre la valeur du pH de la solution porale et sa concentration en calcium	106
4.3. Etude du mode de sorption des alcalins dans les pâtes de liants bas pH	108
5. Conclusion	110

Chapitre IV - Durabilité des matériaux bas pH – Etude expérimentale et première approche de modélisation	115
<hr/>	
1. Introduction	117
2. Lixiviation : résultats expérimentaux	118
2.1. Matériels et méthodes	118
2.2. Caractérisation du solide dégradé	120
2.2.1. Etude des échantillons après quatre mois de lixiviation	120
2.2.2. Etude des échantillons après neuf mois de lixiviation	125
2.2.3. Comparaison des résultats obtenus sur les solides lixiviés pendant 4 et 9 mois	130
2.3. Caractérisation de la solution lixivante	131
2.3.1. Influence de la composition du liant	131
2.3.2. Influence de l'âge de l'échantillon	133
3. Récapitulatif	134
4. Lixiviation des bétons	135
5. Lixiviation : modélisation chimique	137
5.1. Données de base	138
5.2. Paramètres de modélisation	139
5.3. Résultats de la simulation	141
5.3.1. Pâte B	141
5.3.1.1. Durée de lixiviation : 4 mois	141
5.3.1.2. Durée de lixiviation : 9 mois	144
5.3.2. Pâte T1	146
5.3.2.1. Durée de lixiviation : 4 mois	146
5.3.2.2. Durée de lixiviation : 9 mois	148
6. Récapitulatif	148
Conclusion Générale	152
<hr/>	
Annexes	158
<hr/>	

Abréviations

E/C	masse d'eau / masse de ciment
L	liant = somme des ajouts (fumée de silice, cendres volantes et laitier)
E/L	masse d'eau / masse de liant
C-S-H	silicate de calcium hydraté
DRX	diffraction des rayons X
EDS	spectromètre X à dispersion d'énergie
MEB	microscope électronique à balayage
BSE	backscattered electrons
ATD	analyse thermique différentielle
ATG	analyse thermogravimétrique

Nomenclature cimentière :

C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
H	H ₂ O
F	Fe ₂ O ₃

Liste des figures

Introduction

Figure i - 1 : Concept français du scellement des alvéoles de stockage de déchets B [AND 05] _____ 2

Chapitre I - Du ciment Portland aux ciments bas pH – Approche bibliographique

Figure I - 1 : Procédé de fabrication du ciment Portland _____	9
Figure I - 2 : Flux thermique dégagé par une pâte de ciment Portland en cours d'hydratation _____	12
Figure I - 3 : Evolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton de CEM I [LON 73] _____	14
Figure I - 4 : Evolution au cours du temps du pH de la solution interstitielle d'un béton soumis à une lixiviation par l'eau pure [ATK 85] (370 kg/m ³ de ciment Portland, granulats calcaires inertes, E/C = 0,5 ; soumis au flux d'une eau sous saturée par rapport aux ions qui fixent le pH, densité de flux = 10-10 m/s) _____	15
Figure I - 5 : Composition de la phase aqueuse dans le système CaO-SiO ₂ -H ₂ O pour différentes valeurs de rapports C/S (« X » = Ca ou Si) [ATK 85] _____	15
Figure I - 6 : Localisation, dans un diagramme ternaire CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃ , des composés minéraux couramment ajoutés au ciment Portland _____	16
Figure I - 7 : Influence de la teneur en cendres volantes du liant sur le pH de la solution interstitielle des pâtes cimentaires (BD, OK et FM sont trois types de cendres volantes) [SHE 99] _____	20
Figure I - 8 : Evolution du pH de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire incorporant différentes quantités de cendres volantes en fonction du temps [SHE 99] _____	20
Figure I - 9 : Influence de l'ajout de fumée de silice sur la résistance en compression d'un béton aux cendres volantes [LAM 98] _____	23
Figure I - 10 : Evolution au cours du temps du pH des lixiviats obtenus avec les différents coulis. _____	33
Figure I - 11 : Comparaison des pH obtenus par extraction de solution interstitielle selon les 4 différentes procédures testées _____	36
Figure I - 12 : Influence de la quantité d'ajouts sur le pH de la solution porale (temps de cure : 90 jours, procédure P3) _____	36
Figure I - 13 : Influence du rapport S / L sur les valeurs de pH des différentes pâtes de ciment (temps de cure 30 jours) _____	37
Figure I - 14 : Effet de la quantité de solide dans la suspension cimentaire sur le pH du béton (NSC : CEM II 42,5R, NSWC : ciment blanc Portland CEM I 52,5, HSC : 94 % CEM II 42,5R + 6 % fumée de silice) _____	37
Figure I - 15 : Comparaison des pH obtenus mesurés à partir de la solution extraite (procédure P4) et à partir des suspensions cimentaires (S / L = 1 et 1/9) _____	38
Figure I - 16 : Effet du temps d'agitation de la suspension cimentaire sur la valeur de pH _____	39
Figure I - 17 : Abaissement du pH par remplacement d'une fraction de ciment Portland par de la fumée de silice _____	40
Figure I - 18 : Domaine de composition des liants ternaires étudiés conduisant à un pH d'équilibre inférieur à 11 (zones colorées) [CAU 06] _____	41
Figure I - 19 : Corrélations entre le pH d'équilibre et la teneur en silice dans le liant [CAU 06] _____	42

Chapitre II - Formulation et caractérisation de bétons bas pH

Figure II - 1 : Malaxeur normalisé de laboratoire (EN 196-1) _____	55
Figure II - 2 : Malaxeur de 60 L _____	56
Figure II - 3 : Dispositif pour le suivi du retrait au jeune âge _____	57
Figure II - 4 : Schéma de principe de la cellule utilisée pour l'essai de migration et photo du compartiment amont contenant l'échantillon [LOR 01] _____	58
Figure II - 5 : Evolution du retrait des 5 mélanges de béton bas pH frais durant les premières 24h _____	61
Figure II - 6 : Echauffements des mortiers bas pH normalisés _____	62

Figure II - 7 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de béton conservées en cure en milieu confiné _____	64
Figure II - 8 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de béton conservées dans l'air _____	64
Figure II - 9 : Variations pondérales des éprouvettes de béton conservées sous air (perte de masse totale ramenée à la quantité d'eau initiale dans le système) _____	65
Figure II - 10 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de béton conservées sous eau _____	66
Figure II - 11 : Variations pondérales des éprouvettes de béton conservées sous eau _____	66
Figure II - 12 : Résistance en compression des bétons bas pH et du témoin de ciment Portland mesurées à 28 jours, 90 jours et un an sur des éprouvettes 11*22 cm conservées à 100 % d'humidité relative et 20 °C _____	67

Chapitre III - Etude de l'évolution physico-chimique des liants bas pH au cours de l'hydratation

Figure III - 1 : Dosage de la portlandite par ATD/ATG _____	77
Figure III - 2 : Outil de compression pour l'extraction de solutions interstitielles _____	78
Figure III - 3 : Eprouvette cylindrique de pâte de ciment avant et après extraction du liquide interstitiel _____	78
Figure III - 4 : Chaleur dégagée par les liants bas pH et le ciment Portland lors de l'hydratation _____	81
Figure III - 5 : Evolution de la teneur en portlandite au sein des différentes pâtes pendant 2 ans de cure _____	84
Figure III - 6 : Distribution de la taille des pores pour des pâtes de ciment et de liant âgées d'un et trois mois _____	85
Figure III - 7 : Relation entre la porosité totale déterminée par l'intrusion de mercure et celle déterminée par adsorption d'eau pour des ciments normalisés CEM I et CEM V avec différents rapports E/C [GAL 01]. Les points de couleur ont été ajoutés au graphique pour pouvoir faire une comparaison avec la littérature (abscisse : porosité à l'eau à 2 ans, ordonnée : porosité au mercure à 3 mois) _____	86
Figure III - 8 : Images MEB effectuées sur quelques pâtes bas pH aux échéances de 1 et 6 mois présentant des amas de fumée de silice _____	87
Figure III - 9 : Observation d'ettringite dans la pâte CEM I à 1 mois et T1 à 6 mois _____	88
Figure III - 10 : Observation de la mullite dans T1, des phases de type hydrocalcite dans T3 et du laitier dans T2 _____	88
Figure III - 11 : Microanalyses des pâtes de ciment Portland et bas pH ainsi que du laitier. _____	89
Figure III - 12 : Evolution du rapport C/S des C-S-H en fonction de la concentration en chaux dans la solution d'équilibre (cette description concerne des phases pures de C-S-H, elle n'est à priori plus valable dès lors que d'autres éléments sont présents dans la solution d'équilibre puisqu'il y a modification de l'activité du calcium) [NON 98], [VIA 00]. _____	90
Figure III - 13 : Microanalyses des billes de cendres volantes et comparaison des amas de fumée de silice avec le liant B _____	91
Figure III - 14 : Modélisation de la courbe d'équilibre des C-S-H purs à 20°C selon Nonat [NON 04] à partir des données thermodynamiques de Barbarulo [BAR 02] et données relatives aux solutions interstitielles des pâtes de ciment bas pH âgées de 2, 6 et 12 mois _____	93
Figure III - 15 : Pourcentage d'eau liée de quelques pâtes de ciment ayant subi une cure normale ou une hydratation accélérée. Les chiffres 9 et 13 correspondent aux rapports V/M (volume d'eau / masse de liant) utilisés dans les suspensions cimentaires. Nous considérons qu'entre 80 et 630°C, la perte de masse obtenue par analyse thermogravimétrique correspond à une déshydratation des hydrates (pour $T < 80\text{ °C} \Rightarrow$ eau libre, pour $T > 630\text{ °C} \Rightarrow$ décarbonatation). _____	99
Figure III - 16 : Variation du pH des suspensions cimentaires après un an d'agitation en fonction du pourcentage de fumée de silice, de la teneur en silice et de la teneur en alcalins dans les différents liants. _____	99
Figure III - 17 : Relation entre la teneur en fumée de silice dans le liant et la quantité de K^+ solubilisé _____	100
Figure III - 18 : Influence du pH sur la balance électrique de la solution en équilibre avec le liant T1 _____	101
Figure III - 19 : Concentrations en alcalins dans la solution lixiviante en fonction du temps de contact entre la poudre et l'eau _____	105

Figure III - 20 : Concentrations en calcium et pH de la solution lixiviante en fonction du temps de contact entre la poudre et l'eau, puis pH de la solution lixiviante en fonction de sa concentration en calcium (les valeurs retenues sont les moyennes sur les 8 jours d'agitation)	107
Figure III - 21 : Pourcentage d'alcalins relâchés pour chaque type de liant après 7 et 45 jours d'agitation	109

Chapitre IV - Durabilité des matériaux bas pH – Etude expérimentale et première approche de modélisation

Figure IV - 1 : Schéma de la dégradation chimique des bétons par l'eau pure	117
Figure IV - 2 : Réacteur contenant les deux échantillons plongés dans l'eau pure	119
Figure IV - 3 : Schéma du montage de lixiviation [ADE 92a]	119
Figure IV - 4 : Zonation de la partie altérée, où chaque zone de minéralogie constante est délimitée par des fronts nets dans le matériau cimentaire à base de CEM I	120
Figure IV - 5 : Photographies de sections transversales des échantillons (B, T1, T2 et T3) après 4 mois de lixiviation (surfaces polies)	122
Figure IV - 6 : Evolution des rapports C/S en fonction de la profondeur depuis la surface exposée pour les pâtes de liant B, T1, T2 et T3 lixiviées (échéance 4 mois)	124
Figure IV - 7 : Photographies de sections transversales de pâtes (B, T1, T2 et T3) après 9 mois de lixiviation	126
Figure IV - 8 : Clichés de microscopie à balayage obtenus à partir des électrons rétrodiffusés (BSE) (liant B à gauche et liant T2 à droite). La zonation effectuée est visuelle.	127
Figure IV - 9 : Evolution des rapports C/S en fonction de la profondeur depuis la surface lixiviée pour les pâtes de liant B, T1, T2 et T3 (échéance 9 mois)	128
Figure IV - 10 : Epaisseurs dégradées mesurées à 2 échéances sur les pâtes de liants bas pH B, T2 et T3 soumises à une lixiviation par l'eau pure	131
Figure IV - 11 : Quantités d'ions hydroxyle et calcium relâchées durant la lixiviation des pâtes de liant par de l'eau pure (pH 7, 25°C)	131
Figure IV - 12 : Comparaison des flux de HSiO_3^- (droites en pointillés) et SO_4^{2-} (droites pleines) pour les pâtes de liant B et T1 lors de la dégradation en eau pure	132
Figure IV - 13 : Evolution des flux lixiviés de calcium (droites pleines) et des ions hydroxyle (droites en pointillés) pour les pâtes T1 âgées de 3 mois $\frac{1}{2}$ et 7 mois $\frac{1}{2}$	133
Figure IV - 14 : Comparaison des flux lixiviés de calcium d'une pâte de CEM V et d'un béton à base de CEM V dans une eau désionisée à pH 7 [PEY]	135
Figure IV - 15 : Flux d'ions Ca^{2+} et OH^- relâchés par les bétons T1 et CEM V lixiviés à pH 8,25	135
Figure IV - 16 : Schéma illustrant le domaine étudié en modélisation	139
Figure IV - 17 : Résultat de la modélisation des C-S-H à 25°C. Les données expérimentales proviennent de Flint et Wells [FLI 34] et Taylor [TAY 50]	141
Figure IV - 18 : Simulation du cœur sain du liant B avant la dégradation ($t = 0$)	143
Figure IV - 19 : Résultat de la simulation de la dégradation du matériau B après 4 mois de lixiviation par de l'eau désionisée (pH = 7)	143
Figure IV - 20 : Flux cumulé de HSiO_3^- en mmol/dm^2 en fonction de la racine carrée du temps dans la matrice cimentaire à l'abscisse 0,2 mm	144
Figure IV - 21 : Résultat de la simulation de la dégradation du matériau B après 9 mois de lixiviation par de l'eau désionisée (pH = 7)	145
Figure IV - 22 : Simulation du cœur sain du liant T1 avant la dégradation ($t = 0$)	147
Figure IV - 23 : Résultat de la simulation de la dégradation du matériau T1 après 4 mois de lixiviation par de l'eau désionisée (pH = 7)	147
Figure IV - 24 : Résultat de la simulation de la dégradation du matériau T1 après 9 mois de lixiviation par de l'eau désionisée (pH = 7)	148

Conclusions – Perspectives

Figure C - 1 : Cartographies élémentaires de silicium réalisées sur des pâtes contenant 40 % de fumée de silice et 60 % de CEM I (E/L = 0,5) âgées de 16 mois (gauche) et 28 jours (droite)	155
---	-----

Annexes

- Figure A - 1 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant B lixiviée pendant 4 mois 162*
Figure A - 2 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T1 lixiviée pendant 4 mois 163
Figure A - 3 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T2 lixiviée pendant 4 mois 163
Figure A - 4 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T3 lixiviée pendant 4 mois 164
Figure A - 5 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant B lixiviée pendant 9 mois 164
Figure A - 6 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T1 lixiviée pendant 9 mois 165
Figure A - 7 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T2 lixiviée pendant 9 mois 166
Figure A - 8 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T3 lixiviée pendant 9 mois 167

Liste des tableaux

Chapitre I - Du ciment Portland aux ciments bas pH – Approche bibliographique

Tableau I - 1 : Les constituants du clinker _____	10
Tableau I - 2 : Teneurs massiques des principaux composés du clinker _____	11
Tableau I - 3 : Produits d'hydratation du clinker _____	13
Tableau I - 4 : Chaleur d'hydratation des constituants du ciment Portland [BAR 94] _____	13
Tableau I - 5 : Influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires _____	17
Tableau I - 6 : Composition de la solution extraite de pâtes de CEM I avec ou sans fumée de silice [AND 89] _____	18
Tableau I - 7 : Action des cendres volantes sur les propriétés d'un matériau cimentaire _____	19
Tableau I - 8 : Taux d'hydratation de cendres volantes en fonction de leur taux d'incorporation dans une pâte de CEM I [TAY 85] _____	19
Tableau I - 9 : Influence du laitier sur les propriétés des matériaux cimentaires _____	21
Tableau I - 10 : Influence des cendres volantes et de la fumée de silice sur la chaleur d'hydratation d'une pâte de CEM I _____	23
Tableau I - 11 : Teneur en portlandite au sein de pâtes de ciment [MEH 82] _____	23
Tableau I - 12 : Influence de la fumée de silice et des cendres volantes sur le coefficient de diffusion des chlorures au sein de bétons [THO 99] _____	24
Tableau I - 13 : Influence de la fumée de silice et des cendres volantes sur la teneur en alcalins des solutions interstitielles des pâtes cimentaires [SHE 02] _____	24
Tableau I - 14 : Gain de résistance entre 28 et 90 jours de mortiers ternaires CEM I / fumée de silice / laitier et d'un mortier binaire CEM I / laitier _____	24
Tableau I - 15 : Porosité totale et volume des micropores de 3 mortiers confectionnés à partir d'un liant ternaire CEM I / fumée de silice / laitier et d'un mortier à base d'un ciment au laitier [BAG 98] _____	24
Tableau I - 16 : Échauffements de bétons incorporant du CEM I, du laitier et / ou de la fumée de silice pendant l'hydratation _____	25
Tableau I - 17 : Comparaison de résistances mécaniques de bétons incorporant du CEM I, du laitier et / ou de la fumée de silice _____	25
Tableau I - 18 : Classification normalisée des ciments _____	26
Tableau I - 19 : Composition du béton LHHPC _____	28
Tableau I - 20 : Composition du béton auto-plaçant _____	29
Tableau I - 21 : Propriétés du béton auto-plaçant _____	30
Tableau I - 22 : Lixiviation des pâtes de CEM I, CEM V et OSF _____	30
Tableau I - 23 : Formulations de bétons bas pH développées en Suède (masses en kg pour 1 m ³) _____	31
Tableau I - 24 : Propriétés des bétons bas pH développés en Suède _____	31
Tableau I - 25 : Compositions des liants testés par les finlandais _____	32
Tableau I - 26 : Comparaison des différents matériaux bas pH japonais, suédois, canadiens et finlandais _____	35
Tableau I - 27 : Récapitulatif des différentes expériences menées par Hidalgo et al. _____	35
Tableau I - 28 : Comparaison des pH mesurés selon les deux méthodes pour 2 bétons et un mortier _____	38

Chapitre II - Formulation et caractérisation de bétons bas pH

Tableau II - 1 : Caractéristiques des constituants des liants _____	53
Tableau II - 2 : Composition minéralogique du ciment Portland (estimée à l'aide la formule de Bogue [BOG 55]) _____	53
Tableau II - 3 : Caractéristiques des granulats _____	54
Tableau II - 4 : Caractéristiques du superplastifiant _____	54
Tableau II - 5 : Composition des bétons étudiés _____	60
Tableau II - 6 : Masses volumiques (en kg/m ³) et quantité d'air occlus des mélanges étudiés _____	60
Tableau II - 7 : Affaissements mesurés sur les bétons à l'état frais _____	60
Tableau II - 8 : Relation entre la teneur en clinker des liants bas pH et les échauffements qu'ils présentent pendant l'hydratation _____	62
Tableau II - 9 : Porosité totale accessible à l'eau des bétons bas pH à l'échéance d'un an _____	67

Tableau II - 10 : Bilan des quantités de chlorures présents dans le béton en contact avec la solution de NaCl en fonction de la profondeur	68
Tableau II - 11 : Récapitulatif des caractéristiques des solutions extraites des bétons bas pH	69
Tableau II - 12 : Récapitulatif des caractéristiques des suspensions préparées à partir de bétons bas pH	69
Tableau II - 13 : Age des bétons bas pH au moment des extractions et de la préparation des suspensions	69
Tableau II - 14 : Caractéristiques de chaque béton bas pH étudié	70

Chapitre III - Etude de l'évolution physico-chimique des liants bas pH au cours de l'hydratation

Tableau III - 1 : Technique d'analyse minéralogique des matériaux cimentaires	76
Tableau III - 2 : Technique d'analyse minéralogique des matériaux cimentaires	76
Tableau III - 3 : Technique d'analyse microstructurale des matériaux cimentaires	77
Tableau III - 4 : Composition (pourcentage massique) des liants soumis à une hydratation accélérée	79
Tableau III - 5 : Dérivée maximale de la chaleur d'hydratation en J/g de liant en fonction du temps	81
Tableau III - 6 : Récapitulatif des différents temps de prise selon les formulations étudiées	81
Tableau III - 7 : Analyse des phases anhydres par DRX	82
Tableau III - 8 : Présence ou non de la phase portlandite durant deux ans de cure en sac étanche et température ambiante	83
Tableau III - 9 : Minéralogie des pâtes de ciment étudiées analysées par DRX à l'échéance de deux ans	83
Tableau III - 10 : Influence de la composition du liant sur la teneur en portlandite de pâtes de ciment hydratées [TAY 85]	84
Tableau III - 11 : Porosité totale (% volumique) mesurée par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment étudiées	85
Tableau III - 12 : Porosité totale accessible à l'eau de 4 pâtes de ciment étudiées	85
Tableau III - 13 : Mesure du pH des solutions interstitielles extraites et des suspensions cimentaires	91
Tableau III - 14 : Pourcentage en masse des alcalins présents dans le CEM I et le CEM V	92
Tableau III - 15 : $[Na^+]$, $[K^+]$, $[Ca^{2+}]$ et $[SO_4^{2-}]$ (mmol/L) dans les solutions extraites par compression	93
Tableau III - 16 : Comparaison des différents pH mesurés dans la solution interstitielle et calculés à partir de Chess	94
Tableau III - 17 : Valeurs des pH des pâtes et des bétons B, T1, T2 et T3 des solutions porales obtenues par compression	95
Tableau III - 18 : Minéralogie de la phase solide analysée en fin d'essai pour toutes les formulations par diffraction des rayons X	97
Tableau III - 19 : pH de la suspension cimentaire et de la solution interstitielle à un an pour les différentes formulations étudiées	98
Tableau III - 20 : Récapitulatif des pH et teneurs (en mmol/L) en ions dans la phase liquide des suspensions cimentaires. Les teneurs en fer sont toutes inférieures à la limite de détection de l'appareil. (erreur de $\pm 10\%$ pour les teneurs en calcium, potassium, sodium, aluminium, magnésium, de $\pm 5\%$ pour les sulfates et 0,1 unité pour le pH)	100
Tableau III - 21 : Comparaison entre les pH mesurés sur les suspensions cimentaires et les pH calculés par le logiciel Chess d'après les concentrations des différents éléments présents	100
Tableau III - 22 : Concentrations en mmol/L des différents éléments composant les liants étudiés	102
Tableau III - 23 : Comparaison de l'état des systèmes obtenu par l'expérience à celui calculé à l'équilibre thermodynamique (concentrations en mmol/L)	103
Tableau III - 24 : Influence de la composition du liant sur le pourcentage d'alcalins qui passent dans la solution interstitielle par rapport à la teneur totale en alcalins de ces derniers	105
Tableau III - 25 : Pourcentage d'alcalins relâchés en solution (par rapport aux teneurs initiales des liants) par les différents liants étudiés après 8 jours de lixiviation des poudres dans l'eau pure	106
Tableau III - 26 : Exemples de variations de pH obtenues lorsque les alcalins sont pris ou non en compte dans le calcul $pH = 14 + \log [OH^-]$ (les calculs sont basés sur les valeurs des concentrations obtenues après 8 jours d'agitation)	107
Tableau III - 27 : Récapitulatif des concentrations en alcalins avant et après renouvellement des solutions dans les suspensions cimentaires (V/M = 9 mL/g)	108

Chapitre IV - Durabilité des matériaux bas pH – Etude expérimentale et première approche de modélisation

Tableau IV - 1 : Récapitulatif des résultats obtenus par microscopie optique, par observations MEB (BSE et EDS) et par DRX sur les échantillons lixiviés pendant 4 mois _____	125
Tableau IV - 2 : Valeur des rapports CaO/SiO ₂ des cœurs sains des matériaux B, T1, T2 et T3 à 16 mois environ (échantillons âgés de 7 mois avant une lixiviation de 9 mois) _____	129
Tableau IV - 3 : Récapitulatif des résultats obtenus par microscopie optique, par observations MEB (BSE et analyses EDS) et par DRX sur les échantillons lixiviés pendant 9 mois _____	129
Tableau IV - 4 : Récapitulatif des épaisseurs dégradées (déterminées par les profils C/S) et des valeurs des rapports C/S des cœurs sains des différentes pâtes lixiviées _____	130
Tableau IV - 5 : Estimation des cinétiques d'avancée des fronts de dégradation des pâtes B, T2 et T3 et comparaison avec deux données de la littérature [RIC 04] (E/C = 0,4) _____	130
Tableau IV - 6 : Flux cumulés de OH ⁻ et de Ca ²⁺ pour les pâtes bas pH B, T1, T2 et T3 lors de la lixiviation _____	132
Tableau IV - 7 : Valeurs des flux cumulés de HSiO ₃ ⁻ et de SO ₄ ²⁻ pour les pâtes de liant B et T1 lors de la lixiviation. Les données en italique proviennent de la littérature [ADE 92a]. Elles résultent de la lixiviation d'une pâte de CEM I de rapport E/C = 0,4. _____	132
Tableau IV - 8 : Valeurs des flux cumulés des ions OH ⁻ et Ca ²⁺ pour la pâte de liant T1 âgée de 3 mois ½ et 7 mois ½ _____	133
Tableau IV - 9 : Récapitulatif des flux d'ions hydroxyle et calcium relâchés par les pâtes (lixiviées à pH 7) T1 et CEM V et les bétons (lixiviés à pH 8,25) correspondants _____	136
Tableau IV - 10 : Estimation, pour 150 g de pâte, du nombre de moles d'oxydes et d'eau _____	138
Tableau IV - 11 : Teneurs en minéraux et porosité pour la simulation HYTEC _____	139
Tableau IV - 12 : Compositions en mmol/L des solutions extraites sur des pâtes de liant âgées d'un an _____	139
Tableau IV - 13 : Comparaison des flux lixiviés modélisés et expérimentaux pour le liant B (paramètres ajustés : $\alpha = 5$, $D_{ap} = 5 \cdot 10^{-12}$ m ² /s) _____	142
Tableau IV - 14 : Comparaison des flux lixiviés modélisés et expérimentaux pour le liant T1 _____	146

Conclusions- Perspective

Tableau C - 1 : Influence des teneurs en liant et en eau sur les propriétés des bétons bas pH _____	153
Tableau C - 2 : Composition des liants bas pH étudiés dans ce travail _____	153
Tableau C - 3 : Composition de la solution souterraine dans le massif Callovo Oxfordien de Bure (mmol/L) [GAU 06] _____	156

INTRODUCTION

Introduction

Le concept de stockage en profondeur des déchets radioactifs de moyenne et haute activité à vie longue repose sur l'idée qu'il existe des formations géologiques capables d'assurer le confinement des colis de déchets qui y seraient déposés sur de très longues durées, jusqu'à ce que les déchets reviennent à un niveau de radioactivité négligeable [AND 05]. Ce sont le milieu géologique (argile, granite, sel,...) et les architectures de stockage qui doivent assurer, à très long terme, le confinement des radionucléides à vie longue qui pourraient être relâchés dans la biosphère afin de protéger les personnes et l'environnement.

Certains des travaux menés par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) sur l'argile visent à concevoir un stockage en profondeur qui préserve les propriétés favorables du milieu géologique sur de très longues durées malgré les perturbations (thermiques, chimiques et mécaniques) imposées au milieu tant par les colis de déchets qui peuvent émettre de la chaleur que par la construction, l'exploitation et la dégradation des constituants du stockage (colis, alvéoles, galeries) à long terme.

Par la nature et l'agencement de leurs minéraux ainsi que par leur forte compacité et leur faible perméabilité, les formations argileuses profondes, comme celle du Callovo-Oxfordien du site de Meuse/Haute-Marne âgée d'environ 155 millions d'années, présentent des propriétés intrinsèques intéressantes pour l'étude d'un stockage géologique de déchets radioactifs. La faible perméabilité de ces formations composées d'argilite (c'est-à-dire d'un mélange de minéraux argileux, de carbonates et de quartz) implique des circulations d'eau (principal facteur susceptible d'altérer les colis et de dissoudre et transporter les radionucléides) très faibles. En effet, les minéraux argileux sont composés de cristaux microscopiques en forme de feuillets dont les éléments principaux sont la silice et l'alumine, et entre lesquels des molécules d'eau sont piégées.

La construction et l'exploitation d'un éventuel stockage vont faire pénétrer des éléments extérieurs dans l'argilite. Certains de ces éléments sont produits par la dégradation à terme des matériaux du stockage. Ainsi, la dégradation des bétons libère des éléments comme le calcium, le sodium et le potassium ainsi que les anions hydroxyle associés (appelé panache alcalin) qui peuvent modifier les propriétés de confinement du milieu géologique et des barrières à base d'argile gonflante au travers de changements minéralogiques (dissolution du quartz et des minéraux argileux, précipitation de calcite et d'autres minéraux silicatés, telles que des zéolites).

Afin de minimiser les impacts que pourraient générer une structure en béton et notamment le pH élevé de la solution porale des bétons à base de ciment Portland, sur les propriétés confinantes du bouchon d'argile, une étude a été entreprise sur des bétons dit « bas pH ».

Où seraient utilisés les bétons bas pH ?

Les bétons bas pH pourraient être utilisés comme massifs d'appui de scellements en argile gonflante (Figure i - 1). Ils serviraient à confiner mécaniquement les bouchons de bentonite venant obturer les alvéoles de stockage des déchets de moyenne activité à vie longue.

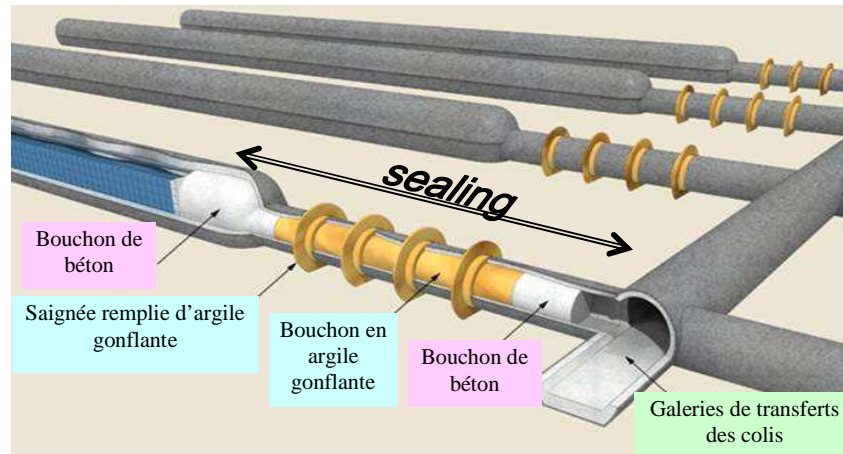


Figure i - 1 : Concept français du scellement des alvéoles de stockage de déchets B [AND 05]

Ci-dessous, les cotes de la Figure i - 1 :

- du fond de l'alvéole jusqu'au premier bouchon en béton : 200 m, pour un diamètre de galerie de l'ordre de 11 mètres,
- le scellement : 50 m de longueur pour un diamètre de 6 m,
- le diamètre de la galerie d'accès est de l'ordre de 10 m,
- la longueur des bouchons de béton est de l'ordre de 8 à 10 m,
- noyau en argile gonflante : 35 m environ

Dans le cadre de cette application de scellement des galeries, l'utilisation de bétons traditionnels à base de ciment Portland se heurterait à deux difficultés :

- les propriétés physiques et chimiques du bouchon d'alvéole seraient altérées par la solution interstitielle de pH élevé contenue dans les pores du béton [ALE 05],
- la forte augmentation de température induite par l'hydratation du ciment dans le massif d'appui pourrait provoquer des microfissures nuisibles à la durabilité du matériau.

Des recherches ont donc été engagées pour mettre au point un béton permettant d'éviter ces deux principaux écueils. L'objectif est de formuler un béton satisfaisant aux contraintes suivantes :

- ① pH de la solution interstitielle du matériau hydraté inférieur à 11 afin de limiter l'attaque alcaline de l'argile (d'où l'appellation de béton « bas pH »),
 - ② faible chaleur d'hydratation (élévation de température inférieure ou égale à 20°C sur mortiers en conditions semi adiabatiques),
 - ③ retrait modéré,
 - ④ performances mécaniques élevées (résistance à la compression supérieure à 70 MPa à long terme), facteur de pérennité des ouvrages réalisés.
- Mais aussi, pour des raisons pratiques :
- ⑤ facilité d'approvisionnement des constituants,
 - ⑥ ouvrabilité plastique du béton mis au point.

Suite à ces observations, des ajouts massifs de fumée de silice, de cendres volantes et / ou de laitier vont être utilisés en combinaison avec un ciment Portland afin de mettre au point différents types de liants.

Ce mémoire présente le travail de recherche que nous avons effectué au sein du Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets (L2ED) et d'Etude du Comportement des Bétons et Argiles (LECBA) du Commissariat à l'Energie Atomique, ainsi que du Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'INSA – UPS de Toulouse, pour formuler et caractériser des matériaux satisfaisant à ce cahier des charges.

Dans un premier chapitre, à partir de l'analyse des propriétés chimiques d'une pâte de ciment Portland, nous montrons comment élaborer un liant bas pH en restant dans le système des ciments silico-calciques. Nous effectuons ensuite une revue des liants bas pH en cours de développement et sélectionnons cinq formulations qui serviront de base à notre étude expérimentale.

La seconde partie est consacrée à la formulation de bétons satisfaisant aux spécifications qui nous ont été fixées. Elle inclut des essais de mise en œuvre et de caractérisation des principales propriétés physiques des matériaux obtenus (ouvrabilité, chaleur d'hydratation, résistances mécaniques, stabilité dimensionnelle, coefficient de diffusion).

Dans la mesure où les granulats sont correctement choisis pour être non réactifs, l'évolution chimique des bétons est gouvernée par celle de la pâte. C'est donc à l'étude de cette dernière que nous nous attachons dans le troisième chapitre. Les évolutions présentées par la minéralogie, la microstructure et la composition de la solution interstitielle y sont décrites sur une période de deux ans en fonction de la composition initiale du liant. Les résultats sont comparés à ceux obtenus dans la situation extrême d'une hydratation quasi-totale des liants.

Enfin, le dernier chapitre présente une première étude de la durabilité de ces pâtes lorsqu'elles sont soumises à une lixiviation par l'eau pure (pH 7) à 25°C. Les processus de dégradation sont précisés à partir de l'étude de la composition de la solution lixiviée et des évolutions minéralogiques induites dans le solide. Ils sont ensuite modélisés à l'aide de HYTEC à partir d'équations de transport réactif.

Nous terminons ce mémoire en synthétisant les résultats obtenus et en présentant les perspectives d'études.

Bibliographie

- [ALE 05] Alexander W.R., Kirchmaier W., Frieg B., McKinley I.G., Studies of Hyperalkaline Effects on Clays in the Near and Far Field - Present Studies and Future Requirements, *Proc. Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, 2nd International Meeting, Tours, France, 14-18 Mars, 2005
- [AND 05] Andra, Dossier 2005 Argile – Synthèse – Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse, Collection Les Rapports, 2005

CHAPITRE I

DU CIMENT PORTLAND AUX CIMENTS BAS PH – APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Du ciment Portland aux ciments bas pH – Approche bibliographique

« *Le béton est le produit le plus consommé, après l'eau potable, avec plus de cinq milliards de mètres cubes produits annuellement dans le monde.* » [CLÀ 98]

Sommaire

1	Rappel sur le ciment Portland	7
1.1	Historique	7
1.2	Fabrication du ciment	8
1.3	Constituants du ciment	10
1.4	Hydratation du ciment	11
1.5	Chaleur d'hydratation	13
1.5.1	La solution interstitielle d'une pâte durcie d'un ciment Portland	14
1.6	Conclusion : conditions nécessaires à l'obtention de liants bas pH à faible chaleur d'hydratation	16
2	Les ciments avec ajouts	16
2.1	Les ciments avec ajouts de composés pouzzolaniques	17
2.1.1	Les ciments à la fumée de silice	17
2.1.2	Les ciments aux cendres volantes	18
2.2	Les ciments au laitier	20
2.3	Intérêt des ciments ternaires	22
2.3.1	Comparaison de la réactivité pouzzolanique des cendres volantes et de la fumée de silice	22
2.3.2	Intérêt des mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / cendres volantes	22
2.3.3	Intérêt des mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / laitier	24
2.3.4	Conclusion	25
2.4	Les ciments normalisés – Conclusion	26
3	Etat de l'art sur les liants bas pH	27
3.1	Les liants bas pH à l'international	27
3.1.1	Béton canadien LHHPC (low heat high performance concrete)	27
3.1.2	Béton japonais HFSC (high fly ash silica fume cement)	29
3.1.3	Le béton bas pH suédois	30
3.1.4	Les ciments bas pH développés en Finlande	31
3.1.5	Comparaison – Conclusion	33
3.2	Mesure du pH d'un matériau cimentaire	34
3.3	Travaux du CEA préliminaires à notre étude	39
3.3.1	Mélanges binaires	40
3.3.2	Mélanges ternaires	40
3.3.3	Conclusion : sélection des liants pour la suite de l'étude	42

Dans ce chapitre, nous tentons de répondre aux questions suivantes :

- Comment formuler des liants bas pH ?
- Existe-t-il déjà de tels liants et quelles sont leurs propriétés ?
- Comment mesurer le pH d'un matériau cimentaire ? La réponse à cette question devient nécessaire dans un contexte tel que le nôtre où la « qualité » des liants bas pH sera en parti jugée sur le pH de la solution interstitielle qu'ils présentent.

Notre objectif sera, in fine, de sélectionner les compositions qui feront l'objet de notre étude.

Tous les liants bas pH comportant une fraction de clinker Portland et des ajouts, nous commencerons ce chapitre par un rappel sur le ciment Portland, une deuxième partie sera consacrée à l'étude des ajouts et aux propriétés des matériaux cimentaires les incluant.

Dans une troisième partie, nous recenserons les différents matériaux étudiés au plan international, le contexte dans lequel ces liants sont développés, les principes utilisés pour leur formulation ainsi que leurs propriétés, puis nous terminerons par une présentation des travaux qui ont été précurseurs de notre travail de thèse.

1 Rappel sur le ciment Portland

1.1 Historique

Le ciment employé par les premiers Egyptiens, et qu'on trouve encore aux joints des blocs des pyramides, était un gypse impur calciné [BAR 82]. La chaux fut d'abord utilisée il y a 2000 ans par les romains qui s'aperçurent qu'en la mélangeant à de l'eau et des pouzzolanes (terres volcaniques faites de silice et d'alumine), on obtenait un mortier qui durcissait même sous l'eau. Ils avaient inventé le ciment qui doit sa résistance à la formation de cristaux d'hydrosilicate de calcium. Ainsi ont été construits le Panthéon de Rome, le Colisée et le Pont du Gard. Par la suite, le secret de durabilité de ces constructions fut perdu et, pendant tout le Moyen Age, la qualité et la longévité des mortiers de chaux furent médiocres. Si on en connaît aujourd'hui les raisons (mauvaise cuisson de la chaux, mauvais compactage et surtout absence de pouzzolanes), ce n'est qu'au début du XVIII^{ème} siècle que les savants se penchèrent sur le problème du ciment, intrigués par le fait que certaines chaux produisaient des mortiers qui durcissaient bien sous l'eau, alors que la plupart, préparées et gâchées de la même manière, s'y désintégraient.

L'histoire des ciments modernes commença en 1756 [CHA 99]. A l'entrée du canal de la Manche, au large de Plymouth, il y avait un banc de rochers dont la pointe seule se montrait au dessus de l'eau. Cet écueil constituait le premier point de reconnaissance des vaisseaux après des voyages lointains : on le nommait le Roc d'Eddystone. La construction d'un phare sur ce roc était souhaitable mais représentait une prouesse car même par temps calme, des lames sourdes venaient se briser sur la crête du roc, rendant son accès difficile. Deux tentatives ont été suivies d'évènements désastreux. La première construction débutée en 1696, en charpente renforcée d'éléments métalliques, fût emportée avec son concepteur par une tempête en 1703. La deuxième construction débutée en 1706, en bois, a été détruite par un incendie en 1755, après 46 années de service.

Smeaton, membre de la Société Royale, s'est vu confié la reconstruction du phare, qui reprit en 1756. Il choisit la pierre comme matériau, la structure devant présenter une plus grande rigidité et un poids élevé, et opta pour une géométrie de la tour en forme de tronc d'un gros chêne. Smeaton choisit le granit comme pierre pour l'extérieur du phare et une pierre de calcaire compact pour l'intérieur, plus facile à travailler. Cette pierre était nommée la pierre de Portland, du nom de la presqu'île où sont situées les carrières.

Dans sa recherche de matériaux performants, Smeaton a effectué de nombreuses expériences pour trouver un mortier de jointement des pierres présentant une résistance et une durabilité élevée. En travaillant sur les pierres à chaux, il constata que les pierres argilo-calcaire produisaient, après calcination complète, des chaux maigres qui pouvaient réagir sous l'eau. Connaissant les écrits des anciens, il entreprit de mélanger cette chaux à des pouzzolanes approvisionnées d'Italie et finit par constater que la résistance obtenue pouvait égaler la meilleure pierre de Portland. La pierre de Portland artificielle était créée et devait donner son nom aux ciments modernes.

Smeaton dira qu'il manquait juste de la chaux maigre aux romains pour découvrir ce liant performant.

En 1796, un anglais, Parker, déposa un brevet pour un liant qui ressemblait au liant de Smeaton. Mais ce fut en 1812 que Louis Joseph Vicat étudia des mélanges de calcaire pur et d'argile et démontra définitivement que les propriétés hydrauliques dépendaient des composés qui se formaient pendant la cuisson entre la chaux et les constituants de l'argile : le ciment moderne était né.

A cette époque, la température de cuisson n'excédait pas 1200°C et les produits formés s'apparentaient beaucoup plus au ciment prompt d'aujourd'hui. Ce fut en 1824, que l'anglais Apsdin prit un brevet pour la fabrication d'un ciment Portland, mais garda secrètes la composition et la température de cuisson. Ce brevet comportait encore beaucoup de points obscurs.

En 1835, Johnson observa que les produits trop cuits, obtenus avec le procédé Apsdin, donnaient par mouture un meilleur ciment. Il décida donc d'augmenter la température de cuisson (1450°C) et donna naissance au véritable ciment Portland.

En France, un cas particulier intéressant était celui de la région de Montélimar dans la vallée du Rhône. Là, la falaise était un mélange pratiquement dosé de silice et de calcaire, avec une très faible quantité d'alumine et de fer, dont la cuisson donnait dans des fours droits de la chaux hydraulique. La cuisson s'était faite longtemps avec du bois. Quand on substitua le charbon au bois, on s'aperçut que certaines parties trop chauffées formaient des nodules qu'on appelait grappiers, écartés comme inutilisables et comme tels rejetés au Rhône. Un jour de basses eaux, les péniches qui venaient à quai charger de la chaux hydraulique pour la livrer un peu partout dans le monde et en particulier pour la construction du canal de Suez, ne purent plus passer : un seuil s'était formé, qu'il fallu démolir à l'explosif, et qu'on reconnut constitué des grappiers qui avaient fait prise. On eut alors l'idée de broyer les grappiers et on obtint un excellent ciment, le ciment de grappiers. Il restait à savoir pourquoi on obtenait des grappiers avec du charbon et non avec du bois. L'explication était la suivante : les cendres du charbon apportaient l'alumine qui manquait dans la pierre de calcaire pour obtenir le grappier, roche partiellement fondue et forme primitive du clinker.

Cette chaîne continue de découvertes aboutit au ciment Portland artificiel.

1.2 Fabrication du ciment

Le ciment Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux CaO avec la silice SiO₂, l'alumine Al₂O₃ et l'oxyde de fer Fe₂O₃.

La chaux nécessaire est apportée par des roches carbonatées ; l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par des argiles. Calcaires et argiles sont extraits de carrières, puis concassés, homogénéisés, cuits à haute température, trempés et enfin broyés.

Un cru de ciment étant composé de 80% de carbonate de calcium et 20% de silice, d'alumine et de fer, les carrières cimentières sont d'abord des carrières calcaires et des carrières d'argiles.

Les cimentiers sont souvent amenés à faire des mélanges de différentes parties de la carrière, voire de différents matériaux provenant de plusieurs carrières afin d'obtenir un cru de composition convenable (dosage en calcaire, silice, alumine et oxyde de fer) à la fabrication du ciment.

Le calcaire, l'argile concassés et plus éventuellement des cendres de pyrite ou de la bauxite pour ajuster le dosage en fer, sont dosés, broyés et mélangés de façon intime (Figure I - 1).

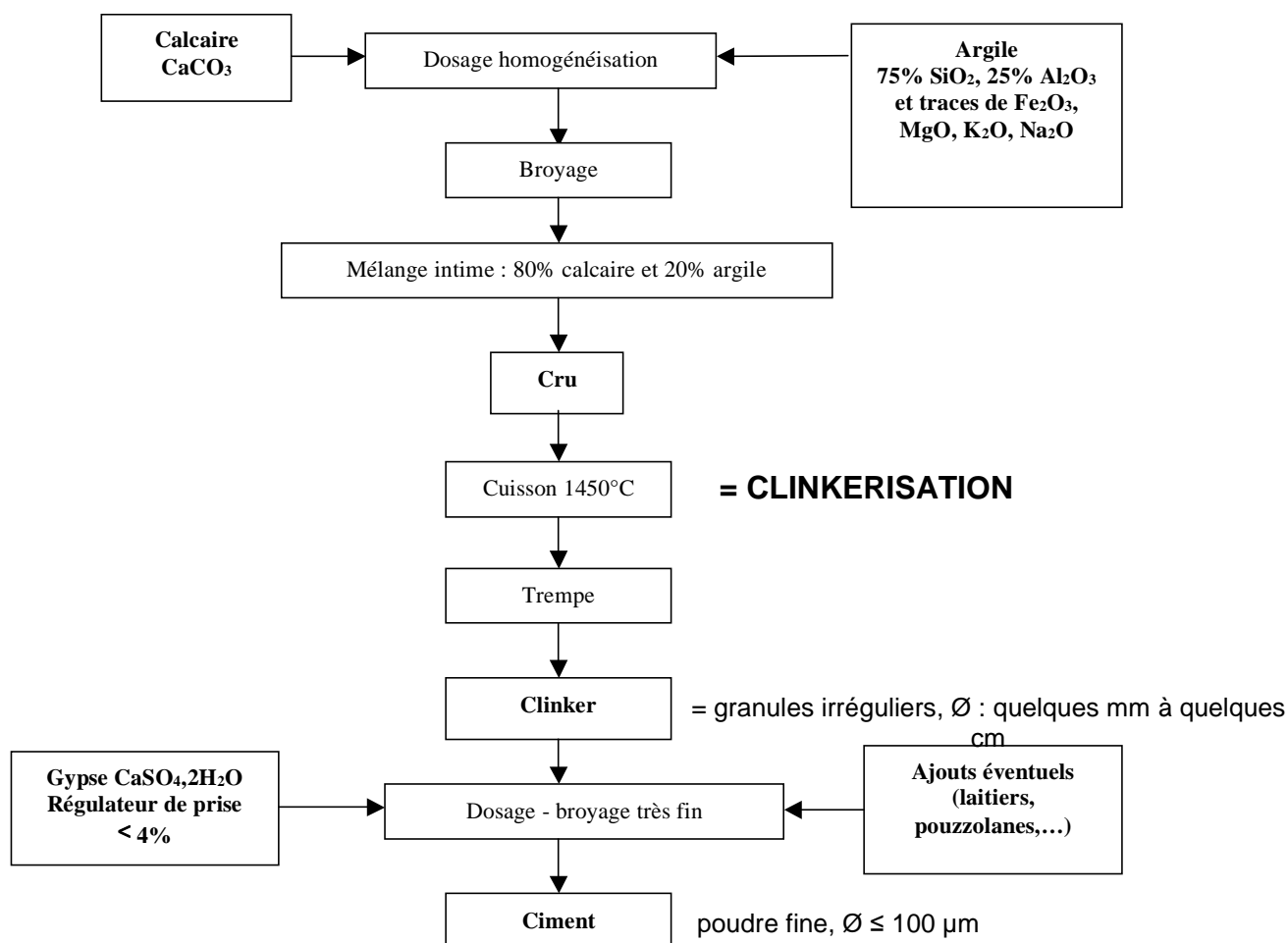


Figure I - 1 : Procédé de fabrication du ciment Portland

La majeure partie des réactions de formation des silicates et aluminates ayant lieu entre phases solides, les particules de CaO, SiO₂ et Al₂O₃ doivent être très proches et très petites pour se combiner. De plus, pour que le ciment obtenu ait de bonnes performances, il convient de doser avec une grande précision SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ et CaO.

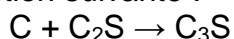
Le fin mélange obtenu est le cru. Sa cuisson s'effectue dans un four à ciment rotatif incliné pour donner le clinker. Ce clinker est ensuite broyé avec du gypse et des ajouts éventuels pour donner le ciment.

Les différentes phases de cuisson par voie sèche dans le four sont les suivantes :

1. **Déshydratation du cru** : la farine crue présente un certain taux d'humidité. Un chauffage à 100°C élimine l'eau libre non combinée (de l'ordre de 1%). Puis vers 450°C, c'est le départ de l'eau combinée des argiles.
2. **Décarbonatation** : les carbonates de calcium, environ 80% du cru, sont décomposés avec élimination de CO₂ à environ 825°C.

$$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO (chaux vive)} + \text{CO}_2$$

3. **Les réactions en phase solide** : les réactions solide / solide sont lentes et régies par des lois de diffusion. Ainsi l'oxyde de calcium formé par la décarbonatation va se combiner avec les oxydes présents et les composés déjà formés. Il en résulte des complexes pauvres en CaO tels que le silicate monocalcique CS et le silicate dicalcique C₂S.
4. **Les réactions en phase liquide** : à partir de 1320°C environ, une phase liquide apparaît constituée notamment du mélange fondu d'alumine et d'oxyde de fer. Vers 1450°C, cette phase liquide représente 20 à 30% de la masse du cru et est composée d'aluminate tricalcique C₃A et d'aluminoferrite tétracalcique C₄AF. Un processus chimique de formation de matières solides s'opère alors. C'est le phénomène dit de clinkérisation. L'alite C₃S se forme selon la réaction suivante :



A la sortie du four, une trempe à l'air du mélange partiellement en fusion permet finalement de figer les espèces minérales métastables produites en évitant une réorganisation par cristallisation. Sous forme de boulettes ou nodules de quelques centimètres de diamètre, ce produit issu de la cuisson des matières premières s'appelle le clinker. Il est composé de 4 phases : C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF (Tableau I - 1).

Les constituants principaux (plus de 90% du ciment)	silicate tricalcique (alite)	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	50 - 70%
	silicate bicalcique (bélite)	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	15 - 30%
	aluminate tricalcique (célite)	3CaO. Al ₂ O ₃	C ₃ A	5 - 10%
	alumino-ferrite tétracalcique (célite II)	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	5 - 15%
Les autres constituants mineurs (moins de 5% du clinker)	SO ₃ , MgO, Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, MnO, TiO ₂ , CaCO ₃ ,...			
Les impuretés	CaO libre, CO ₂ , H ₂ O			

Tableau I - 1 : Les constituants du clinker

Pour parvenir au ciment, ce clinker est broyé pour obtenir une poudre au caractère hydraulique recherché. Du gypse (CaSO₄.2H₂O) est ajouté en faible quantité (3 à 5 %) afin d'augmenter le temps d'ouvrabilité du ciment par modification de l'hydratation des phases aluminates. Le produit obtenu est le ciment Portland artificiel.

1.3 Constituants du ciment

Les ciments silico-calciques normalisés sont constitués de clinker, de gypse et éventuellement d'ajouts minéraux (laitiers, cendres volantes, fumées de silice ou fillers). Chacun de ces constituants est détaillé dans la suite.

Le Tableau I - 2 récapitule la composition moyenne d'un clinker de ciment Portland.

Composés	Teneurs massiques
SiO ₂	19 – 25%
Al ₂ O ₃	2 – 9%
CaO	62 – 67%
Fe ₂ O ₃	1 – 5%
MgO	0 – 3%
SO ₃	1 – 3%
K ₂ O	0,6%
Na ₂ O	0,2%

Tableau I - 2 : Teneurs massiques des principaux composés du clinker

Ces oxydes sont combinés dans le clinker pour former les différentes phases présentées dans le Tableau I - 1.

Il est possible, connaissant les teneurs massiques des différents oxydes du ciment, de calculer les quantités des phases silicates et aluminates en présence [BOG 55].

$$C_3S = 4,07 (CaO) - 7,60 (SiO_2) - 6,72 (Al_2O_3) - 1,43 (Fe_2O_3) - 2,85 (SO_3)$$

$$C_2S = 2,87 (SiO_2) - 0,75 (C_3S)$$

$$C_3A = 2,65 (Al_2O_3) - 1,69 (Fe_2O_3)$$

$$C_4AF = 3,04 (Fe_2O_3)$$

C₃A et C₄AF sont liquides à la température de formation du clinker. Lors du refroidissement, ce liquide cristallise en phase interstitielle autour du solide (cristaux de C₃S et C₂S). Les silicates (C₂S et C₃S) représentent 75 à 80% du ciment. C₃S est toujours le plus abondant, c'est le constituant le plus hydraulique.

Les constituants mineurs peuvent avoir une influence importante sur les propriétés des ciments. Les ions sulfates SO₄²⁻ et les alcalis Na₂O et K₂O (provenant des argiles) jouent un rôle important dans les réactions de dégradation des bétons (réactions sulfatiques et alcali-granulat, respectivement).

1.4 Hydratation du ciment

L'hydratation du ciment s'opère par dissolution des solides anhydres, suivie d'une précipitation des hydrates formant une structure mécaniquement résistante (théorie de Le Chatelier). Elle passe par une succession d'étapes clairement mises en évidence par calorimétrie (Figure I - 2) :

- ① la phase de « pré-induction », durant quelques minutes, correspondant au mouillage des grains,
- ② la phase d'induction, ou période dormante, dont la durée, le plus souvent de quelques heures, dépend du nombre de germes d'hydrosilicates (C-S-H) formés dès la mise en contact du ciment avec la solution de gâchage,
- ③ la phase d'accélération coïncidant approximativement avec le début de la prise et contrôlée par la croissance des hydrates sur les grains de ciment,
- ④ la phase de décélération due à la coalescence des îlots d'hydrates en croissance à la surface des grains, puis au recouvrement total des grains par les hydrates, les réactions étant alors limitées par la diffusion à travers ces couches d'hydrates.

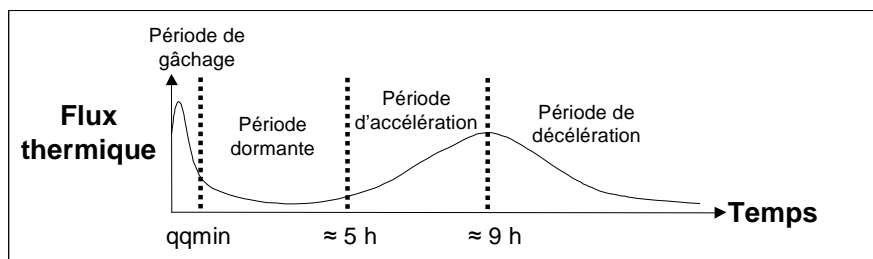
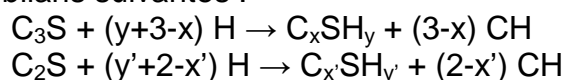


Figure I - 2 : Flux thermique dégagé par une pâte de ciment Portland en cours d'hydratation

Les réactions chimiques qui se produisent lors de la mise en contact du ciment avec l'eau peuvent être décrites de la façon suivante :

Hydratation des silicates C_3S et C_2S

Elle produit des **silicates de calcium hydratés (C-S-H)** et de la **portlandite (CH)** selon les réactions bilans suivantes :



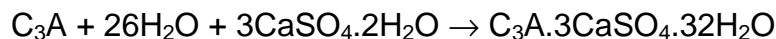
L'hydratation du C_3S a une importance particulière parce qu'il est le composant prépondérant ; de plus, son produit d'hydratation (C-S-H) est responsable de la plus grande partie des propriétés mécaniques de la pâte durcie.

Le C_3S confère rapidement au ciment une résistance élevée, son hydratation n'évolue pratiquement plus après 28 jours. Le C_2S dont la cinétique est plus lente, permet au contraire d'atteindre des résistances élevées à moyen et long terme.

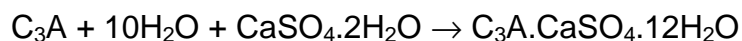
Hydratation des aluminates C_3A et C_4AF

Le C_3A est le constituant le plus réactif du clinker. Il réagit très rapidement avec l'eau pour donner des hydrates métastables (C_4AH_{13} , C_2AH_8) qui se transforment en un aluminat de calcium hydraté C_3AH_6 .

L'aluminat tricalcique contribue à la prise de la pâte de ciment, mais assez peu à la résistance finale. L'addition de gypse permet d'éviter le phénomène de fausse prise due à la cristallisation quasi immédiate des aluminates hydratés qui entraîne une mauvaise ouvrabilité de la pâte. Cet ajout de gypse provoque en effet la formation autour des grains de C_3A d'ettringite (tri sulfo aluminat de calcium hydraté).



La formation d'ettringite consomme 3 moles de sulfate de calcium par mole d'aluminat tricalcique. La teneur en gypse des ciments étant limitée, il y a donc en général excès de C_3A par rapport au gypse. Lorsque le gypse est totalement consommé, la solution devient sous saturée par rapport à l'ettringite. Celle-ci se dissout et devient la nouvelle source de sulfate pour former avec l'aluminat excédentaire un nouveau composé : le monosulfoaluminat de calcium hydraté, avec une mole de sulfate de calcium pour une mole de C_3A .



L'hydratation du C_4AF est semblable à celle du C_3A , mais la vitesse de réaction est plus lente et les hydrates formés contiennent du fer. Les produits de réactions sont les même que ceux issus du C_3A en substituant aux aluminates des alumino-ferrites.

Une pâte de ciment Portland hydraté contient approximativement 15 à 25 % (en masse) de portlandite, 60 à 70 % de C-S-H et 5 à 15 % de phases aluminates.

Les produits d'hydratation des différentes phases du clinker sont récapitulés dans le Tableau I - 3.

Anhydres	Hydrates
C_2S C_3S	C-S-H, CH
C_3A	C_3AH_6 C_4AH_{13} En présence de gypse : $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ettringite $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ monosulfoaluminate de calcium hydraté
C_4AF	$C_3(A,F)H_6$ $C_4(A,F)H_{13}$ En présence de gypse : $C_3(A,F) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ $C_3(A,F) \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$

Tableau I - 3 : Produits d'hydratation du clinker

1.5 Chaleur d'hydratation

Les réactions d'hydratation du ciment Portland sont exothermiques. Les chaleurs d'hydratation des différents constituants du ciment (c'est-à-dire les quantités de chaleur moyenne dégagées au cours de l'hydratation) sont regroupées dans le Tableau I - 4.

Constituant du ciment Portland	Chaleur d'hydratation du constituant pur (en J/g)		
	7 jours	28 jours	6 mois
C_3S	460	502	502
C_2S	84	189	251
C_3A	773	857	865
C_4AF	168	209	293

Tableau I - 4 : Chaleur d'hydratation des constituants du ciment Portland [BAR 94]

L'hydratation du C_3S et C_3A provoque un effet thermique important dès les premières échéances. Sur chantier, l'élévation de température dans les pièces massives peut atteindre 10°C (dalles routières) voire 30°C (barra ges) ou plus dans certaines pièces massives. Des gradients de température élevés sont susceptibles d'engendrer de la fissuration. Aussi, est-il important de choisir des formulations à faible chaleur d'hydratation pour les structures massives, par exemple en limitant les teneurs en C_3S et C_3A .

1.5.1 La solution interstitielle d'une pâte durcie d'un ciment Portland

La pâte de ciment durcie est un système hétérogène constitué d'un solide poreux, ainsi que d'une phase liquide et généralement d'une phase gazeuse présentes dans les pores. Le solide est formé de minéraux hydratés et éventuellement de ciment anhydre résiduel si l'avancement de l'hydratation n'est que partiel.

L'eau présente dans la pâte de ciment durcie se répartit sous trois formes : eau chimiquement liée, eau adsorbée et eau libre.

L'eau chimiquement liée a été consommée lors des différentes réactions d'hydratation et fait partie intégrante des hydrates. L'eau adsorbée est retenue à la surface solide des pores sous l'action des forces de Van der Waals. L'eau libre désigne la phase condensée qui remplit le volume poreux.

La composition de la solution interstitielle constituée par l'eau libre varie avec l'âge du matériau (Figure I - 3). Au terme des réactions d'hydratation, elle contient quelques mmol/L de calcium, une dizaine de mmol/L de sulfates, et plusieurs centaines de mmol/L d'alcalins (sodium et potassium).

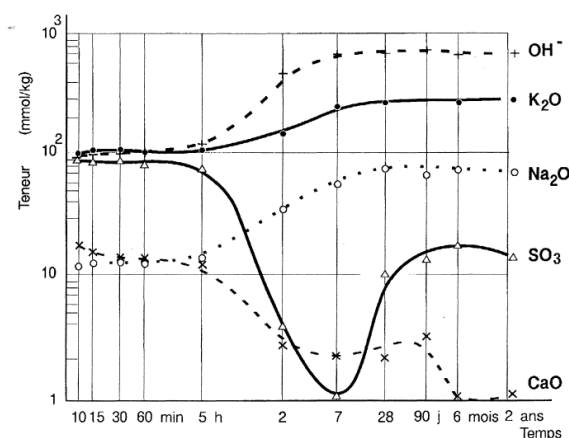


Figure I - 3 : Evolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton de CEM I [LON 73]

Le pH de la solution interstitielle est lié aux équilibres de phases en présence. Atkinson [ATK 85] propose une description de l'évolution du pH de la solution interstitielle d'un béton soumis à une lixiviation par l'eau pure (Figure I - 4).

- ① Initialement le pH est égal ou supérieur à 13 à cause de la présence des alcalins dans la solution porale. A partir du flux considéré, il est prédit que 8500 ans sont nécessaires à une lixiviation totale des alcalins.
- ② Dans l'étape suivante, c'est la portlandite qui tamponne le pH à 12,5 pendant $2,3 \times 10^5$ années.

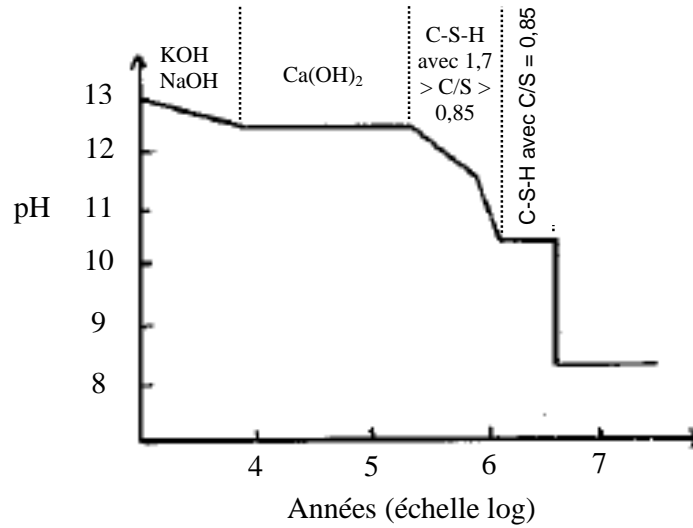


Figure I - 4 : Evolution au cours du temps du pH de la solution interstitielle d'un béton soumis à une lixiviation par l'eau pure [ATK 85] (370 kg/m^3 de ciment Portland, granulats calcaires inertes, $E/C = 0,5$; soumis au flux d'une eau sous saturée par rapport aux ions qui fixent le pH, densité de flux = 10^{-10} m/s)

- ③ Ensuite le pH diminue de 12,5 à 10,5 en même temps que le rapport CaO/SiO_2 des C-S-H varie de 1,7 à 0,85 (Figure I - 5). C'est la dissolution non congruente de ces hydrates qui contrôle le pH. Ce phénomène durerait 10^6 années.

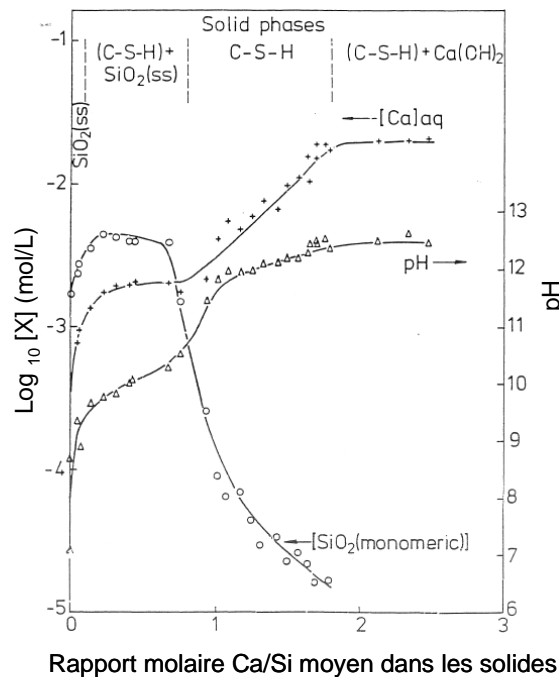


Figure I - 5 : Composition de la phase aqueuse dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour différentes valeurs de rapports C/S (« X » = Ca ou Si) [ATK 85]

- ④ Lorsque la valeur du rapport C/S atteint 0,85, les silicates de calcium hydratés se dissolvent de façon congruente (Figure I - 5) jusqu'à ce que tout le solide ait disparu. La durée de cette étape finale est estimée à $1,8 \times 10^6$ années dans les conditions de l'étude.

1.6 Conclusion : conditions nécessaires à l'obtention de liants bas pH à faible chaleur d'hydratation

L'étude de l'hydratation et de la lixiviation d'une pâte de ciment Portland permet de définir les principes d'une formulation de béton bas pH à faible chaleur d'hydratation à partir d'un ciment silico-calcaïque.

Pour diminuer le pH de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire à 11, il apparaît nécessaire de :

- ① **limiter autant que possible la teneur en alcalins dans la solution interstitielle**, en sélectionnant des constituants du béton (liant, granulats, additifs) pauvres en alcalins et en favorisant la sorption du sodium et du potassium sur les phases hydratées,
- ② **consommer la portlandite**,
- ③ **diminuer le rapport C/S des C-S-H sous une valeur de 1 pour que leur pH d'équilibre soit voisin de 11.**

L'échauffement du béton pendant l'hydratation peut être réduit à condition de :

- ① **limiter le dosage en ciment**,
- ② **choisir un liant riche en C_2S et pauvre en aluminates de calcium.**

2 Les ciments avec ajouts

Pour des raisons d'économies d'énergie et de réduction des coûts, la tendance à l'heure actuelle est de substituer à une partie du ciment des matières plus ou moins hydrauliques (Figure I - 6).

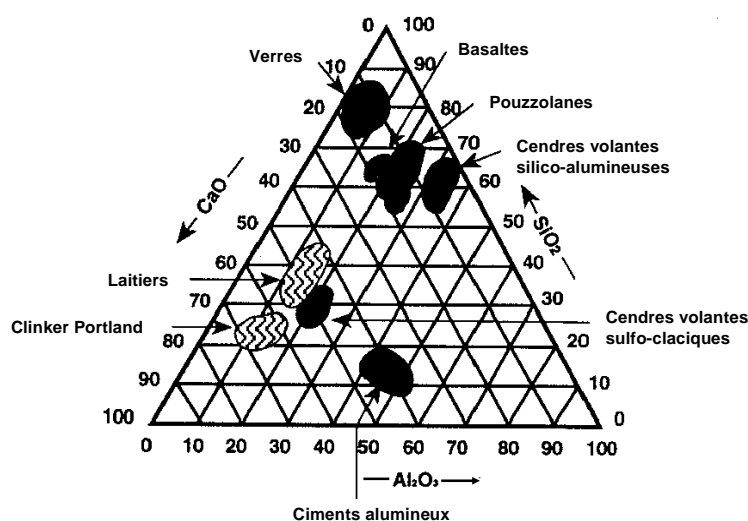


Figure I - 6 : Localisation, dans un diagramme ternaire $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$, des composés minéraux couramment ajoutés au ciment Portland

Les additifs peuvent être choisis pour les propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques qu'ils développeront ensuite lors des processus d'hydratation. La catégorie des composés pouzzolaniques (qui réagissent avec la portlandite pour former des C-S-H) regroupe essentiellement les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes et la fumée de silice. Parmi les additifs aux propriétés hydrauliques, on trouve principalement les laitiers de hauts fourneaux. Sous produit de la fabrication de la fonte, il s'agit d'un véritable liant hydraulique car il suffit d'ajouter une petite quantité de clinker ou une base (chaux, soude, ...) pour catalyser les réactions d'hydratation. Dans la suite, nous examinons l'intérêt que pourraient présenter les ciments composés (dans lesquels une fraction du ciment Portland est remplacée par un composé pouzzolanique ou hydraulique) pour l'élaboration de bétons bas pH.

2.1 Les ciments avec ajouts de composés pouzzolaniques

2.1.1 Les ciments à la fumée de silice

La fumée de silice est un sous produit de la fabrication de silicium obtenu dans un four à arc à partir de quartz de grande pureté et de charbon [TAY 97].

La fumée de silice se présente sous forme de particules sphériques de diamètre compris entre 0,03 et 0,3 μm . Les particules de silice sont amorphes.

Un matériau aussi fin que la fumée de silice a une très faible masse volumique en vrac (de 200 à 300 kg/m^3). La manutention de cette poudre est difficile. Aussi la fumée de silice est-elle disponible sous forme densifiée (agglomérats de particules individuelles) ou sous forme de suspension.

La silice amorphe (94 à 98%) constitutive de la fumée de silice est très réactive et la petitesse des particules accélère la réaction pouzzolanique avec la portlandite.

Cependant, plusieurs auteurs [SAN 99, MIT 98] soulignent que la fumée de silice ne possède une réactivité pouzzolanique élevée que si elle est correctement dispersée dans le liant. Sous forme d'agglomérats, sa cinétique de réaction est beaucoup plus lente et une fraction importante peut rester non consommée à l'échéance de 180 jours.

Le Tableau I - 5 dresse un récapitulatif de l'influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Accroissement des résistances mécaniques [SEL 83] • Affinement de la structure poreuse [DUR 95, HOO 92] • Fort indice pouzzolanique (= masse de chaux consommée par gramme de pouzzolane) • Diminution des coefficients de diffusion [BEN 00, OH 02] • Diminution du pH et des concentrations en alcalins de la solution interstitielle [AND 89] 	<ul style="list-style-type: none"> • Allongement du temps de malaxage afin d'assurer une dispersion homogène de la fumée de silice • Accroissement de la demande en eau [KHA 92] • Accroissement du retrait endogène [LAR 92]

Tableau I - 5 : Influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires

Un des avantages particulièrement intéressant que possède la fumée de silice est sa capacité à faire diminuer le pH et la teneur en alcalins de la solution porale d'un matériau cimentaire (Tableau I - 6).

	100 % ciment Portland	80 % ciment Portland + 20 % fumée de silice
Na (mg/L)	1500	300
K (mg/L)	6300	700
pH	13,4	12,4

Tableau I - 6 : Composition de la solution extraite de pâtes de CEM I avec ou sans fumée de silice [AND 89]

La diminution de pH croît avec l'ajout de fumée de silice. Des essais réalisés sur pâtes de ciment confectionnées avec un CEM I de très haute alcalinité (pH 13,9) ont montré que le pH de la solution interstitielle diminue de 0,5 unité suite à l'ajout de 10 % de fumée de silice, et de 1 unité lorsque l'ajout est de 20 % (de la masse totale de liant) [PAG 83].

La valeur du rapport C/S des C-S-H d'un matériau cimentaire décroît notablement lorsque la quantité de fumée de silice dans le liant augmente, typiquement jusqu'à des valeurs de 1,3 – 1,4, atteignant 0,9 lorsque toute la portlandite a été consommée.

En ce qui concerne le dégagement de chaleur lors de l'hydratation, il dépend du taux de substitution du ciment par la fumée de silice. Lorsqu'une faible quantité de fumée de silice (10%) est ajoutée au liant, la quantité de chaleur dégagée est plus importante que dans le cas d'un témoin de ciment Portland [MOS 05, MA 94, KAD 02]. Cependant, lorsque 20% ou plus de fumée de silice est ajoutée au liant, le ciment Portland est dilué et la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation est plus faible que dans le cas d'un ciment Portland pur.

2.1.2 Les ciments aux cendres volantes

Les cendres volantes sont recueillies dans les installations de dépoussiérage électrostatique ou mécanique des fumées des centrales thermiques à charbon [TAY 97]. Elles se présentent principalement sous forme de particules sphériques de diamètre compris entre 1 et 100 μm .

Leur composition chimique est très variable fonction du combustible utilisé. Elles sont constituées d'une phase vitreuse alumino-silicatée (fraction massique de 60 à 90%) à l'origine de la réactivité pouzzolanique et de minéraux cristallins non réactifs.

Les cendres volantes sont classées en deux catégories selon leur nature : type V pour les cendres silico-alumineuses aux propriétés pouzzolaniques (celles qui nous intéressent et qui contiennent moins de 10% de CaO) et type W pour les cendres silico-calcaires qui possèdent également des propriétés hydrauliques. Elles sont réglementées par la norme NF EN 450.

Des tendances générales peuvent être dégagées quant à leur influence sur les propriétés des matériaux hydratés lorsqu'elles remplacent une fraction du ciment Portland (Tableau I - 7).

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Réduction de la demande en eau [MAL 02] • Affinement de la structure poreuse [FU 02] • Réduction de la chaleur d'hydratation [TOK 88] et de la température maximale atteinte [MAL 02] • Résistance accrue à long terme [ODL 91] • Diminution des coefficients de diffusion [BOU 02, BEL 97, GUT 00] 	<ul style="list-style-type: none"> • Variabilité de composition chimique des cendres volantes \Rightarrow réactivité variable [MAL 02, RAV 81] • Retard de prise [MAL 02] • Affaiblissement des résistances mécaniques au jeune âge [ODL 91]

Tableau I - 7 : Action des cendres volantes sur les propriétés d'un matériau cimentaire

La réaction pouzzolanique des cendres volantes est lente (Tableau I - 8) [TAY 85, TAY 97].

% de cendres incorporées	20 %	40 %	60 %
% de cendres hydratées à 3 mois	35 %	30 %	20 %

Tableau I - 8 : Taux d'hydratation de cendres volantes en fonction de leur taux d'incorporation dans une pâte de CEM I [TAY 85]

Selon Fraay *et al.* [FRA 89], la partie amorphe des cendres volantes n'est attaquée avec une vitesse significative que lorsque le pH de la solution interstitielle excède 13,2. Il est donc nécessaire qu'une part de l'hydratation du ciment Portland soit amorcée dans le béton, ce qui explique la période d'induction (d'une semaine ou plus) qui précède le début de la consommation des cendres volantes.

La réactivité des cendres volantes est influencée par la teneur en alcalins du ciment Portland avec lequel elles sont utilisées. Ainsi, la réaction pouzzolanique démarre plus tôt en présence d'un ciment Portland à durcissement rapide qui conduit à un développement plus rapide de l'alcalinité du liquide interstitiel que le ciment Portland ordinaire. Au contraire, elle est ralentie dans les liants incorporant du laitier ou de la fumée de silice en raison de l'abaissement du pH de la solution interstitielle qui résulte de l'ajout de ces minéraux. Des études calorimétriques montrent que les cendres volantes retardent l'hydratation du C_3S dans les premiers stades de la réaction [FAJ 85, HAL 84], mais l'accélèrent ensuite [HAL 84, TAY 85, LUK 76].

L'ajout de cendres volantes au liant permet, grâce à une dilution du clinker et au développement de la réaction pouzzolanique, d'obtenir des teneurs en portlandite réduites comparées à un témoin de Portland. De plus, en raison de leur faible teneur en calcium, les liants incorporant des cendres volantes possèdent des C-S-H de rapport C/S inférieur à celui des hydrates du ciment Portland. Selon Harrisson *et al.* [HAR 86], les C-S-H d'une pâte de CEM I ($E/C = 0,5$) contenant 28 % de cendres volantes présentent des rapports Ca/Si et Al/Ca de 1,6 et 0,29 à l'échéance de 91 jours. Les études de microscopie à transmission menées par Rodger *et al.* [ROD 88] sur des pâtes de C_3S / cendres volantes conduisent aux résultats suivants :

- Ca/Si = 1,43 et Al/Ca = 0,28 pour les C-S-H internes,
- Ca/Si = 1,47 et Al/Ca = 0,13 pour les C-S-H externes,
- présence de sodium et de potassium dans les C-S-H.

Le remplacement d'une fraction du ciment Portland par des cendres volantes induit une diminution de la concentration des ions Na^+ , K^+ et OH^- dans la solution interstitielle du matériau durci [DIA 81, NIX 86, CAN 87]. Shehata *et al.* [SHE 99] ont montré que le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment hydratées diminue lorsque le taux d'incorporation des cendres volantes augmente (Figure I - 7) et avec l'âge du matériau (Figure I - 8).

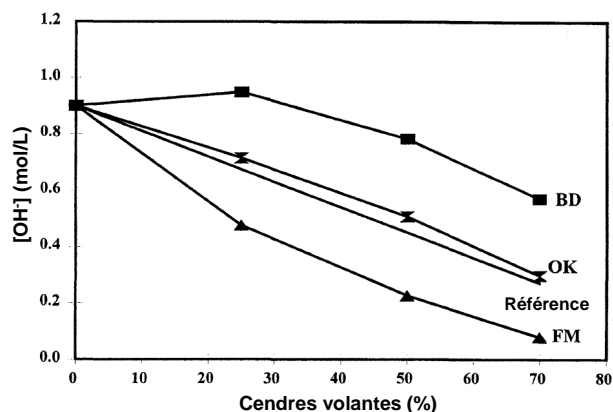


Figure I - 7 : Influence de la teneur en cendres volantes du liant sur le pH de la solution interstitielle des pâtes cimentaires (BD, OK et FM sont trois types de cendres volantes) [SHE 99]

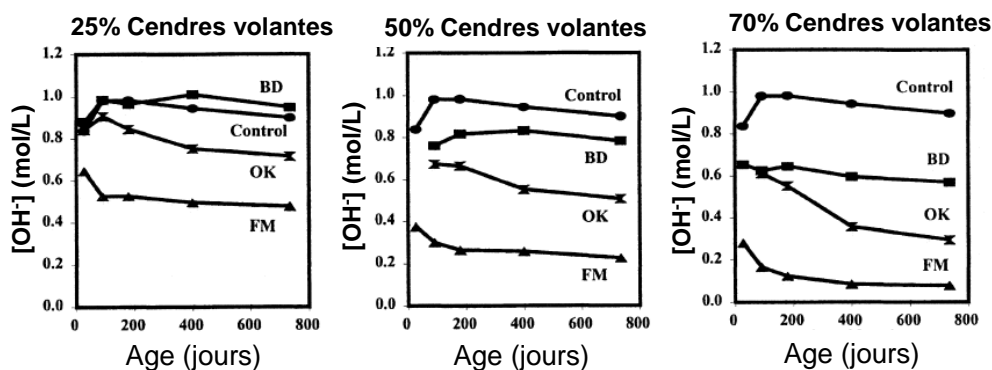


Figure I - 8 : Evolution du pH de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire incorporant différentes quantités de cendres volantes en fonction du temps [SHE 99]

Les liants incorporant des cendres volantes pourraient être intéressants vis-à-vis de l'objectif poursuivi dans la mesure où celles-ci limitent l'échauffement du matériau cimentaire pendant l'hydratation et provoquent une diminution du pH de la solution interstitielle. Cependant, même avec des taux d'incorporation dans le liant élevé (70%) et en utilisant des cendres volantes à faible teneur en CaO, le pH reste supérieur à 12,5 à l'échéance de 2 ans [SHE 99], en raison de la persistance de la portlandite.

2.2 Les ciments au laitier

Le laitier de hauts fourneaux est un sous produit de fabrication de la fonte brusquement refroidie par aspersion d'eau. Cette trempe provoque la vitrification du matériau [TAY 97].

C'est un matériau hydraulique latent (constitué majoritairement de 4 oxydes : CaO, SiO₂, Al₂O₃ et MgO) [GLA 91], c'est-à-dire qui présente des propriétés hydrauliques lorsqu'il subit une activation convenable. Il est le plus souvent utilisé en mélange avec du ciment Portland et c'est la portlandite formée par hydratation du clinker qui active l'hydratation du laitier.

Dans un ciment au laitier, le clinker s'hydrate le premier, par dissolution du silicate tricalcique, pour former de la portlandite et des C-S-H. L'augmentation de l'alcalinité de la solution interstitielle permet le démarrage de la réaction du laitier.

Comme le laitier s'hydrate beaucoup plus lentement que l'alite du ciment Portland [TAY 97, XI 97], les liants incorporant du laitier dégagent une quantité de chaleur plus faible que celle d'un témoin de ciment Portland [DOU 90, GLA 91, JAV 68].

La quantité de portlandite dans un ciment au laitier est plus faible que celle produite par un CEM I [TAY 85]. Le magnésium présent dans les laitiers forme des hydrates de type hydrotalcite et des gels de M-S-H [BRE 04, BRE 05]. La valeur du rapport C/S des C-S-H est plus faible que celle d'un témoin de ciment Portland [DUC 95, GLA 91]. Selon Richardson et Groves [RIC 92], cette valeur décroît lorsque la proportion de laitier dans le liant augmente, de 1,8 pour un CEM I jusqu'à 1,1 – 1,2 dans le cas extrême d'une pâte de ciment ne contenant que du laitier activé par des alcalins.

L'association de ciment Portland, de laitier et de fumée de silice conduit à une diminution du pH de la solution interstitielle. Xi *et al.* [XI 97] ont étudié un liant constitué de 32,5% de CEM I, 60,5% de laitier et 7% de fumée de silice. Après 24 h d'hydratation, la suspension cimentaire (masse d'eau / masse de solide = 0,75 mL/g) présente un pH de 12,3, mais celui-ci est réduit à 11,3 après 14 jours d'hydratation. Cette chute de pH est due en partie à la capacité des liants incorporant du laitier à diminuer la teneur en alcalins de la solution interstitielle [DUC 95, RAS 91, CAN 87]. En effet, le gel de silicate de magnésium hydraté (M-S-H) (un hydrate du laitier) a été identifié comme ayant un fort pouvoir sorbant du potassium. D'autres phases, telles que l'hydrotalcite, la strätlingite et les C-S-H de faible rapport C/S pourraient aussi contribuer à la sorption des alcalins [BRE 04, BRE 05].

Le Tableau I - 9 dresse un récapitulatif de l'influence du laitier sur les propriétés des matériaux cimentaires.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Affinement de la structure poreuse [RAS 91, XI 97, GLA 91] • Réduction de la chaleur d'hydratation • Diminution de la perméabilité [GLA 91] 	<ul style="list-style-type: none"> • Retard de prise [JAV 68] • Augmentation du retrait endogène [LEE 06]

Tableau I - 9 : Influence du laitier sur les propriétés des matériaux cimentaires

En revanche, la réduction de pH induite par le seul ajout de laitier [GLA 91] est insuffisante pour répondre au cahier des charges des ciments bas pH. Longuet [LON 73] a extrait la solution interstitielle de pâtes de ciment préparées à partir de quatre laitiers différents après 12 ou 13 mois de conservation en sac étanche. Les résultats d'analyse font apparaître un pH compris entre 13,1 et 13,4 et des teneurs en alcalins de plusieurs g/L.

2.3 Intérêt des ciments ternaires

2.3.1 Comparaison de la réactivité pouzzolanique des cendres volantes et de la fumée de silice

Poon *et al.* [POO 01] ont effectué une étude comparative des propriétés des pâtes cimentaires incorporant du métakaolin, de la fumée de silice densifiée et des cendres volantes. Des résultats obtenus, il ressort que :

- La cinétique de la réaction entre la chaux et les cendres volantes est plus lente qu'avec la fumée de silice : malgré un taux d'incorporation de 20 % de cendres volantes, la teneur en chaux du matériau reste très supérieure (9 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par rapport à la masse de CEM I) à celle des échantillons préparés avec 5 % ou 10 % de fumée de silice (7 % et 4 % de chaux restant dans le matériau respectivement).
- Les réactions pouzzolaniques sont incomplètes à l'échéance de 90 jours.

2.3.2 Intérêt des mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / cendres volantes

Les cendres volantes diffèrent de la fumée de silice par leur réactivité beaucoup plus lente : elles ne réagissent qu'après une à plusieurs semaines, lorsque la concentration des alcalins dans la solution interstitielle est devenue suffisante.

L'utilisation simultanée d'une pouzzolane à cinétique rapide (fumée de silice) et d'une pouzzolane à cinétique lente (cendres volantes) en remplacement d'une fraction du ciment pourrait conduire à des synergies intéressantes :

- Limitation du retard de prise et gain sur la résistance au jeune âge grâce à la fumée de silice,
- Limitation de la demande en eau, réduction de la chaleur d'hydratation, gain sur la résistance à long terme, réduction du coût grâce aux cendres volantes,
- Forte réduction des coefficients de diffusion due à un affinement du réseau poreux.

Les mélanges CEM I / fumée de silice / cendres volantes ont fait l'objet d'études dont les résultats présentent un intérêt dans la perspective de l'élaboration de bétons bas pH.

L'ajout en faible concentration (5 % de la masse de liant) de fumée de silice à un ciment aux cendres volantes induit une augmentation de la porosité totale mais un affinement de la structure poreuse du matériau hydraté [HUA 97]. Poon *et al.* [POO 99] indiquent que la fumée de silice est particulièrement efficace pour densifier les zones de transition pâte / granulats dans les mortiers ou bétons aux cendres volantes.

Langan *et al.* [LAN 02] ont étudié l'hydratation de pâtes de CEM I contenant de la fumée de silice et / ou des cendres volantes par calorimétrie isotherme à 25°C. Les résultats obtenus ne mettent pas en évidence l'effet de synergie escompté : l'ajout de fumée de silice à la pâte de ciment contenant 20 % de cendres volantes ne réduit pas le retard d'hydratation induit par ces dernières (Tableau I - 10).

Liant	Flux de chaleur maximal (kcal/h/kg)	Temps correspondant au flux de chaleur maximal	Flux cumulé à 24 h
100 % CEM I	3,3	8 h	47
80 % CEM I – 20 % cendres volantes	3,3	10 h	37
70 % CEM I – 20 % cendres volantes – 10 % fumée de silice	3,2	12 h	32

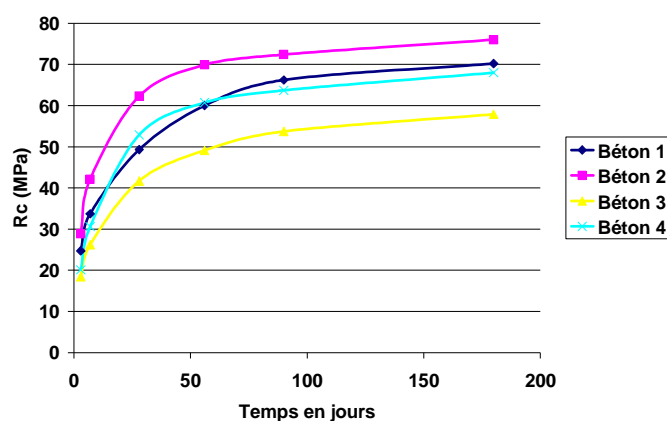
Tableau I - 10 : Influence des cendres volantes et de la fumée de silice sur la chaleur d'hydratation d'une pâte de CEM I

Mehta *et al.* [MEH 82] montrent qu'une pâte de ciment comportant 15 % de cendres volantes et 15 % de fumée de silice contient, aux échéances de 7, 28 et 90 jours, une teneur en portlandite toujours supérieure à la pâte composée de 70 % de CEM I et 30 % de fumée de silice (Tableau I - 11).

Teneur en portlandite (%)	7 jours	28 jours	90 jours
100 % CEM I	15,0	16,9	18,9
70 % CEM I – 30 % cendres volantes	11,8	13,2	13,4
70 % CEM I – 30 % fumée de silice	10,7	7,9	4,2
70 % CEM I – 15 % cendres volantes – 15 % fumée de silice	11,0	10,2	9,5

Tableau I - 11 : Teneur en portlandite au sein de pâtes de ciment [MEH 82]

L'ajout de fumée de silice, même en très faible concentration, à un béton élaboré à partir de ciment aux cendres volantes améliore nettement sa résistance en compression, en particulier au jeune âge (Figure I - 9) [LAM 98].



Béton 1 : 75 % CEM I – 25 % cendres volantes ($E/L = 0,4$)

Béton 2 : 75 % CEM I – 20 % cendres volantes – 5 % fumée de silice ($E/L = 0,4$)

Béton 3 : 75 % CEM I – 25 % cendres volantes ($E/L = 0,5$)

Béton 4 : 75 % CEM I – 20 % cendres volantes – 5 % fumée de silice ($E/L = 0,5$)

Figure I - 9 : Influence de l'ajout de fumée de silice sur la résistance en compression d'un béton aux cendres volantes [LAM 98]

Thomas *et al.* [THO 99] montrent que l'ajout de fumée de silice à une pâte de ciment aux cendres volantes provoque une diminution du coefficient de diffusion des chlorures (Tableau I - 12).

Type de ciment	$D_{28 \text{ jours}} (\text{m}^2/\text{s}) \times 10^{-13}$
100 % CEM I	43
75 % CEM I – 25 % cendres volantes	44
92 % CEM I – 8 % fumée de silice	6,6
69 % CEM I – 6 % fumée de silice – 25 % cendres volantes	3,7

Tableau I - 12 : Influence de la fumée de silice et des cendres volantes sur le coefficient de diffusion des chlorures au sein de bétons [THO 99]

Selon Shehata *et al.* [SHE 02], l'association de cendres volantes et de fumée de silice permet de réduire rapidement et durablement la teneur en alcalins dans la solution interstitielle d'un matériau cimentaire (Tableau I - 13).

Type de ciment	$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] (\text{mol/L})$ à 3 ans
75 % CEM I – 25 % cendres volantes	0,62
75 % CEM I – 20 % cendres volantes – 5 % fumée de silice	0,42

Tableau I - 13 : Influence de la fumée de silice et des cendres volantes sur la teneur en alcalins des solutions interstitielles des pâtes cimentaires [SHE 02]

2.3.3 Intérêt des mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / laitier

De la même manière que pour un liant ternaire CEM I / fumée de silice / cendres volantes, la fumée de silice est l'ajout le plus réactif des deux additions minérales. De ce fait, l'ajout de fumée de silice à des ciments au laitier modifie beaucoup les propriétés du matériau obtenu. Les principales conséquences de cet ajout sont décrites ci-dessous.

Le béton ternaire (40 % CEM I, 10 % de fumée de silice, 50 % laitier) présente une meilleure durabilité que des binaires CEM I / fumée de silice (5 % fumée de silice, 95 % CEM I) et CEM I / laitier (50 % laitier, 50 % CEM I) en terme de perméabilité et de diffusion au chlore [ALE 99].

De plus, l'ajout de fumée de silice à un binaire CEM I / laitier permet de développer des résistances en compression à long terme (Tableau I - 14) [BAG 98].

Référence liant	A1	A4	A5	A7
Gain de résistance entre 28 et 90 jours	25 %	56 %	64 %	53 %

A1 : 50 % CEM I / 50 % laitier

A4 : 50 % CEM I / 20 % laitier / 30 % fumée de silice

A5 : 50 % CEM I / 10 % laitier / 40 % fumée de silice

A7 : 45 % CEM I / 50 % laitier / 5 % fumée de silice

Tableau I - 14 : Gain de résistance entre 28 et 90 jours de mortiers ternaires CEM I / fumée de silice / laitier et d'un mortier binaire CEM I / laitier

L'ajout de fumée de silice à un liant composé de CEM I et de laitier augmente la porosité totale du matériau mais diminue la taille des pores (Tableau I - 15).

Référence liant	A1	A4	A5	A7
Volume des micropores (mm^3/g)	54,98	98,76	145,06	73,23
Porosité totale (%)	12,59	21,22	23,05	15,96

Taille des micropores : 3,7 – 7500 nm

Tableau I - 15 : Porosité totale et volume des micropores de 3 mortiers confectionnés à partir d'un liant ternaire CEM I / fumée de silice / laitier et d'un mortier à base d'un ciment au laitier [BAG 98]

En ce qui concerne l'élévation de température durant l'hydratation, Sioulas et Sanjayan [SIO 00], ont montré que l'introduction de fumée de silice dans un liant binaire CEM I / laitier augmente l'échauffement atteint durant l'hydratation du matériau (Tableau I - 16).

Liant	30 % CEM I – 70 % laitier	50 % CEM I – 50 % laitier	45 % CEM I – 45 % laitier – 10 % fumée de silice
Temps pour atteindre la température maximale	27 h	26 h	21 h
Echauffement (°C)	18°C	30°C	34°C

Tableau I - 16 : Echauffements de bétons incorporant du CEM I, du laitier et / ou de la fumée de silice pendant l'hydratation

La réactivité de la fumée de silice accélère les réactions d'hydratation et le pic de température se produit plus tôt dans un liant ternaire incorporant de la fumée de silice que dans un liant CEM I / laitier (Tableau I - 16).

D'une manière générale, les ciments au laitier incorporant de la fumée de silice présentent de meilleures résistances à la compression que des binaires sans fumée de silice (Tableau I - 17) [LAN 99].

Liant	25 % laitier – 5 % fumée de silice – 70 % CEM I	35 % laitier – 5 % fumée de silice – 60 % CEM I	35 % laitier – 65 % CEM I
Rc MPa (1 an)	60	60	50

Tableau I - 17 : Comparaison de résistances mécaniques de bétons incorporant du CEM I, du laitier et / ou de la fumée de silice

Enfin, l'addition de laitier à un ciment Portland ne modifie pas l'ouvrabilité du matériau lors du gâchage. Il est donc intéressant d'utiliser à la fois du laitier avec de la fumée de silice qui, elle, induit une forte demande en eau [BAG 98, HOO 04].

2.3.4 Conclusion

L'utilisation simultanée d'une pouzzolane à cinétique rapide (fumée de silice) et d'une pouzzolane à cinétique lente (cendres volantes) en remplacement d'une fraction du ciment pourrait conduire à des synergies intéressantes :

- le matériau durci présente une structure poreuse affinée, une résistance à la compression élevée et des coefficients de diffusion des ions chlorures réduits par rapport à une pâte de CEM I,
- la concentration des alcalins dans la solution interstitielle subit une réduction rapide et durable, tandis que la portlandite est consommée par réaction pouzzolanique avec la fumée de silice dans un premier temps, puis avec les cendres volantes,
- la teneur en fumée de silice peut être abaissée par rapport à un liant binaire ciment Portland / fumée de silice, ce qui diminue le coût du matériau.

La seule interaction négative à noter concerne la cinétique d'hydratation : le retard de prise des cendres volantes est accentué par la présence de fumée de silice, alors que cette dernière, lorsqu'elle est utilisée seule, a plutôt un effet accélérateur.

L'association de fumée de silice et de laitier est intéressante pour plusieurs raisons :

- la présence de laitier, composé hydraulique, permet d'obtenir des matériaux cimentaires avec de bonnes résistances en compression même au jeune âge et de garder une ouvrabilité suffisante des matériaux frais,
- le matériau durci présente une diminution de la taille des pores et une bonne durabilité.

2.4 Les ciments normalisés – Conclusion

Selon que des constituants, autres que le gypse, sont ou non ajoutés au clinker lors des opérations de fabrication, on obtient les différents types de ciment définis par la norme EN 197-1 [DRE 98]. Le Tableau I - 18 donne la liste des différents types de ciments courants normalisés avec indication, pour chacun d'eux, de leur désignation propre et des pourcentages respectifs de constituants qu'ils comportent.

Désignation	Type de ciments	Teneur en clinker	Teneur en % de l'un des constituants suivants : laitier – pouzzolanes – cendres – calcaires – schistes – fumées de silice (FS)	Teneur en constituants secondaires
CEM I	Ciment Portland	95 à 100%	0 %	0 à 5%
CEM II/A	Ciment Portland composé	80 à 94%	De 6 à 20 % de l'un quelconque des constituants, sauf dans le cas des FS où la proportion est limitée à 10%	0 à 5%
CEM II/B		65 à 79%	De 21 à 35% avec les mêmes restrictions que ci dessus	
CEM III/A	Ciment de haut-fourneau	35 à 64%	36 à 65% de laitier	0 à 5%
CEM III/B		20 à 34%	66 à 80% de laitier	
CEM III/C		5 à 19%	81 à 95% de laitier	
CEM IV/A	Ciment pouzzolanique	65 à 90%	10 à 35% de pouzzolanes, cendres siliceuses ou FS, ces dernières étant limitées à 10%	0 à 5%
CEM IV/B		45 à 64%	36 à 55% comme ci-dessus	
CEM V/A	Ciment au laitier et aux cendres	40 à 64%	18 à 30% de laitier de haut-fourneau et 18 à 30% de cendres siliceuses ou de pouzzolanes	0 à 5%
CEM V/B		20 à 39%	31 à 50% de chacun des 2 constituants comme ci-dessus.	

Tableau I - 18 : Classification normalisée des ciments

Le taux de substitution du ciment par la fumée de silice dans les ciments commerciaux reste faible (10 %, limite imposée par la norme EN 197-1) et insuffisant pour atteindre la valeur de pH souhaitée. Pour la réalisation de bétons bas pH, il sera donc nécessaire :

- d'explorer des teneurs en ajouts supérieures à celles pratiquées dans les ciments normalisés,

- d'associer systématiquement aux formulations étudiées de la fumée de silice.

L'ajout de pouzzolanes à des ciments Portland classiques présente en effet, plusieurs avantages :

- la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formée lors de l'hydratation du ciment Portland est en partie responsable du pH élevé de la solution interstitielle (tampon à pH ~12,5). Elle peut être convertie en silicates de calcium hydratés $(\text{CaO})_x\text{-(SiO}_2\text{)-(H}_2\text{O)}_y$ ou C-S-H par consommation de chaux : $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C-S-H}$
- le rapport Ca/Si des C-S-H diminue, ce qui diminue leur pH d'équilibre et accroît leur capacité de sorption des cations (donc des alcalins, très solubles et responsables des valeurs les plus élevées du pH des solutions interstitielles) [ROD 88, RAY 82, DUC 94],
- le clinker est dilué par les ajouts.

3 Etat de l'art sur les liants bas pH

3.1 Les liants bas pH à l'international

Depuis 2003, des workshops rassemblant plusieurs pays sont organisés sur le thème des liants bas pH pouvant être utilisés dans les sites de stockage en profondeur :

- le premier, en octobre 2003, à Stockholm (« Qualification of low-pH cement for a geological repository »),
- le second, en juin 2005, à Madrid (« R&D on low-pH cement for a geological repository »),
- et le troisième, en juin 2007, à Paris (« R&D on low-pH cement for a geological repository »).

Ces workshops permettent aux différents pays (France, Suisse, Finlande, Suède, Espagne, Japon, Grande-Bretagne) y participant de partager leur expérience et leurs nouveaux résultats.

Les bétons bas pH intéressent en premier lieu les pays qui souhaitent opter pour un stockage géologique profond dans la gestion de leurs déchets nucléaires.

Ainsi des formulations ont-elles été développées au Japon, au Canada, en Suède, en Finlande et en Espagne.

3.1.1 Béton canadien LHHPC (low heat high performance concrete)

Le béton LHHPC [GRA 98] a été développé par l'AECL (Energie Atomique du Canada) dans le cadre du projet TSX (Tunnel Sealing eXperiment) qui a pour objectif de montrer la faisabilité du scellement d'une galerie de site de stockage profond et de comparer les propriétés hydrauliques du béton et de l'argile.

➤ Principes de formulation

La formulation du béton LHHPC a été mise au point en respectant les principes suivants :

- la teneur en CEM I est diminuée jusqu'à une valeur telle que l'échauffement au sein du matériau pendant l'hydratation n'excède pas 20°C,
- de la fumée de silice est ajoutée en quantité suffisante pour que la portlandite libérée par l'hydratation du ciment Portland soit consommée en totalité par réaction pouzzolanique,
- un filler siliceux faiblement pouzzolanique (silice broyée) est introduit afin d'augmenter la compacité du matériau,
- le rapport E/L est maintenu aussi élevé que possible afin de favoriser l'hydratation du liant tout en conservant des propriétés acceptables pour le matériau durci,
- le ciment Portland utilisé est résistant aux sulfates.

Le Tableau I - 19 récapitule la composition du béton LHHPC. Le liant est composé de **50% de CEM I et de 50% de fumée de silice**.

	Béton LHHPC (dosage en kg/m ³)
Ciment Portland	97
Fumée de silice	97
Silice broyée	194
Superplastifiant	10,3
Sable	895
Gravier	1040
Eau	97
Rapport E/L	0,5

Tableau I - 19 : Composition du béton LHHPC

➤ Propriétés

- Le malaxage et la mise en place de ce béton s'effectuent avec les outils classiques du génie civil.
- Son élévation de température, mesurée au cours d'essais échelle 1 au cœur de blocs de bétons de 20 m³, est faible (21°C) en raison de son faible dosage en ciment.
- Après 90 jours de cure, le pH à l'équilibre d'une solution d'eau déminéralisée en contact avec le béton LHHPC broyé (dans un rapport massique 1/1) est de 10,6. L'expérience réalisée dans des conditions identiques avec un béton de ciment Portland conduirait à un pH supérieur à 13.
- La résistance à la compression du béton LHHPC dépasse 70 MPa à l'échéance de 28 jours : le matériau peut donc être classé dans la catégorie des bétons à hautes performances.
- Le retrait endogène du béton LHHPC ($\approx 250 \mu\text{m/m}$ à 28j) est très supérieur à celui des bétons conventionnels ($\approx 50 \mu\text{m/m}$). Ce résultat est une conséquence de l'affinement du réseau poreux lié à la présence de fumée de silice.
- L'étude approfondie du comportement à long terme du béton LHHPC reste à réaliser. Plusieurs éléments apparaissent néanmoins favorables à une bonne durabilité du matériau.
 - Le matériau hydraté possède une porosité très fine (un mode poreux centré autour de 10 nm), ce qui doit lui conférer une faible perméabilité.
 - Le coefficient de diffusion des chlorures est inférieur à celui mesuré dans les bétons à hautes performances.

- Après 28 jours d'hydratation, la portlandite n'est plus détectée par ATG au sein du matériau. Cette phase est la plus soluble des bétons conventionnels : sa lixiviation s'accompagne d'une augmentation de la porosité, d'une diminution de la cohésion et d'une chute des résistances mécaniques. Les hydrates C-S-H et C-A-H constitutifs du liant dans le béton LHHPC ont une solubilité beaucoup plus faible.
- Des premiers essais de lixiviation, réalisés par EDF en 2002 [PRE 03], confirment le bon comportement du béton LHHPC. Deux protocoles ont été adoptés :
 - lixiviation à 85 ou 150°C dans l'eau pure avec renouvellement continu de la solution lixiviante,
 - essai DANA de Dégradation Accélérée au Nitrate d'Ammonium.

Le béton LHHPC présente une vitesse de dégradation inférieure à celle des bétons élaborés spécifiquement pour le « conteneurage » des déchets nucléaires.

Il faut souligner que la formule du béton canadien a été brevetée en 1996 [BRE 96]. Le béton LHHPC peut être utilisé dans des constructions de structures massives qui demandent une faible chaleur d'hydratation du matériau tout en gardant la résistance en compression d'un béton à hautes performances standard.

3.1.2 Béton japonais HFSC (high fly ash silica fume cement)

L'Institut japonais de Développement du Cycle Nucléaire (JNC) conduit un programme de formulation et de caractérisation de bétons dont la solution interstitielle présenterait un pH voisin de 11.

➤ Principes de formulation

Afin de diminuer le pH de la solution interstitielle par rapport aux ciments Portland conventionnels, une partie du clinker est remplacée par des composés pouzzolaniques ou hydrauliques : fumée de silice, cendres volantes, laitier de haut fourneau [IRI 99].

Différentes formulations sont testées et après hydratation pendant 28 jours, les matériaux sont broyés et mis en contact avec de l'eau ultrapure (volume d'eau / masse de solide = 40 mL/g). Le pH des solutions est mesuré à l'équilibre.

Deux liants semblent intéressants car leur pH d'équilibre est proche de 11. Le liant HSF (30% CEM I à prise rapide – 20% fumée de silice – 50% cendres volantes) et le liant OSF (40% CEM I – 20% fumée de silice – 40% cendres volantes).

➤ Propriétés

Les pâtes préparées à partir de ces liants présentent une viscosité un peu supérieure à celle du ciment Portland, une prise plus lente et une chaleur d'hydratation nettement diminuée (de 329 J/g au bout de 7 jours à 176 J/g pour HSF et 230 J/g pour OSF).

Ces deux ciments ont été utilisés avec succès pour élaborer un mortier injectable destiné au comblement des fissures ainsi qu'un béton auto-plaçant (Tableau I - 20).

Référence	E/L	Dosage en kg/m ³				
		Eau	Liant	Sable	Gravier	SP (%)
HSF	0,3	150	500	896	741	3
OSF	0,3	150	500	906	750	3

Tableau I - 20 : Composition du béton auto-plaçant

Les résistances à 90 jours des deux bétons sont supérieures à 90 MPa. L'élévation de température est réduite par rapport à celle du béton de ciment Portland, mais reste significative en raison du fort dosage en liant (Tableau I - 21).

Type de ciment	Etalement (mm)	Air entraîné (%)	Rc à 91 jours (MPa)	Retrait de dessiccation ($\mu\text{m}/\text{m}$)		Élévation de température en conditions adiabatiques ($^{\circ}\text{C}$)
				28 jours	91 jours	
HSF	73,5	1,4	93,5	387	550	46,3
OSF	72,5	1,3	105,7	377	516	50,2
CEM I	-	-	-	403	588	68,0

Tableau I - 21 : Propriétés du béton auto-plaçant

Le comportement en lixiviation d'une pâte de ciment OSF a été comparé à celui d'une pâte de CEM I ou de CEM V [GAL 02]. Les échantillons, de rapport E/L = 0,45, ont subi une cure de 8 mois à 55°C dans un environnement saturé en humidité afin d'accélérer les processus d'hydratation.

La dégradation des échantillons par lixiviation apparaît d'autant plus importante que la teneur initiale en portlandite dans le matériau est élevée. C'est la pâte OSF qui présente la décalcification la plus lente (Tableau I - 22).

Référence	Teneur initiale en portlandite	Flux de calcium lixivié ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}^{0,5}$)	Épaisseur dégradée à un an (mm)	Vitesse de dégradation ($\text{mm}/\text{j}^{0,5}$)
CEM I	16,4 %	1,75	3,6	0,19
CLC	1,8 %	0,30	0,8	0,04
OSF	1,2 %	0,21	0,6	0,03

Conditions de lixiviation : eau désionisée et décarbonatée, température régulée à $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, atmosphère d'azote, rapport surface de l'échantillon / volume de solution compris entre 0,05 et $0,1 \text{ m}^{-1}$, pH maintenu à $7 \pm 0,1$, par ajout d'acide nitrique 0,5 – 0,215 M dans le réacteur, renouvellement de la solution quand le volume d'acide ajouté atteint 1% du volume de solution de lixiviation.

Tableau I - 22 : Lixiviation des pâtes de CEM I, CEM V et OSF

3.1.3 Le béton bas pH suédois

L'Institut Suédois de Recherche sur le Ciment et le Béton effectue depuis 1998 des études de formulation et de caractérisation de bétons bas pH pour le compte de SKB (société suédoise de gestion des déchets radioactifs) [LAG 03].

➤ Principes de formulation

Les principes de formulation retenus sont comparables à ceux du béton canadien LHHPC :

- choix d'un ciment Portland faiblement alcalin,
- diminution du dosage en ciment par ajout d'un ultra filler, qui permet également d'améliorer la compacité,
- introduction de la fumée de silice afin de consommer toute la portlandite résultant de l'hydratation du ciment Portland,
- dosage en eau élevé afin d'hydrater en totalité le liant.

Le liant du béton suédois [HUG 05] est composé de **16,7% de fumée de silice et de 83,3% CEM I**.

Les compositions des différents matériaux élaborés sont récapitulées dans le Tableau I - 23.

Référence	Granulats (0-8 mm)	Granulats (8-16 mm)	Filler quartz	Filler cristoballite	FS	CEM I	Eau	SP	Volume mis en œuvre
33	1086,5	889	100	100	30	150	117,5	1,75	20 L
34	1086,5	889	100	100	30	150	132	1,75	20 L
35	1086,5	889	100	100	30	150	147	1,75	20 L
36	1315	691,5	100	100	30	150	147	1,75	20 L
37	1315	691,5	100	100	30	150	162	1,75	20 L
36F	1314	691,5	100	100	30	150	147	1,75	100 L
38F – 39F	1318	691,5	100	100	30	150	114	1,75	100 L

Tableau I - 23 : Formulations de bétons bas pH développées en Suède (masses en kg pour 1 m³)

➤ Propriétés

Les formulations 33 à 37 peuvent être mises en œuvre sans difficulté avec les outils classiques du génie civil, tandis que la formulation 38, la moins dosée en eau, nécessite une bonne efficacité de malaxage.

Malgré un dosage en eau élevé, les bétons présentent une forte résistance à la compression et rentrent dans la catégorie des bétons à hautes performances (Tableau I - 24). Ces résultats inattendus sont attribués à la très forte compacité de l'assemblage granulaire.

Référence	Eau / ciment	Eau / liant	Retrait de dessiccation (µm/m)	Résistance à la compression (MPa)
33	0,78	0,65		28 jours : 63,4
34	0,88	0,73		28 jours : 54,5
35	0,98	0,82		28 jours : 44,1
36	0,98	0,82		28 jours : 47,7
37	1,08	0,90		28 jours : 40,5
36F	0,98	0,82	- 290 : 21 jours - 600 : 231 jours	28 jours : 46,6 1 an : 77,8
38F	0,76	0,63	- 240 : 21 jours - 490 : 231 jours	28 jours : 71,1 1 an : 104,4
39F	0,76	0,63		28 jours : 73,8

Tableau I - 24 : Propriétés des bétons bas pH développés en Suède

L'étude du comportement en lixiviation du béton suédois 38F / 39F met en évidence :

- un pic de pH lié à la solubilisation des alcalins, qui atteint 11,7, dans le cas où le matériau âgé de 28 jours est introduit sous forme broyée dans de l'eau déminéralisée (volume d'eau / masse de solide = 1,675 L/kg),
- une stabilisation ultérieure, après renouvellement de la solution, à une valeur comprise entre 8,5 et 9,6.

3.1.4 Les ciments bas pH développés en Finlande

L'objectif est de développer des coulis « bas pH » injectables dans des fissures de plus de 100 µm. Les travaux de formulation ont été conduits par Anna Krönlof [KRO 04] et les caractérisations (essentiellement des essais de lixiviation) par Ulla Vuorinen [VUO 05].

➤ Principes de formulation

Deux types de produits sont utilisés pour réduire le pH : la fumée de silice et le laitier. Les compositions des coulis sont données dans le Tableau I - 25. Un ciment japonais (« Low Alkali Cement ») est aussi testé.

Référence	CEM I	WCE	FS	Laitier	Gypse	Ciment alumineux	E/L
12	77 %		23 %				1,26
f63	56 %		38 %		1,5 %	4,2 %	2,48
f64	49 %		46 %		1,3 %	3,7 %	2,91
w1		56 %	38 %		1,5 %	4,2 %	2,48
w2		49 %	46 %		1,3 %	3,7 %	2,91
R52	92,5 %		7 %				
44	4 %		16 %	80 %			1,36
S14	2,9 %		29 %	59 %	9,3 %		1,6
S20	3,1 %		31 %	63 %			1,6

WCE : *White Cement Egyptian* (très peu dosé en alcalins). Le CEM I utilisé est un microciment. SP : superplastifiant. FS : fumée de silice. E/L = masse d'eau / masse de liant.

Tableau I - 25 : Compositions des liants testés par les finlandais

Le ciment alumineux et le gypse permettent d'avoir une résistance en compression acceptable à très court terme grâce à la formation très rapide d'ettringite.

➤ Propriétés

La lixiviation de matériaux cimentaires a souvent été étudiée dans le but d'examiner la dégradation structurale du matériau qui a pour conséquence une baisse des résistances mécaniques. Ici, l'objectif principal des lixiviations est d'évaluer le pH du lixiviat en contact avec le coulis bas pH.

Les échantillons de pâte de ciment sont conservés dans des sacs plastiques pendant 58 jours à 20°C. Ils sont ensuite découpés en disques pour les tests de lixiviation.

Chaque échantillon est mis en contact avec 30 mL de solution lixiviante avec un rapport surface de l'échantillon / vol de solution = 0,85 cm²/mL.

Le test de lixiviation est mis au point de façon à représenter le mieux possible les conditions environnementales du stockage. Dans ce test, la solution lixiviante (pH 8,8) est remplacée par aliquotes avec une fréquence représentative des conditions qui pourraient être rencontrées dans le site de stockage d'Olkiluoto. Ce renouvellement s'effectue sur la base suivante : 0,26 L/an. Le volume de solution remplacé est d'environ : 104 mL. Ce test s'est déroulé durant 20 à 25 semaines, en atmosphère inerte.

La mesure de pH s'effectue avec une électrode de verre sous atmosphère inerte.

Les caractérisations effectuées sur le solide sont les suivantes :

- analyse qualitative des phases en DRX,
- quantité de portlandite dans le solide par ATD/ATG,
- profil du rapport Ca/Si par microsonde électronique.

Les valeurs de pH des lixiviats des différents coulis sont représentées sur la Figure I - 10.

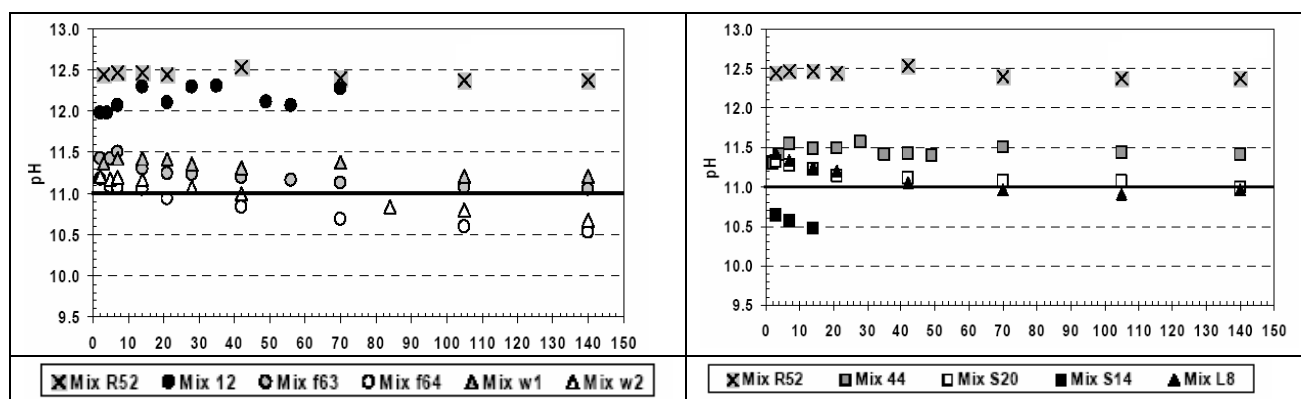


Figure I - 10 : Evolution au cours du temps du pH des lixiviats obtenus avec les différents coulis.

- Le coulis S20 présente un pH de 11 au bout de 140 jours. Cependant, cette formulation a été écartée, les sulfures apportés par le laitier risquant de dégrader les conteneurs en cuivre placés dans le stockage.
- Le coulis L8 a également été écarté car le lixiviat contient une grande quantité de sulfates qui pourraient être réduits en sulfures par des bactéries présentes sur le site.
- Le coulis 12 a un pH trop élevé, largement supérieur à 12 même après 70 jours de lixiviation, ce qui résulte de sa forte teneur en CEM I.
- Seuls les coulis f63, f64, w1 et w2 présentent à la fois des pH inférieurs ou proches de 11, et une compatibilité chimique avec le stockage.

L'analyse du solide a été effectuée sur le solide initial (ayant subi 58 jours de cure), puis sur le solide lixivié pendant 20 à 25 semaines. La portlandite n'est détectée que dans l'échantillon (sain et lixivié) R52 présentant la plus forte teneur en clinker. Dans les solides lixiviés, le rapport Ca/Si décroît seulement dans la zone en contact avec la solution.

➤ Conclusions

- Les mélanges contenant du laitier ont été écartés parce qu'ils contiennent des sulfures.
- Les mélanges les plus prometteurs sont les binaires à base de ciment Portland et de fumée de silice (contenant 38 % ou 46 % de fumée de silice). Ce sont également eux qui conduisent aux hydrosilicates de calcium de plus faible rapport C/S (0,82 et 0,65 respectivement).

3.1.5 Comparaison – Conclusion

Le Tableau I - 26, qui dresse une comparaison des formules de liants bas pH étudiés précédemment, appelle plusieurs commentaires :

- Un ciment avec ajouts est systématiquement utilisé (CEM I / fumée de silice pour les liants canadiens, suédois et finlandais, CEM I / fumée de silice / cendres volantes pour le béton japonais).

	Formule Japonaise (béton OSF)	Formule canadienne (béton LHHPC)	Formule suédoise (béton 38F)	Formule finlandaise (coulis f63)
CEM I	200 kg/m ³	97 kg/m ³	150 kg/m ³	56 %
Pouzzolane utilisée	CV (200) + FS (100)	FS (97)	FS (30)	FS (38 %)
Composition du liant	40% CEM I – 20% FS – 40% CV	50% CEM I – 50% FS	83,3% CEM I – 16,7% FS	56% CEM I – 38% FS – 4% CA – 1,5% gypse
Dosage en liant (CEM I + pouzzolane) (kg/m ³)	500	194	180	-
E/C	0,75	1	0,76	4,42
E/L	0,3	0,5	0,63	2,48
Filler siliceux	-	194 kg/m ³	200 kg/m ³	-
Dosage en granulats (kg/m ³)	1656	1935	2009,5	-
Rapport plastifiant / ciment	3 %	10,6 %	1,2 %	-
Retrait de dessiccation	- 377 µm/m (28 jours)	-	- 240 µm/m (21 jours)	-
Rc en MPa à 90 jours	106	80	83	-
Echauffement en conditions semi adiabatiques	50,2°C	20°C	-	-
pH de l'eau en équilibre avec le matériau broyé	11 28 jours d'hydratation accélérée, V/M = 1/40	10,6 90 jours d'hydratation, V/M = 1/1	11,7 28 jours d'hydratation, V/M = 1/1,675	11 58 jours d'hydratation + 20 à 25 semaines de lixiviation avec un débit de 0,26 L/an

CA : ciment alumineux

Tableau I - 26 : Comparaison des différents matériaux bas pH japonais, suédois, canadiens et finlandais

- Le béton japonais, le plus dosé en CEM I et en liant, subit l'échauffement le plus élevé pendant l'hydratation mais présente en contrepartie la résistance à la compression la plus importante après 90 jours de cure.
- La teneur en eau du béton japonais (E/L = 0,3) est comparable à celui des bétons hautes performances (BHP). Au contraire les bétons canadiens et suédois sont fortement dosés en eau de façon à favoriser une hydratation plus complète du ciment.
- Afin de garantir une résistance mécanique élevée malgré un dosage en eau important, la compacité des bétons canadiens et suédois est optimisée par ajout d'un filler siliceux.
- Le béton canadien est très fortement dosé en superplastifiant, la teneur utilisée étant près de 5 fois supérieure à celle couramment utilisée en génie civil.
- Les trois bétons sont pompables.
- Les trois bétons élaborés rentrent dans la catégorie des bétons haute résistance (résistance à la compression > 70 MPa).
- Le pH de la solution aqueuse en équilibre avec les différents matériaux est inférieur à 12,5, pH d'équilibre de la portlandite. Celle-ci a donc été consommée par réaction pouzzolanique.
- Les données de lixiviation, acquises dans des conditions expérimentales différentes, ne peuvent être facilement comparées.

3.2 Mesure du pH d'un matériau cimentaire

En Espagne, Hidalgo *et al.* [HID 05] s'intéressent eux aussi à la mise au point d'un ciment dont les propriétés ne dégraderaient pas celles de la bentonite présente dans

le stockage. Cet objectif peut être en partie atteint en utilisant des matériaux cimentaires bas pH. Afin de diminuer le pH de la solution interstitielle, des cendres volantes et / ou de la fumée de silice sont ajoutés au ciment Portland ou à un ciment alumineux (CA) choisis pour leur faible teneur en alcalins afin de mettre au point des liants binaires et ternaires.

Dans ce contexte, il devient nécessaire de développer une méthode précise de mesure du pH de la solution porale d'un matériau cimentaire.

Hidalgo *et al.* considèrent que la façon la plus fiable de mesurer le pH de la phase aqueuse dans un ciment durci est l'extraction de solution interstitielle par compression. Cependant cette méthode est une procédure lourde qui nécessite un équipement particulier et une quantité importante de ciment. De plus, cette méthode ne possède pas de protocole clairement défini.

Le but de leurs expériences est de mettre au point une procédure permettant de déterminer rapidement et simplement le pH d'une solution interstitielle.

➤ Principes des expériences

Plusieurs procédures de lixiviation sont testées pour comparer les pH mesurés à ceux obtenus par extraction de solution interstitielle. Les expériences suivantes sont développées (Tableau I - 27)

Extraction de solution interstitielle	P1 : eau déionisée ajoutée 24 h avant l'essai jusqu'à ce que l'échantillon semble saturé	P2 : eau déionisée ajoutée juste avant l'essai jusqu'à ce que l'échantillon semble saturé	P3 : quantité fixe d'eau déionisée (15 % en masse de l'échantillon) ajoutée juste avant l'essai	P4 : pas d'eau
Suspensions cimentaires	L = eau déionisée		S / L = 1 / 1	S / L = 1 / 5
	L = eau décarbonatée, mesure de pH sous azote		S / L = 1 / 1	S / L = 1 / 9

S / L = masse de solide / masse de liquide

Tableau I - 27 : Récapitulatif des différentes expériences menées par Hidalgo et al.

Pour les extractions de solution porales, 125 g de pâte de ciment sont concassés en morceaux de taille inférieure à 500 μm . Comme dans certains cas la quantité de liquide extraite n'est pas suffisante pour une mesure de pH, de l'eau est ajoutée à l'échantillon selon 3 procédures (P1, P2 et P3). Dans les suspensions cimentaires, l'échantillon est broyé et tamisé à 75 μm . L'agitation de la suspension dure 3 min.

➤ Résultats

- *Les extractions de solution interstitielle*

La différence des valeurs de pH obtenus entre les 4 procédures (P1 à P4), n'excède pas 0,1 unité pour les liants à base de CEM I et 0,2 unité pour ceux à base de ciment alumineux (Figure I - 11).

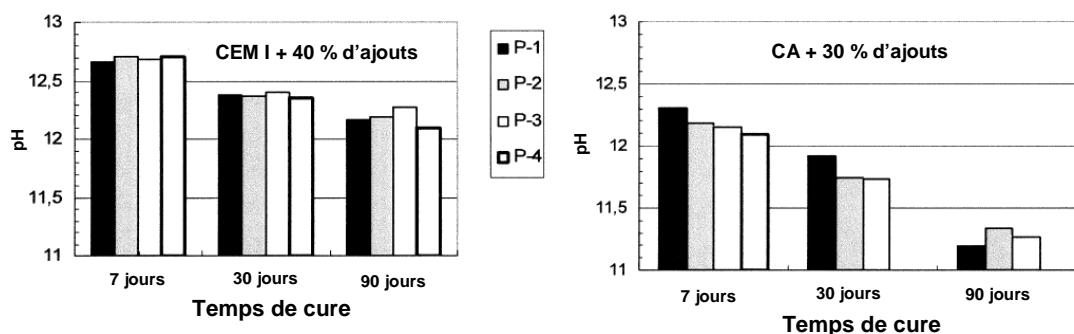


Figure I - 11 : Comparaison des pH obtenus par extraction de solution interstitielle selon les 4 différentes procédures testées

En tenant compte du fait que la mesure de pH s'effectue avec une précision de $\pm 0,05$ unité, les pH obtenus sont fiables quelque soit la procédure utilisée.

Dans certain cas (ciment alumineux + 30 % d'additions minérales, temps de cure supérieur ou égal à 30 jours) où la quantité de liquide est faible ou inexistante, il est donc possible d'ajouter de l'eau déionisée à l'échantillon.

Des expériences ont été menées pour comparer l'influence de la teneur en additions minérales dans les liants à base de ciment Portland et de ciment alumineux sur le pH de la solution interstitielle (Figure I - 12).

Le pH devient inférieur ou égal à 11 lorsque la proportion d'ajouts dans le système excède 60 % dans le liant à base de CEM I. Les ajouts ont une forte influence sur le pH de la phase aqueuse d'un matériau cimentaire à base de ciment Portland mais très peu sur un matériau à base de ciment alumineux. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les additions pouzzolaniques considérées ici (cendres volantes et fumée de silice) modifient principalement le pH de la solution porale en consommant la portlandite, or les ciments alumineux ne contiennent pas de portlandite. Les principaux hydrates des ciments alumineux sont des aluminates de calcium hydratés.

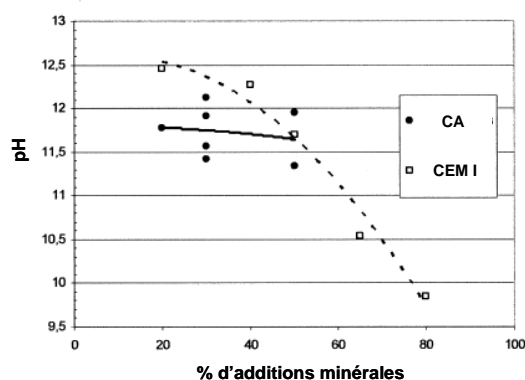


Figure I - 12 : Influence de la quantité d'ajouts sur le pH de la solution porale (temps de cure : 90 jours, procédure P3)

- *Les suspensions cimentaires*

Le pH de suspensions cimentaires de rapport S / L (masse de solide / masse de liquide) = 1 / 1 a été mesuré sous atmosphère inerte (avec L = eau décarbonatée) et sous air (avec L = eau déionisée). La différence de valeurs de pH n'excède pas 0,1

unité. Cependant, il est tout de même préférable d'effectuer les mesures de pH sous atmosphère inerte.

L'utilisation de suspensions implique des problèmes de dissolution des phases solides mais surtout de dilution. Pour connaître l'impact d'une telle dissolution sur les valeurs de pH, trois rapports S/L sont étudiés : 1/1, 1/5 et 1/9.

Les résultats sont données sur la Figure I - 13. Ils montrent que la quantité d'eau utilisée a un impact sur la valeur de pH et que plus cette quantité est élevée plus le pH est faible. Ce phénomène est cependant plus marqué pour les pâtes à base de ciment alumineux.

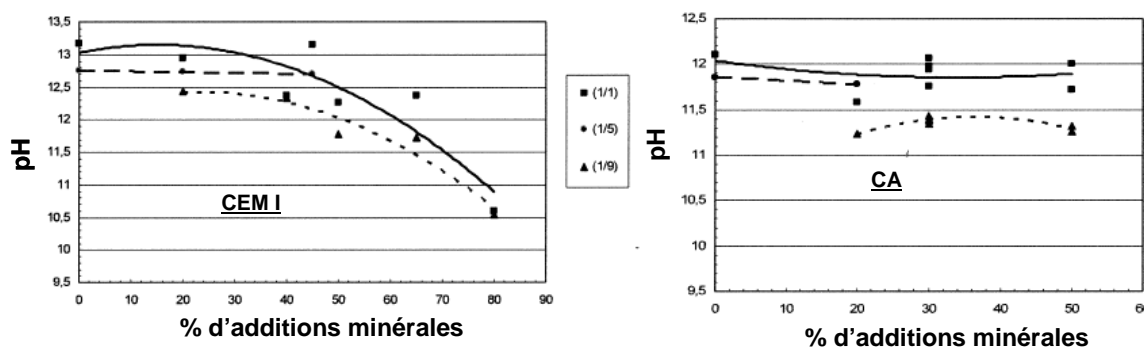


Figure I - 13 : Influence du rapport S / L sur les valeurs de pH des différentes pâtes de ciment (temps de cure 30 jours)

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Räsänen et Penttala [RAS 04] (Figure I - 14).

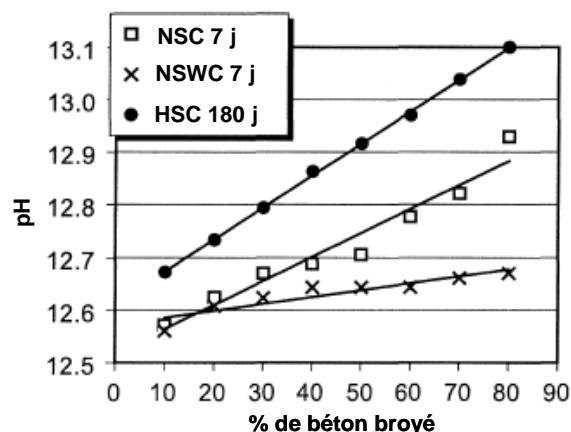


Figure I - 14 : Effet de la quantité de solide dans la suspension cimentaire sur le pH du béton (NSC : CEM II 42,5R, NSWC : ciment blanc Portland CEM I 52,5, HSC : 94 % CEM II 42,5R + 6 % fumée de silice)

L'augmentation de pH avec la proportion de solide dans la suspension cimentaire est d'autant plus importante que le matériau possède une forte teneur en alcalins. En effet, l'augmentation de pH est similaire (droites parallèles) pour les bétons NSC et HSC (NSC, HSC : $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,43 \%$), elle est cependant beaucoup plus faible pour le béton NSWC (NSWC : $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,29 \%$) qui contient moins d'alcalins. Ce phénomène est à relier à une dilution des alcalins lorsque la proportion d'eau dans la suspension cimentaire augmente.

- *Comparaison des deux méthodes*

Les pH obtenus avec l'extraction de solution interstitielle par compression et les suspensions cimentaires sont comparés dans la Figure I - 15.

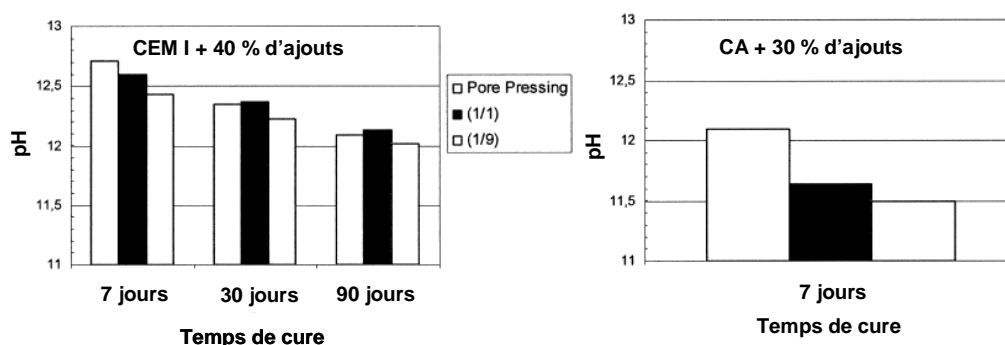


Figure I - 15 : Comparaison des pH obtenus mesurés à partir de la solution extraite (procédure P4) et à partir des suspensions cimentaires (S / L = 1 et 1/9)

Dans le cas du ciment Portland, les résultats entre la méthode utilisant l'extraction de solutions interstitielles et les suspensions (de rapport S/L = 1 ou 1/9) sont semblables. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Räsänen et Pentalla [RAS 04] qui trouvent une similitude entre les pH mesurés à partir d'extraction de solution porale et de suspensions cimentaires (rapport S / L = 0,5 et 0,8) (Tableau I - 28).

	Différence entre pH des ESI et pH des suspensions (S / L = 0,8)	Différence entre pH des ESI et pH des suspensions (S / L = 0,5)
Mortier (ciment alumineux + ciment Portland) (E / C = 0,28)	0,06 (0,22)	0 (0,38)
Béton CEM I 52,5 (peu dosé en alcalins) (E / C = 0,75)	0,14 (0,04)	0,04 (0,09)
Béton CEM II 42,5 (E / C = 0,75)	0,11 (0,11)	0,25 (0,12)

ESI = extraction de solution interstitielle

Entre parenthèses, apparaît la déviation standard.

Tableau I - 28 : Comparaison des pH mesurés selon les deux méthodes pour 2 bétons et un mortier

➤ Conclusions

Une méthode simple permettant de déterminer le pH de différents liants a été mise au point. Cette méthode consiste à utiliser des suspensions. Le protocole suivant est recommandé :

- Le rapport S / L optimal est 1 / 1.
- Bien qu'il ait été démontré que la présence de CO₂ n'affectait pas la valeur de pH, il est préférable de travailler sous atmosphère inerte et d'utiliser des suspensions contenant de l'eau décarbonatée.
- Hidalgo *et al.* préconisent un temps d'agitation de 3 minutes. Räsänen et Pentalla ont testé différents temps de mise en suspension dans l'eau (1 min à 1 semaine) avant la mesure de pH. Le pH augmente avec le temps de mise en contact du matériau cimentaire avec l'eau (Figure I - 16).

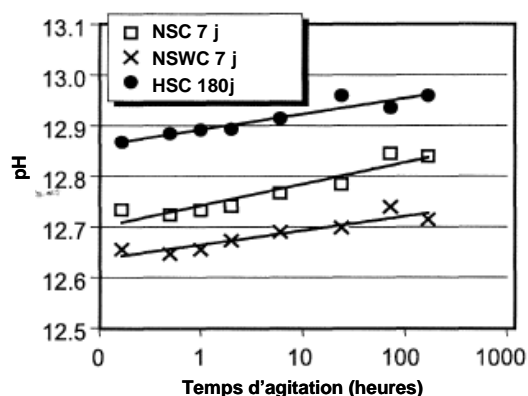


Figure I - 16 : Effet du temps d'agitation de la suspension cimentaire sur la valeur de pH

Le pH augmente cependant de 0,07 unité à 0,14 unité selon la formulation testée. Pour la suite de l'étude, le temps d'agitation fait l'objet d'un compromis. Il doit être suffisamment élevé pour qu'un équilibre chimique s'établisse dans la suspension et assez faible pour que la poursuite des réactions d'hydratation du ciment soit minimale. Il a été décidé qu'un temps de 24 h serait utilisé.

Il a aussi été établi que :

- Dans la méthode par extraction, le préconditionnement des échantillons (P1, P2, P3 et P4) n'affecte pas la valeur du pH.
- Le rapport S / L utilisé dans les suspensions influe sur les valeurs de pH. Celles-ci diminuent lorsque la quantité d'eau augmente.

3.3 Travaux du CEA préliminaires à notre étude

Ce travail fait suite à une étude préliminaire menée au CEA [CAU 06] et consacrée aux liants binaires (CEM I / fumée de silice et CEM I / métakaolin) et ternaires (CEM I / fumée de silice / cendres volantes, CEM I / métakaolin / cendres volantes et CEM I / fumée de silice / laitier).

Le premier objectif a été de déterminer les compositions imposant un pH d'équilibre de l'eau en contact avec le matériau hydraté broyé inférieur ou égal à 11. Un protocole d'hydratation accélérée a été mis en œuvre (préparation de suspensions volume d'eau déminéralisée / masse de ciment de rapport 9 mL/g, érosion de la couche d'hydrates formée à la surface des grains par milling (broyage en présence de billes d'alumine)). Deux remarques peuvent être formulées :

- Il faut garder à l'esprit que l'accroissement du rapport masse d'eau / masse de liant, d'environ 0,5 (cas d'un matériau cimentaire classique) à 9 (cas de la suspension) a vraisemblablement une incidence sur le pH mesuré dans la mesure où il entraîne une dilution des alcalins et une désaturation possible du système par rapport à la portlandite pour les très faibles concentrations de cette dernière.
- L'afwillite ($C_3S_2H_2$), dont la synthèse a été décrite par broyage de C_3S dans l'eau [KAN 59], n'a été détectée dans aucun des échantillons. La présence de cette phase aurait remis en cause la représentativité des résultats obtenus par

hydratation accélérée. En effet, l'afwillite est la phase thermodynamiquement stable en présence de chaux et d'eau à température ambiante [TAY 97], mais elle ne présente aucune similitude avec les C-S-H formés dans les ciments en conditions normales d'hydratation.

Une approche par plans d'expérience a permis d'obtenir des modèles reliant le pH de la suspension aux teneurs en chacun des constituants du liant anhydre

3.3.1 Mélanges binaires

L'utilisation du métakaolin n'a pas été retenue car, même avec un taux d'incorporation dans le liant de 60 %, le pH ne diminue pas en dessous de 12.

Par contre, le mélange CEM I / fumée de silice conduit à des résultats intéressants. En effet, le pH d'équilibre devient inférieur à 11 lorsque la teneur en fumée de silice est supérieure ou égale à 40 % (Figure I - 17).

Il semble exister un seuil voisin de 50 % en fumée de silice au-delà duquel l'augmentation de la teneur en fumée de silice n'entraîne plus de baisse significative du pH.

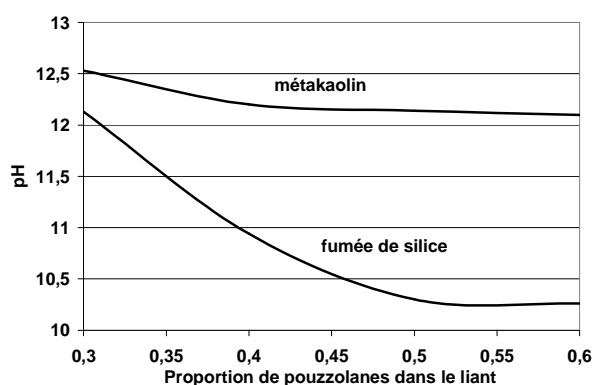


Figure I - 17 : Abaissement du pH par remplacement d'une fraction de ciment Portland par de la fumée de silice

3.3.2 Mélanges ternaires

Les mélanges ternaires CEM I / métakaolin / cendres volantes conduisent tous à des pH supérieurs à 11,5.

La Figure I - 18 présente l'évolution du pH des suspensions préparées à partir des mélanges CEM I / fumée de silice / cendres volantes et CEM I / fumée de silice / laitier en fonction de la composition de ces mélanges.

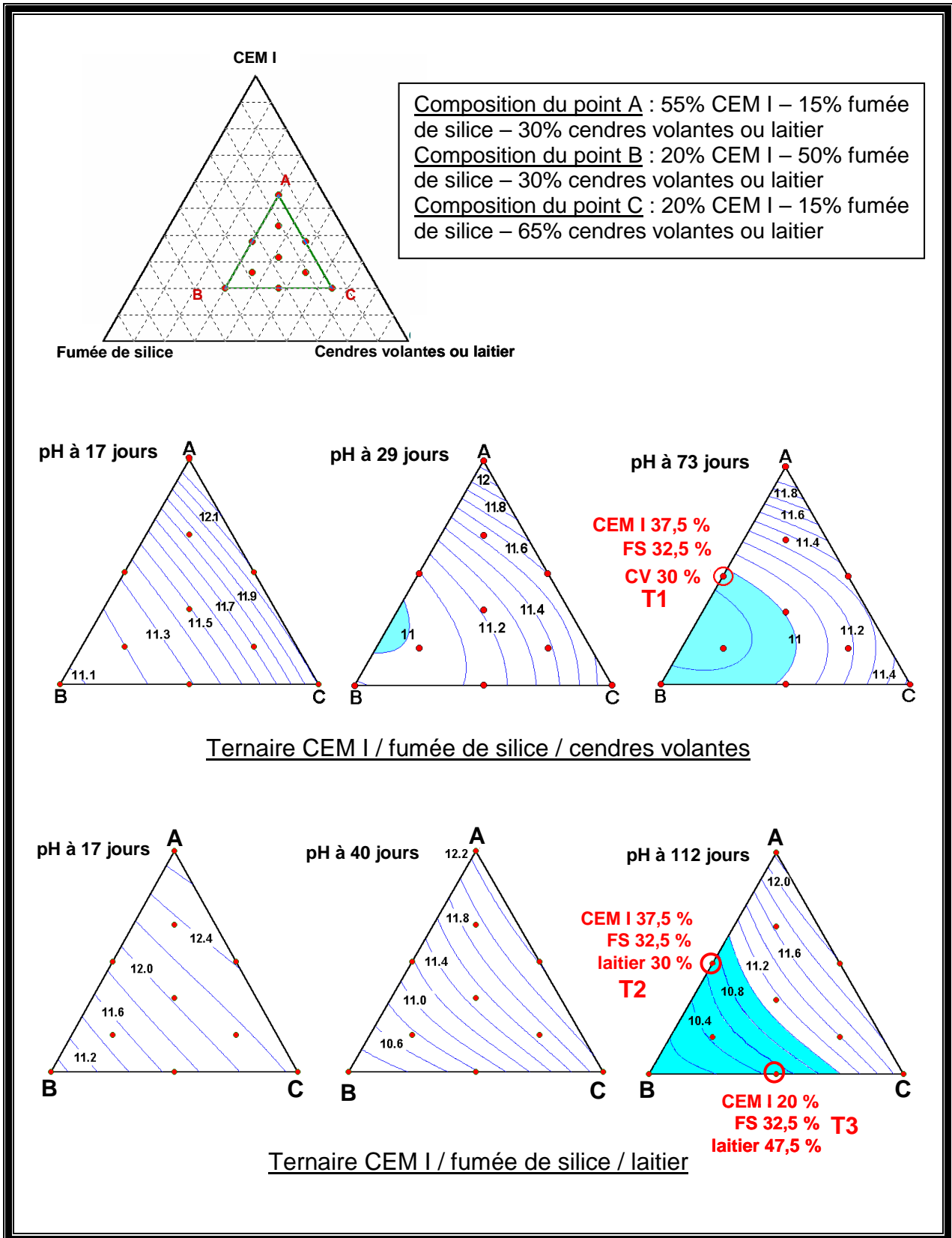
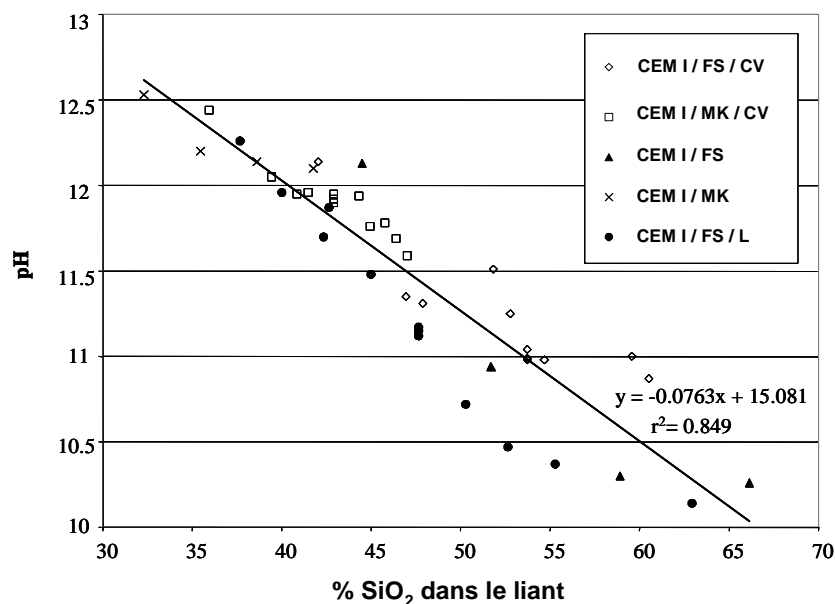


Figure I - 18 : Domaine de composition des liants ternaires étudiés conduisant à un pH d'équilibre inférieur à 11 (zones colorées) [CAU 06]

Il apparaît que certaines compositions permettent de conduire à un pH d'équilibre inférieur ou égal à 11.

Par ailleurs, une corrélation est clairement mise en évidence entre le pH d'équilibre de la suspension et la teneur en silice dans le système : le pH diminue de façon linéaire lorsque la proportion de silice augmente. Il devient inférieur à 11 lorsque cette dernière excède 55 % dans le liant (Figure I - 19).



FS : fumée de silice, CV : cendres volantes, MK : métakaolin, L : laitier.

Figure I - 19 : Corrélation entre le pH d'équilibre et la teneur en silice dans le liant [CAU 06]

En fin d'expérience, après stabilisation du pH, la fraction solide des suspensions a été analysée par diffraction des rayons X. Les points suivants sont mis en évidence :

- Le ciment est hydraté en totalité : les phases anhydres C_2S , C_3S et C_3A ne sont détectées sur aucun des diffractogrammes. Ce résultat permet de valider le protocole d'hydratation accélérée utilisé.
- Aucun des échantillons étudiés ne contient de portlandite, ce qui indique que celle-ci a bien été consommée par réaction pouzzolanique.
- L'afwillite ($C_3S_2H_2$) n'est détectée dans aucun des échantillons.

3.3.3 Conclusion : sélection des liants pour la suite de l'étude

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent nous ont conduits à sélectionner 5 liants qui serviront de référence pour la suite de notre étude.

- ① Liant binaire : La teneur minimale en fumée de silice pour obtenir un pH d'équilibre de 11 étant de 40 %, le liant **B comportant 60 % de CEM I et 40 % de fumée de silice** a été retenu.
- ② Liants ternaires : Les critères suivants ont été pris en compte pour choisir les formulations :
 - pH de la solution en équilibre avec le matériau hydraté inférieur à 11,
 - teneur limitée en fumée de silice afin de réduire le coût du matériau, les problèmes de mise en œuvre et le retrait endogène,
 - présence de cendres volantes pour limiter la demande en eau, réduire la chaleur d'hydratation et améliorer la résistance à long terme,

- teneur significative en ciment Portland pour obtenir des résistances mécaniques élevées.

Le liant **T1 (37,5 % CEM I – 32,5 % fumée de silice – 30 % cendres volantes)** a donc été choisi.

Afin de comparer l'action des cendres volantes et du laitier, le liant **T2 (37,5 % CEM I – 32,5 % fumée de silice – 30 % laitier)** a également été sélectionné. Ce liant conduit aussi à un pH d'équilibre inférieur à 11 (Figure I - 18).

Le liant **T3 (20 % CEM I – 32,5 % fumée de silice – 47,5 % laitier)** se distingue du liant T2 par sa plus faible teneur en CEM I (pour réduire l'échauffement et limiter la quantité de portlandite produite par hydratation du clinker), compensée par une teneur accrue en laitier dans le but de conserver des résistances élevées.

- ③ Liant quaternaire : Enfin un liant quaternaire, préparé par un mélange de CEM V (55 % de clinker, 22 % de laitier et 22 % de cendres volantes) et de fumée de silice a également été sélectionné (liant **Q : 60 % CEM V et 40 % fumée de silice**).

Bibliographie

- [ALE 99] Alexander M.G., Magee B.J, Durability performance of concrete containing condensed silica fume, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 917-922
- [AND 89] Andersson K., Allard B., Bengtsson M., Magnusson B., Chemical composition of cement pore solutions, *Cement and Concrete Research*, vol.19, 1989, p. 327-332
- [ATK 85] Atkinson A., The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal, AERE – R 11777, 1985
- [BAG 98] Bågel L., Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume, *Cement and Concrete Research*, vol. 28, 1998, p. 1011-1020
- [BAR 82] Baron J., Sauterey R., Le béton hydraulique, connaissance et pratique, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1982
- [BAR 94] Baroghel-Bouny V., Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : méthodes, analyses, interprétations, Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées, Paris, 1994, p. 468
- [BEL 97] De Belie N., De Coster V., Nieuwenburg D.V., Use of fly ash or silica fume to increase the resistance of concrete to feed acids, *Magazine of Concrete Research*, vol. 49, 1997, p. 337-344
- [BEN 00] Bentz D.P., Jensen O.M, Coats A.M., Glasser F.P., Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials – I – Experimental and computer modelling studies on cements pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 2, 1992, p. 835-872
- [BOG 55] Bogue R.H., *The chemistry of Portland Cement*, Ed. Reinhold, New York, USA, 1955
- [BOU 02] Bouzoubaâ N., Fournier B., Malhotra V.M., Golden D.M., Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cement produced in cement plant, *ACI Materials Journal*, 2002, p. 560-567
- [BRE 96] Breton D., Low-heat high-performance concrete, WO 96/24564, 1996
- [BRE 04] Brew D.M.R., Glasser F.P., The magnesia-silica gel phase in slag cements: alkali (K, Cs) sorption potential of synthetic gels, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2004, p. 77-83
- [BRE 05] Brew D.M.R., Glasser F.P., Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005, p. 85-98

- [CAN 87] Canham I., Page C.L., Nixon P.J., Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction, *Cement and Concrete Research*, vol. 17, 1987, p. 839-844
- [CAU 06] Cau-dit-Coumes C., Courtois S., Nectoux D., Leclercq S., Bourbon X., Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, p. 2152-2163
- [CHA 99] Chanvillard G., *Le matériau béton : Connaissances générales*, Lyon, 1999
- [CLA 98] Clavaud B., Saucier F., Barcelo L., *Le béton, matériau moderne, Pour la science*, n°244, Février 1998
- [DIA 81] Diamond S., Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 11, 1981, p. 383-394
- [DOU 90] Douglas E., Eola A., Malhotra V.M., Characterization of ground granulated blast furnace slags and fly ashes and their hydration in Portland cement blends, *Cement and Concrete Aggregates*, vol. 12, 1990, p. 38-46
- [DRE 98] Dreux G., Festa J., *Nouveau guide du béton et de ses constituants*, Editions Eyrolles, Paris, 1998
- [DUC 94] Duchesne J., Bérubé M.A., The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR – Another look at the reaction mechanism – Part 2 – Pore solution chemistry, *Cement and Concrete Research*, vol. 24, 1994, p. 221-230
- [DUC 95] Duchesne J., Bérubé M.A., Effect of supplementary cementing materials on the composition of cement hydration products, *Advances in Cement Based Materials*, vol. 2, 1995, p. 43-52
- [DUR 95] Durekovic A., Cement pastes of low water to solid ratio: an investigation of the porosity characteristics under the influence of a superplasticizer and silica fume, *Cement and Concrete Research*, vol. 25, 1995, p. 365-375
- [FAJ 85] Fajun F.J., Grutzeck M.W., Roy D.M., The retarding effects of fly ash upon the hydration of cement pastes – The first 24 hours, *Cement and Concrete Research*, vol. 15, 1985, p. 174-184
- [FRA 89] Fraay A.L.A., Bijen J.M., De Haan Y.M., The reaction on fly ash in concrete. A critical Examination, *Cement and Concrete Research*, vol. 19, 1989, p. 235-246

- [FU 02] Fu X., Wang Z., Tao W., Yang C., Hou W., Dong Y., Wu X., Studies on blended cement with a large amount of fly ash, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, p. 1153-1159
- [GAL 02] Gallé C., Mihara M., Mine T., Peycelon H., Owada H., Le Bescop P, Mazoin C., About the use of cement-based materials for radioactive waste management: a comparative study of OPC, BFS-PFA and HFSC cement paste leaching behaviour, 5th International Symposium on Cement and Concrete (5th ISCC), Shangai, China, October 28 – November 1, 2002
- [GLA 91] Glasser F.P., Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends, *Materials Science of Concrete II*, 1991, p. 41-81
- [GRA 98] Gray M.N., Shenton B.S., For better concrete, take out some of the cement, Proc. 6th ACI/CANMET Symposium on the durability of concrete, Bangkok, Thailand, 5-31 May, 1998
- [GUT 00] De Gutierrez R., Delvasto S., Talero R., Permeability properties of cement mortars blended with silica fume, fly ash and blast furnace slag, *ASTM Special Publication, STP 1399*, 2000, p. 190-196
- [HAL 84] Halse Y., Pratt P.L., Dalziel J.A., Gutteridge W.A., Development of microstructure and other properties in fly ash OPC systems, *Cement and Concrete Research*, vol. 14, 1984, p. 491-498
- [HAR 86] Harrison A.M., Winter N.B., Taylor H.F.W., An examination of some pure and composite Portland cement pastes using scanning electron microscopy with X-ray analytical capability, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio, vol. 3-2, 1986, p. 170-175
- [HID 05] Hidalgo A., Garcia J-L., Alonso C., Fernandez-Luco L., Andrade C., Testing methodology for pH determination of cementitious materials. Application to low pH binders for use in HLNWR, R&D on low-pH cement for a geological repository, Workshop, 2005, Madrid
- [HOO 92] Hooton R.D., Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulphate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity, *ACI Materials Journal*, vol. 89, 1992, p. 337-344
- [HOO 04] Hooton R.D., Titherington M.P., Chloride resistance of high performance concretes subjected to accelerated curing, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, p. 1561-1567
- [HUA 97] Huang W.H., Properties of cement-fly ash grout admixed with bentonite, silica fume or organic fiber, *Cement and Concrete Research*, vol. 27, 1997, p. 395-406

- [HUG 05] Hugo-Persson T., Lagerblad B., Vogt C., Selective stabilisation of deep core drilled boreholes using low-pH cement, R&D on low-pH cement for a geological repository, Workshop, 2005, Madrid
- [IRI 99] Iriya K., Matsui A., Mihara M., Study on applicability of HFSC for radioactive waste repositories, Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ASME conference, Nagoya, Japan, september 16-30, 1999
- [JAV 68] Javelle P., Ponteville P., Laitier de haut fourneau. Propriétés et emplois, M 1 850, 1968
- [KAD 02] Kadri E.H., Duval R., Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars, *ACI Materials Journal*, 2002, p. 138-142
- [KAN 59] Kantro D.L., Brunauer S., Weise C.H., The ball-mill hydration of tricalcium silicate at room teperature, *Journal Colloid Science*, vol. 14, 1959, p. 363
- [KHA 92] Khayat K.H., Aictin P.C., Silica fume in concrete : an overview, *Proc. CANMET/ACI 4th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, ACI SP-132, Ed. V.M. Malhotra, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, vol. 2, 1992, p. 835-872*
- [KRO 04] Krönlof A., Injection grout for deep repositories, low pH cementitious grout for larger fractures, testing technical performance of materials, rapport VTT Building and Transport, 2004
- [LAG 03] Lagerblad B., High performing concrete with low pH as bore hole plugging material, SKB Seminar on bore hole plugging, Aspö, Suède, 27 Février 2003
- [LAM 98] Lam L., Wong Y.L., Poon C.S., Effect of fly ash and silica fume on compressive and fracture behaviours of concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 28, 1998, p.271-283
- [LAN 99] Lane D.S., Ozyldirim C., Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems), *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1281-1288
- [LAN 02] Langan B.W., Weng K., Ward M.A., Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, p. 1045-1051
- [LAR 92] De Larrard F., Acker P., Déformations libres des bétons à hautes performances dans Les bétons à hautes performances, caractérisations, durabilité, applications sous la direction d'Yves Mallier, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1992, p. 157-163

- [LEE 06] Lee K.M., Lee H.K., Lee S.H., Kim G.Y., Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, p. 1279-1285
- [LON 73] Longuet P., Essais électrochimiques de la protection des armatures par des ciments CLK, Bulletin de l'Association pour le Développement de l'Emploi des Ciments au Laitier et Métallurgiques, vol. 11, 1973
- [LUK 76] Lukas W., The influence of an Austrian fly ash on the reaction processes in the clinker phases of Portland cements, *Matér. Constr.*, vol. 9, 1976, p. 331
- [MA 94] Ma W., Sample D., Martin R., Brown P.W., Calorimetric study of cement blends containing fly ash, silica fume, and slag at elevated temperatures, *Cement and Concrete Aggregates*, vol.16, 1994, p. 93
- [MAL 02] Malhotra V.M., Mehta P.K., High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories, *Marquardt Printing Ltd, Ottawa, Canada*, 2002
- [MEH 82] Mehta P.K., Gjørv O.E., Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica fume, *Cement and Concrete Research*, 1982, p. 587-595
- [MIT 98] Mitchell D.R.G., Hinczak I., Day R.A., Interactions of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 28, 1998, p. 1571-1584
- [MOS 05] Mostafa N.Y., Brown P.W., Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry, *Thermochimica acta*, vol. 435, 2005, p. 162-167
- [NIX 86] Nixon P.J., Page C.L., Bollinghaus R., Canham I., The effect of a PFA with a high total alkali content on pore solution composition and alkali silica reaction, *Magazine of Concrete Research*, vol. 38, 1986, p. 30-35
- [ODL 91] Odler I., Final report of task group 1, 68-MMH Technical Committee on Strength of Cement, *Materials and Structures*, vol. 24, 1991, p. 143-157
- [OH 02] Oh B.H., Cha S.W., Jang B.S., Jang S.Y., Development of high-performance concrete having high resistance to chloride penetration, *Nuclear Engineering and Design*, vol. 212, 2002, p. 221-231
- [PAG 83] Page C.L., Vennesland O., Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste, *Materials and Structure*, vol. 16, 1983, p. 19-25

- [POO 99] Poon C.S., Lam L., Wong Y.L., Effects of fly ash and silica fume on interfacial porosity concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1999, p. 197-205
- [POO 01] Poon C.S., Lam L., Kou S.C., Wong Y.L., Wong R., Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high performance cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 2001, p. 1301-1306
- [PRE 03] Prené-Ricol S., Altération des bétons bas pH – Mécanismes et comparaisons avec les ciments classiques, Note techniques EDF HT – 28/03/003/A, 2003
- [RAV 81] Ravina D., Effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Ed. S. Diamond, *Materials Research Society*, 1981, p. 2
- [RAS 91] Rasheeduzzafar, Ehtesham Hussain S., Effect of microsilica and blast furnace slag on pore solution composition and alkali-silica reaction, *Cement and Concrete Composites*, vol. 13, 1991, p. 219-225
- [RAS 04] Räsänen V., Penttala V., The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, p. 813-820
- [RAY 82] Rayment P.L., The effect of pulverised fuel ash on the C/S molar ratio of alkali content of calcium silicate hydrates in cement, *Cement and Concrete Research*, vol. 12, 1982, p. 133-140
- [RIC 92] Richardson I.G., Groves G.W., Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, *Journal of Materials Science*, vol. 27, 1992, p. 6204
- [ROD 88] Rodger S.A., Groves G.W., The microstructure of tricalcium silicate / pulverized-fuel ash blended cement pastes, *Advances in Cement Research*, vol. 1, 1988, p. 84
- [SAN 99] Sanchez de Rojas M.I., Rivera J., Frias M., Influence of microsilica state on pozzolanic reaction rate, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 945-949
- [SEL 83] Sellevold E.J., Radjy F.F., Condensed silica fume (microsilica) in concrete: water demand and strength development dans The use of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Ed. V.M. Malhotra, *ACI SP-79, Detroit, Michigan*, vol. 2, 1983, p. 677-694
- [SHE 99] Shehata M.H., Thomas M.D.A., Bleszinski R.F., The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1915-1920

- [SHE 02] Shehata M.H., Thomas M.D.A., Ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, p. 34-349
- [SIO 00] Sioulas B., Sanjayan J.G., Hydration temperatures in large high-strength concrete columns incorporating slag, *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, p. 1791-1799
- [TAY 85] Taylor H.F.W., Mohan K., Moir G.K., Analytical study of pure and extended Portland cement pastes. II. Fly ash- and slag-cement pastes, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 68, 1985, p. 685-690
- [TAY 97] Taylor H.F.W., *Cement Chemistry*, Edition 2, Thomas Telford, 1997
- [THO 99] Thomas M.D.A., Shehata M.H., Shashiprakash S.G., Hopkins D.S., Cail K., Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1207-1214
- [TOK 88] Tokyay M., Effects of three Turkish fly ashes on the heat of hydration of PC-FA pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 18, 1988, p. 957-960
- [VUO 05] Vuorinen U., Lehtikainen J., Low-pH grouting cements – Results of leaching experiments and modelling, R&D on low-pH cement for a geological repository, Workshop Madrid, 2005
- [XI 97] Xi Y., Siemer D.D., Scheetz B.E., Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume, *Cement and Concrete Research*, vol. 27, 1997, p. 75-82

CHAPITRE II

FORMULATION ET CARACTERISATION DE BETONS BAS PH

Chapitre II

Formulation et caractérisation de bétons bas pH

Sommaire

1	Matériel et Méthodes	53
1.1	Composition des matières premières	53
1.2	Méthodes utilisées	55
1.2.1	Gâchage des mortiers et des bétons	55
1.2.2	Caractérisation des matériaux frais	56
1.2.3	Caractérisation des matériaux durcis	57
2	Formulation	59
3	Propriétés des matériaux frais	60
3.1	Bétons	60
3.1.1	Air occlus et masse volumique	60
3.1.2	Affaissement	60
3.1.3	Retrait au jeune âge	61
3.2	Mortiers	61
4	Propriétés des matériaux durcis	62
4.1	Etude du solide	62
4.1.1	Variations dimensionnelles et pondérales	62
4.1.2	Résistances mécaniques	66
4.1.3	Porosité	67
4.1.4	Coefficients de diffusion des ions chlorures	67
4.2	Etude de la solution interstitielle	68
5	Récapitulatif – Conclusions	70

Notre objectif dans ce chapitre est de présenter la formulation d'un béton qui réponde au cahier des charges de l'Andra c'est-à-dire un béton à haute performance, à faible chaleur d'hydratation, de retrait modéré et dont le pH de la solution interstitielle est voisin de 11.

Cinq matériaux ont été élaborés à partir de liants à forte teneur en ajouts (fumée de silice, cendres volantes, laitier) en reprenant les principes de formulation de Dreux-Gorisse. Leurs propriétés (ouvrabilité, pourcentage d'air occlus, variations dimensionnelles et pondérales, résistances mécaniques, pH de la solution interstitielle) sont comparées à celles d'un béton de référence à base de ciment Portland. Nous montrons qu'il est possible de satisfaire au cahier des charges mais que les formulations restent encore à optimiser dans le but de réduire le retrait au jeune âge des matériaux obtenus.

Ce chapitre consacré à la formulation et à la caractérisation de bétons bas pH est divisé en quatre parties.

La première partie présente et récapitule les outils de mise en œuvre et de caractérisation utilisés dans l'étude des bétons.

La méthode de formulation des bétons bas pH est ensuite décrite dans une deuxième partie. Cette formulation s'inspire d'essais préliminaires effectués à l'Ecole des Mines d'Alès.

Une fois mis au point, les bétons sont caractérisés à l'état frais ou au jeune âge afin de déterminer le retrait au jeune âge, le pourcentage d'air occlus, l'affaissement au cône d'Abrams et la masse volumique apparente. Les résultats de ces études sont répertoriés dans une troisième partie qui s'intitule « Propriétés des matériaux frais ».

Enfin, dans une dernière partie c'est aux « propriétés des matériaux durcis » que nous nous intéresserons et à l'étude de la solution interstitielle des bétons bas pH extraite par compression. Une comparaison sera faite avec des suspensions cimentaires.

1 Matériel et Méthodes

1.1 Composition des matières premières

Le Tableau II - 1 présente la composition chimique et les propriétés des différents matériaux utilisés dans la confection de liants bas pH.

	Fumée de silice	Cendres volantes	Laitier	CEM I	CEM V	
Composition chimique (% massique)	SiO ₂	95,00	49,48	36,20	22,84	29,44
	Al ₂ O ₃	0,60	29,17	11,10	2,70	11,36
	CaO	0,40	5,52	42,30	67,41	46,42
	Fe ₂ O ₃	<0,05	6,23	0,97	1,84	3,20
	MgO	0,30	2,08	7,60	0,81	3,02
	MnO	n m	0,08	0,15	n m	0,11
	P ₂ O ₅	n m	0,70	<0,05	n m	0,58
	TiO ₂	n m	1,61	0,51	n m	0,64
	K ₂ O	0,29	1,22	0,34	0,23	1,06
	Na ₂ O	<0,20	0,58	<0,20	0,14	0,21
	Na ₂ O + K ₂ O	0,29<<0,49	1,80	0,34<<0,50	0,37	1,27
	SO ₃	<0,20	0,64	-	2,23	2,81
	Sulfure	<0,10	n m	0,90	<0,01	0,16
	Perte au feu (1000 °C)	4,20	2,20	<0,10	1,72	1,48
Granulométrie (µm)	d ₁₀ = 27,8 d ₅₀ = 241,6 d ₉₀ = 620,7	d ₁₀ = 3,3 d ₅₀ = 21,5 d ₉₀ = 156,3	d ₁₀ = 3,4 d ₅₀ = 19,8 d ₉₀ = 51,9	d ₁₀ = 2,6 d ₅₀ = 18,5 d ₉₀ = 50,3	-	
Surface spécifique (m ² /g)	25 (BET)	2,6 (BET)	3,4 (BET)	0,34 (Blaine)	0,41 (Blaine)	
Masse volumique (g/cm ³)	2,2	2,25	3,0	3,16	2,91	

n.m : non mesuré

Tableau II - 1 : Caractéristiques des constituants des liants

Le ciment Portland utilisé est un CEM I 52,5 PM ES CP2 de l'usine Lafarge du Teil. Ce ciment a été sélectionné pour sa faible teneur en alcalins. Il est riche en C₃S et pauvre en aluminates (Tableau II - 2).

Phases	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse
Teneur	73,6 %	10,4 %	4,0 %	5,6 %	Environ 3 %

Tableau II - 2 : Composition minéralogique du ciment Portland (estimée à l'aide la formule de Bogue [BOG 55])

Le ciment CEM V utilisé est un CEM V/A (S-V) 42,5 N CE PM ES CP1 NF « PMF3 » de l'usine Calcia d'Airvault.

La fumée de silice fournie par Chryso (Chryso Silica) est utilisée sous forme densifiée. Le choix de ce composé parmi trois fumées de silice étudiées (fumée de silice non densifiée Péchiney, fumée de silice densifiée Péchiney, fumée de silice densifiée Chryso) résulte d'un compromis entre des exigences de mise en œuvre et

de réactivité. La fumée de silice non densifiée présente la plus grande réactivité pouzzolanique sur l'échelle de temps considérée. En revanche, du fait de sa très fine granulométrie, elle est difficile à mettre en œuvre. Aussi a-t-il été décidé de privilégier une forme densifiée, d'indice pouzzolanique un peu plus faible, mais de maniabilité très supérieure. Le produit Chryso a été préféré au produit Péchiney en raison de sa plus forte teneur en silice et de son alcalinité plus faible.

Les cendres volantes sont fournies par EDF. Ce sont des cendres volantes aluminosiliceuses.

Le laitier est un laitier moulu fourni par Calcia (usine de Ranville dans le Calvados). Il a lui aussi été choisi pour sa faible teneur en alcalins.

Nous venons de présenter les constituants nécessaires à la confection de pâtes de liant bas pH. Les mortiers ont été confectionnés avec du sable normalisé et les formules des bétons ont été mises au point avec des granulats calcaires et un superplastifiant.

Le sable utilisé pour la confection des mortiers est un sable normalisé EN 196-1, commercialisé en sacs plastiques de 1350 g \pm 5 g.

Les granulats utilisés dans les bétons sont des granulats calcaires concassés de Sost (Hautes Pyrénées) qui ne présentent aucun caractère alcali-réactif (Tableau II - 3). Les coupures utilisées sont les suivantes : sable 0/5 mm, petits gravillons 5/8 mm et gros gravillons 8/12 mm.

Origine géologique	Caractéristiques intrinsèques du gravillon	Caractéristiques chimiques du gravillon
Marbre blanc très pur constitué par plus de 99% de calcite qui a été fortement recristallisée, il y a 50 millions d'années au cours du métamorphisme lié à la formation des Pyrénées.	Essai Los Angelès (<40)	33
	Essai d'usure micro-Deval (<35)	23
	Mv réelle (>2t/m ³)	2,7
	Coef d'absorption d'eau (<5%)	0,41
	CaO	49,94
	MgO	4,59
	Pas d'éléments coquilliers	
	Pas d'impuretés	
	Homogénéité	100%
	Na ₂ O équivalent	0,002

Tableau II - 3 : Caractéristiques des granulats

Le plastifiant utilisé est le superplastifiant (SP) haut réducteur d'eau ChrysoFluid Optima 175 à base de polycarboxylate et phosphonate modifiés, choisi pour sa bonne compatibilité avec la fumée de silice (Tableau II - 4).

Densité apparente	1,055 \pm 0,010
pH	6 \pm 1
Na ₂ O _{ég.}	\leq 1%
Teneur en Cl ⁻	\leq 0,1%
Extrait sec (24h, 105°C)	30,0 \pm 1,5

Tableau II - 4 : Caractéristiques du superplastifiant

1.2 Méthodes utilisées

1.2.1 Gâchage des mortiers et des bétons

- Mortiers

Les mortiers normalisés ($E/L = 0,5$ et $S/L = 3$) sont réalisés selon le même protocole de façon à assurer une répétabilité dans les manipulations.

Le gâchage est réalisé avec un malaxeur (Figure II - 1) normalisé de laboratoire (EN 196-1) d'une capacité de 5 L, selon le protocole suivant :

- ❶ introduction d'une couche de sable, d'une couche de liant et d'une couche de sable,
- ❷ mise en agitation à vitesse lente pendant 30 secondes,
- ❸ introduction de l'eau,
- ❹ malaxage à vitesse lente pendant 30 secondes,
- ❺ malaxage à vitesse rapide pendant 60 secondes.



Figure II - 1 : Malaxeur normalisé de laboratoire (EN 196-1)

- Bétons

La gâchée se fait dans un malaxeur (Figure II - 2) humide de 60 L selon le protocole suivant :

- ❶ introduction dans le malaxeur des petits gravillons, du ciment, du sable et des gros gravillons,
- ❷ mélange des anhydres pendant 30 secondes,
- ❸ ajout de l'eau et du superplastifiant (préalablement mélangés),
- ❹ mélange pendant au moins 2 min (ce temps peut être plus long pour des consistances très visqueuses).



Figure II - 2 : Malaxeur de 60 L

1.2.2 Caractérisation des matériaux frais

La mesure de l'échauffement est effectuée sur mortiers à l'aide de calorimètres semi-adiabatiques de Langavant. Ceux-ci sont placés dans une pièce à température contrôlée (20°C) et les constituants (eau, sable, liant) destinés au gâchage sont stockés au minimum 24 h à l'avance dans cette ambiance.

Le béton frais fait l'objet des caractérisations suivantes :

- Le pourcentage d'air est mesuré à l'aide d'un aéromètre à béton de 8 L (NF P18-353).
- La masse volumique apparente est définie comme le quotient de la masse de l'échantillon frais par le volume qu'il occupe (y compris les vides) et mesurée après mise en place des bétons dans leur moule (protocole recommandé par AFPC-AFREM [AFP 97]).
- Les affaissements sont mesurés grâce au cône d'Abrams (NF EN 12350-2).
- Le suivi des déformations sur les bétons frais consiste à enregistrer pendant 24 heures le mouvement relatif de deux inclusions métalliques noyées dans la masse du matériau frais, au niveau de l'axe longitudinal de symétrie de l'échantillon. Les moules utilisés sont de dimensions 10x10x50 cm. Ils sont revêtus à leurs extrémités d'une membrane en plastique très déformable, percée d'un trou par lequel passe la tige solidaire de l'inclusion (tige métallique sur laquelle est fixée une croix) (Figure II - 3). Les inclusions sont initialement distantes l'une de l'autre d'une longueur L, prise pour base de mesure. Chacune est reliée à un capteur de course 1 mm situé à l'extérieur du moule par l'intermédiaire d'une interface en acier qui permet le collage de part et d'autre. Un film plastique bien huilé recouvre le fond et les deux parois du moule afin de s'affranchir, ou du moins de limiter, l'influence des frottements sur la variation de longueur de l'éprouvette. La variation de longueur du matériau sur la base de mesure L est déduite des déplacements mesurés des deux inclusions et enregistrés par une chaîne d'acquisition pendant 24 h.

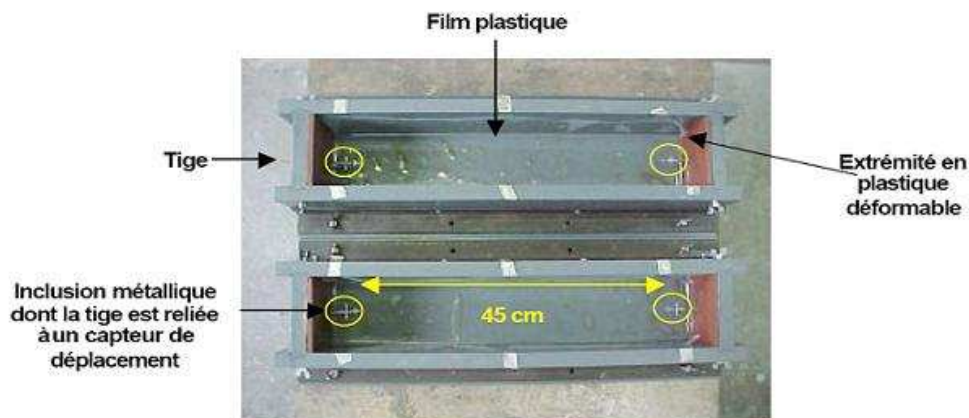


Figure II - 3 : Dispositif pour le suivi du retrait au jeune âge

1.2.3 Caractérisation des matériaux durcis

Les éprouvettes de béton sont caractérisées selon plusieurs tests : variations dimensionnelles et pondérales, résistances mécaniques, porosité accessible à l'eau, diffusion d'ions chlorures à travers le matériau et analyse de la solution porale après extraction par compression.

- Après le gâchage, les éprouvettes de béton sont conservées dans une salle humide (100% HR et 20°C) pendant 24 h puis démoulées. Les stabilités dimensionnelles des bétons conservés à 20°C sous air (50% HR), sous eau et sous enveloppe étanche (éprouvettes recouvertes de papier d'aluminium autocollant pour empêcher une perte d'eau par évaporation) sont étudiées par suivi longitudinal d'éprouvettes 7x7x28 cm pendant 1 an. La résistance à la compression des bétons est mesurée à l'échéance de 28 jours, 90 jours et un an sur des éprouvettes cylindriques 11x22 cm conservées dans une salle humide (100% HR).
- Les porosités accessibles à l'eau sont mesurées par pesée hydrostatique sur des tranches de 5 cm d'épaisseur (3 par formule), issues d'éprouvettes 11x22 cm conservées à 20°C et 100% d'humidité durant un minimum d'un an (selon le protocole recommandé par AFPC-AFREM [AFP 97]).
- Le coefficient de diffusion des ions chlorures est mesurée sur trois bétons bas pH : B, T1 et T3 âgés de 2 ans et conservés en salle humide (100 % HR et 20°C) grâce à des essais de migration. Dans cette expérience, nous utilisons la cellule développée par le LMDC (Figure II - 4) [NUG 02]. Elle est constituée de deux compartiments : le plus petit, concentrique, est le compartiment amont contenant l'échantillon et la solution de chlorures, et le compartiment aval constitue l'enveloppe de la cellule. L'échantillon d'épaisseur 2,5 cm environ est préalablement saturé sous vide avec la solution support puis placé dans le tube en silicone souple. Un collier de serrage permet d'assurer l'étanchéité du système. Ces cellules ne possèdent pas de système d'agitation des solutions ce qui explique leur inclinaison pour l'évacuation des gaz (H_2 et O_2) formés par

l'électrolyse de l'eau. Le suivi de l'expérience se fait en étudiant la diminution de la concentration en chlorures de la solution amont. Le compartiment amont étant de petit volume (0,5 L) la variation de concentration est facilement mesurable.

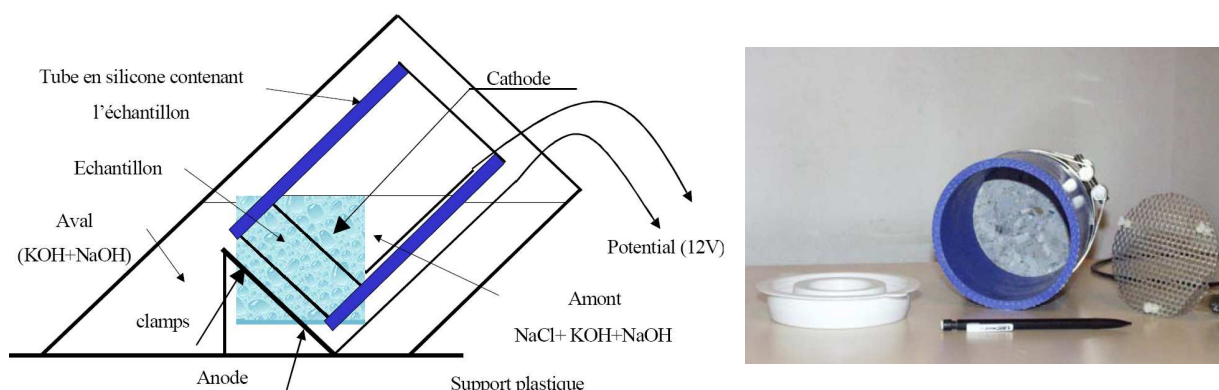


Figure II - 4 : Schéma de principe de la cellule utilisée pour l'essai de migration et photo du compartiment amont contenant l'échantillon [LOR 01]

Une tension de 12 V est appliquée entre les deux compartiments de sorte à créer un champ électrique de 400V/m et à « forcer » les ions Cl^- à migrer. La tension reste fixée, l'intensité est relevée au cours du temps. Le compartiment amont contient une solution de NaOH à 0,028 g/L, une solution de KOH à 0,13 g/L et une solution de NaCl à 20 g/L. Le pH de cette solution est de 11,5 (ce pH a été choisi de manière à ce que la solution soit en équilibre avec les solutions porales des bétons bas pH testés). Le compartiment aval ne contient pas la solution chlorée.

Cette expérience, nous permet de déterminer J , le flux d'ions chlorures passant à travers les échantillons de béton (Equation 1). Connaissant J , il est ensuite possible de calculer D , le coefficient de diffusion des ions Cl^- (Equation 2).

$$J = \frac{C_{\text{Cl},t=0} * V - C_{\text{Cl},t} * V}{St} \quad (\text{Equation 1})$$

$$D = \frac{RTJ}{FEC_{\text{Cl}}} \quad (\text{Equation 2})$$

J : Flux des ions chlorures en $\text{mol/m}^2/\text{s}$

$C_{\text{Cl},t=0}$: Concentration en Cl^- initialement en mol/m^3

$C_{\text{Cl},t}$: Concentration en Cl^- à l'instant t en mol/m^3

V : Volume du compartiment amont en m^3

S : Surface de l'échantillon en m^2

t : temps en secondes

D : coefficient de diffusion en m^2/s

$R = 8,32 \text{ J/mol/K}$

$T = 293\text{K}$

$F = 96480 \text{ C}$

E : Champ électrique en V/m

C_{Cl} : concentration initiale en Cl^- en mol/m^3

- Des extractions de solution interstitielle ont été effectuées sur des bétons conservés à 20°C et 100 % d'humidité relative pendant 7 mois (T3) et 20 mois (B, T1 et T2) grâce à une presse de 300 tonnes (presse AMSLER d'une capacité de 3000 KN pilotée en force, montée imposée de 0 à 3000 KN en 1200 secondes). Avant extraction de la solution porale, les éprouvettes cylindriques 11x22 cm sont coupées en tranches de 3 cm, puis concassées. Un tri sommaire est réalisé afin de récupérer le maximum de pâte et d'éviter les granulats. Les solutions extraites sont filtrées à 0,45 µm puis une mesure de pH est effectuée le plus rapidement possible après l'extraction. Le pHmètre est étalonné avant chaque essai entre 10 et 12 à température ambiante (22°C). Un test avec un tampon à pH 11 est effectué avant chaque mesure. La solution est par la suite acidifiée avec du HNO₃ (pH compris entre 3 et 6 selon les formulations) pour la conserver jusqu'à son analyse. Les teneurs en Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et SO₄²⁻ sont mesurées par chromatographie ionique et la teneur en silice est mesurée par ICP. Des mesures de pH sur des suspensions de béton ont aussi été réalisées selon le protocole suivant : broyage sous azote du matériau, ajout d'eau ultrapure bouillie dans un rapport V/M (volume d'eau sur masse de solide) = 9 mL/g, agitation pendant 24 h, filtration à 0,22 µm et mesure de pH. Pour chaque formule, 3 suspensions ont été réalisées avec 5, 13,3 et 30 g de matériaux âgés de 15 mois (B, T1, T2 et Q) ou 2 mois (T3). Les teneurs en calcium, sulfates et alcalins ont été déterminées par chromatographie ionique.

2 Formulation

Dans les sites de stockage profond des déchets nucléaires, les liants bas pH pourraient entrer dans la composition de bétons à haute résistance et faible chaleur d'hydratation. La formulation de tels matériaux est effectuée sur la base du cahier des charges suivant :

- ouvrabilité plastique,
- résistance à la compression du matériau hydraté supérieure à 70 MPa à long terme,
- retrait modéré,
- échauffement inférieur à 20°C sur mortiers en conditions semi-adiabatiques.

La méthode de formulation résulte d'une adaptation de la méthode de Dreux compte tenu de la nature du liant (fortement dosé en pouzzolanes) et du cahier des charges. Le squelette granulaire (proportions de sable (0/5 mm), de petits (5/8 mm) et gros (8/12 mm) gravillons) est déterminé classiquement selon la démarche de Dreux. Le dosage en liant résulte d'un compromis entre la résistance souhaitée et un faible échauffement. Le rapport E/L est fixé à 0,4. Ce dosage en eau est a priori compatible avec la résistance en compression visée et l'utilisation d'un superplastifiant doit entraîner un affaissement caractéristique d'un matériau plastique. Néanmoins, les formulations subissent un double ajustement du rapport E/L et du pourcentage de superplastifiant en fonction de leur composition et de l'ouvrabilité souhaitée. Le pourcentage de superplastifiant doit rester aussi faible que possible car l'impact de matière organique à long terme dans les ouvrages de stockage n'est pas clairement identifié pour le moment. Le rapport E/L ne doit pas excéder 0,45 pour garantir une résistance élevée. La composition des bétons formulés à partir des liants

sélectionnés plus haut est récapitulée dans le % *superplastifiant* : par rapport à la masse de liant

Tableau II - 5.

	CEM I	B	T1	T2	T3	Q
E/L	0,4	0,42	0,4	0,42	0,43	0,45
% superplastifiant en solution commerciale	0,75	1,4	1,3	1,3	1,3	1,45
E (kg/m ³)	163	166	158	167	170	175
L (kg/m ³)	408	396 (238 CEM I + 158 FS)	395 (148 CEM I + 128 FS + 119 CV)	397 (149 CEM I + 129 FS + 119 laitier)	395 (79 CEM I + 128 FS + 188 laitier)	389 (233 CEM V + 156 FS)
Sable (0/5) (kg/m ³)	840	815	813	817	813	801
Petits gravillons (5/8) (kg/m ³)	191	185	185	186	185	182
Gros gravillons (8/12) (kg/m ³)	879	852	850	854	850	837

% *superplastifiant* : par rapport à la masse de liant

Tableau II - 5 : Composition des bétons étudiés

3 Propriétés des matériaux frais

3.1 Bétons

3.1.1 Air occlus et masse volumique

Lors du gâchage des différents bétons, on effectue une mesure de la quantité d'air piégée dans le matériau ainsi qu'une mesure de la masse volumique (Tableau II - 6).

	CEM I	B	T1	T2	T3	Q
% Air occlus	1,8	2,5	2,1	1,9	2,7	2,6
Masse volumique apparente du béton frais	2447	2476	2391	2406	2381	2339

Tableau II - 6 : Masses volumiques (en kg/m³) et quantité d'air occlus des mélanges étudiés

La quantité d'air est minimale pour la composition de référence qui présente le dosage en superplastifiant le plus faible (0,75%) et qui ne possède pas d'ajouts. Notons que la présence d'air dans la matrice cimentaire durcie est nuisible car elle contribue à diminuer la résistance mécanique du béton en augmentant la porosité.

3.1.2 Affaissement

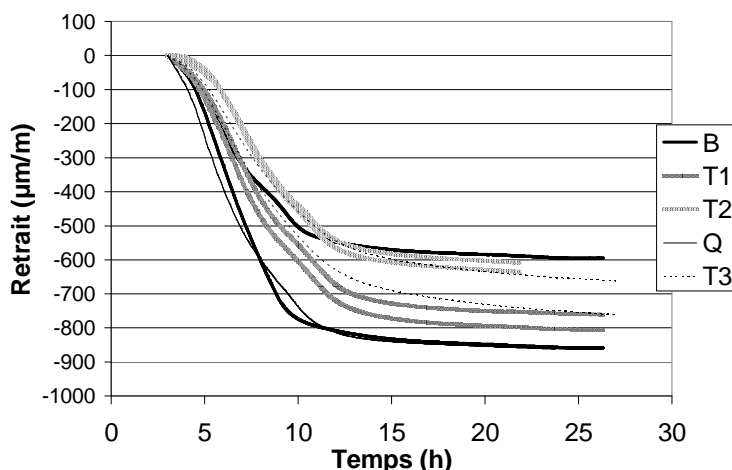
Dès la fin du gâchage, l'affaissement est mesuré au cône d'Abrams (Tableau II - 7). Les affaissements sont tous supérieurs à 10 cm, respectant l'ouvrabilité demandée dans le cahier des charges.

Référence liants	CEM I	B	T1	T2	T3	Q
Affaissement en cm	10	8,5 puis 11,5 après re-malaxage	12,5	13	16,5	10

Tableau II - 7 : Affaissements mesurés sur les bétons à l'état frais

3.1.3 Retrait au jeune âge

Le retrait au jeune âge a été mesuré sur 5 bétons : B, T1, T2, T3 et Q (Figure II - 5).



Une courbe représente la moyenne des deux capteurs placés dans une éprouvette. Pour chaque béton, deux éprouvettes sont testées.

Figure II - 5 : Evolution du retrait des 5 mélanges de béton bas pH frais durant les premières 24h

Seule la période au-delà la 3^{ème} heure a été explorée car, durant les 3 premières heures, le matériau est encore capable de s'écouler et la mesure de ses variations de longueur n'est pas fiable [SAR 02]. Les valeurs mesurées à 24 h sont comprises entre - 600 et - 860 µm/m.

Il faut noter que ces retraits sont très importants comparés aux retraits total et endogène mesurés habituellement après 24 heures sur des matériaux durcis.

Les cendres volantes induisent un retrait plus important que le laitier (moyenne de - 786 µm/m pour le béton T1 contre - 620 µm/m pour le béton T2). Le béton T3 présente un retrait moyen de - 710 µm/m.

Il est ensuite difficile de tirer des conclusions concernant les deux bétons les plus dosés en fumée de silice :

- les résultats relatifs au béton B sont dispersés (- 600 et - 860 µm/m). Si l'on tient compte du fait que la fumée de silice est connue pour induire une instabilité dimensionnelle [LAR 92], la valeur à - 860 µm/m pourrait être retenue.
- seul l'un des essais réalisés sur le béton Q a pu être exploité. Si la valeur obtenue - 860 µm/m est confirmée, le béton Q présenterait l'un des retraits les plus importants ce qui est cohérent avec sa forte teneur en fumée de silice.

3.2 Mortiers

L'élévation de température générée par l'hydratation en conditions semi-adiabatiques a été mesurée par calorimétrie de Lagavant.

Remarque : dans les mortiers normalisés (rapports massiques eau / liant et sable / liant respectivement de 0,5 et 3), la fraction volumique de liant est supérieure à celle des bétons, les résultats obtenus avec les mortiers normalisés sont donc majorants.

Les échauffements subis par les différents mortiers normalisés apparaissent sur la Figure II - 6.

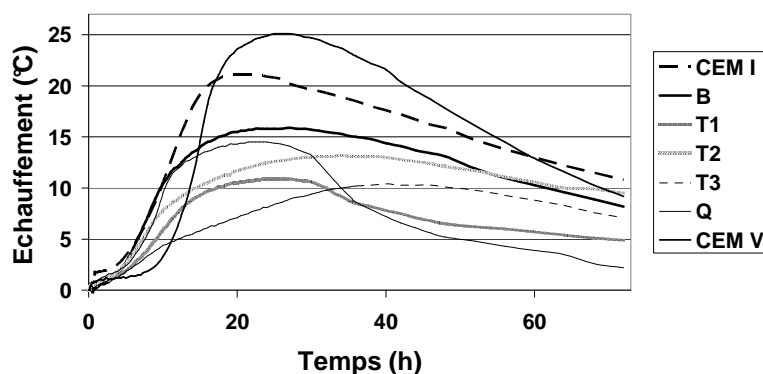


Figure II - 6 : Echauffements des mortiers bas pH normalisés

Les échauffements des mortiers bas pH n'excèdent pas 20°C, ce qui respecte le cahier des charges. Ils diminuent par ailleurs avec la teneur en clinker des liants (Tableau II - 8).

Référence liants	CEM I	CEM V	B	Q	T2	T1	T3
Teneur en clinker	100%	33%	40%	40%	32,5%	32,5%	20%
Echauffements	21,1°C	25,1	15,9°C	14,5°C	13,2°C	10,9°C	10,4°C

Tableau II - 8 : Relation entre la teneur en clinker des liants bas pH et les échauffements qu'ils présentent pendant l'hydratation

Remarque : Le mortier à base de CEM V présente un échauffement supérieur à celui d'un mortier de CEM I. Ce résultat inattendu a fait l'objet d'une confirmation expérimentale. Il pourrait s'expliquer par la surface Blaine du ciment CEM V (4100 cm²/g) très supérieure à celle du CEM I (3450 cm²/g), ce qui lui confère une réactivité accrue.

4 Propriétés des matériaux durcis

4.1 Etude du solide

4.1.1 Variations dimensionnelles et pondérales

La stabilité dimensionnelle et les variations pondérales des matériaux durcis ont été caractérisées au cours du temps sur des éprouvettes parallélépipédiques (7x7x28 cm) soumises à trois types de cure à température ambiante :

- * conservation en milieu étanche (éprouvettes recouvertes de deux couches de papier d'aluminium auto collant), pour simuler un vieillissement en milieu confiné,
- * conservation sous eau pour simuler une situation de lixiviation, et
- * conservation sous air.

Rappelons que les variations dimensionnelles d'une éprouvette cimentaire sont régies par plusieurs phénomènes :

- * le retrait endogène qui provient d'un phénomène d'autodessiccation de la pâte de ciment au cours de son hydratation. Après la prise, la diminution de volume due à l'hydratation (le volume molaire des hydrates est inférieur à la somme des volumes molaires des anhydres du ciment et de l'eau participant à la réaction) est incompatible avec la déformation admissible par le solide minéral. On observe alors l'apparition d'un volume gazeux dans la porosité de la pâte initialement saturée en eau et, plus l'hydratation progresse, plus le volume des vides gazeux augmentent. Il se forme des ménisques aux interfaces liquide/gaz. La dépression capillaire engendrée est globalement compensée par une compression dans la phase solide, ce qui engendre le retrait d'auto-dessiccation. La dépression est d'autant plus élevée que le diamètre des pores dans lesquels se forment les ménisques est faible.
- * le retrait de dessiccation résultant de la dépression capillaire qui se développe lorsque des ménisques se forment dans la porosité du matériau cimentaire suite à l'évaporation de l'eau vers le milieu extérieur,
- * le retrait thermique après prise qui résulte du fait que les réactions d'hydratation du ciment sont fortement exothermiques. Il y a donc au sein du matériau, élévation de température, puis retour à la température initiale ; cependant, ce cycle, accompagné d'une expansion puis d'une contraction, peut être négligé dans notre cas, compte tenu de la faible taille des éprouvettes,

☒ *Cure en milieu confiné*

Le béton T2 présente le retrait d'auto-dessiccation le plus important (- 350 $\mu\text{m}/\text{m}$) (Figure II - 7). Dans le chapitre traitant de l'hydratation des pâtes de liants bas pH, l'étude de porosimétrie réalisée aux échéances de un et trois mois sur la pâte de liant T2 conservée à température ambiante montre que ce matériau possède la porosité la plus fine. En effet, après un mois de cure, la fraction des pores de diamètre inférieur à 20 nm représente 64 % de la porosité totale et après trois mois de cure, ces pores représentent 70 %. Le laitier et la fumée de silice ajoutés au clinker ont donc provoqué un affinement important de la porosité du matériau cimentaire qui a engendré un fort retrait d'auto-dessiccation.

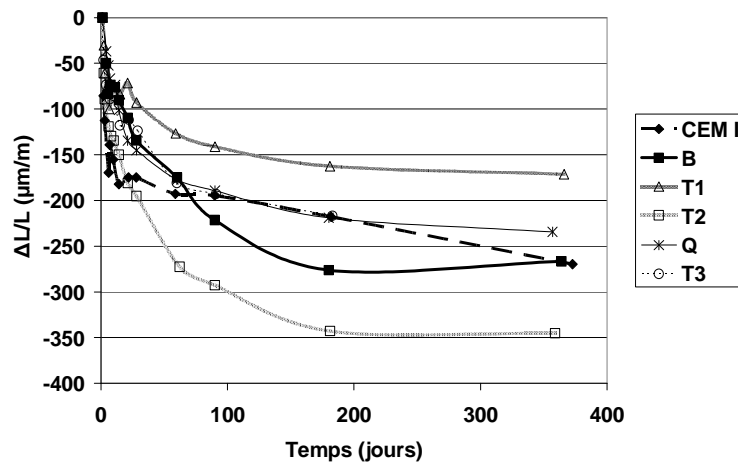


Figure II - 7 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de béton conservées en cure en milieu confiné

Sur la durée de l'étude, l'introduction des cendres volantes (liant T1) apparaît intéressante car elle limite le retrait endogène (-170 $\mu\text{m}/\text{m}$).

☒ Cure dans l'air

Les retraits totaux sont importants car, aux retraits endogènes d'auto-dessiccation, s'ajoutent les retraits de dessiccation (Figure II - 8).

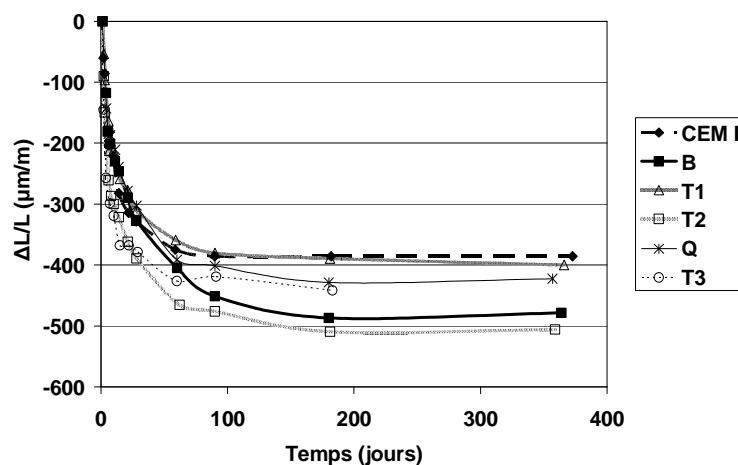


Figure II - 8 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de béton conservées dans l'air

La hiérarchisation des retraits des éprouvettes bas pH est la même que la cure soit réalisée en milieu confiné ou non. Les différences de stabilité dimensionnelle existant entre les bétons bas pH ne sont donc pas dues au retrait de dessiccation, mais à celui d'auto-dessiccation.

Les retraits totaux se stabilisent au bout d'une centaine de jours et atteignent des valeurs comprises entre $-400 \mu\text{m/m}$ et $-500 \mu\text{m/m}$.

Même si les ajouts engendrent des retraits plus importants que le témoin de CEM I, aucun critère n'a réellement été établi dans le cahier des charges concernant cet aspect.

La Figure II - 9 présente les variations pondérales des éprouvettes conservées sous air.

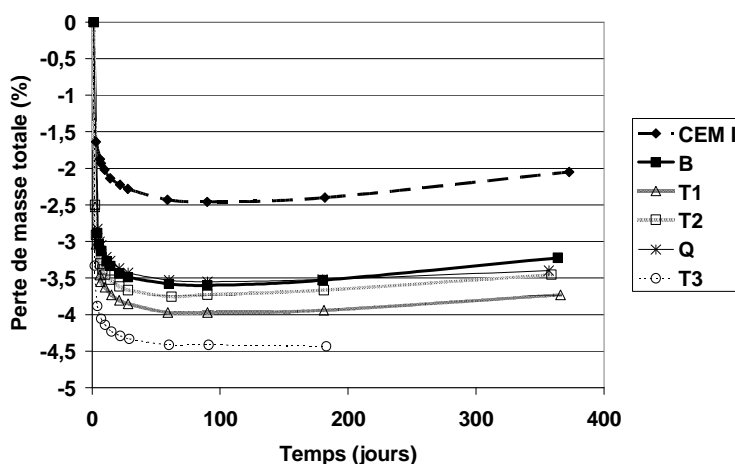


Figure II - 9 : Variations pondérales des éprouvettes de béton conservées sous air (perte de masse totale ramenée à la quantité d'eau initiale dans le système)

Tous les bétons bas pH présentent une perte de masse supérieure à celui du témoin à base de CEM I, ce qui peut résulter de réactions d'hydratation moins avancées et / ou stoechiométriquement moins consommatrices d'eau, de sorte que leur fraction d'eau évaporable est plus importante.

Il n'y a pas de corrélation directe entre la perte de masse des éprouvettes et leur retrait total.

☒ Cure sous eau

Les bétons avec laitier (T2 et T3) présentent les gonflements les plus importants (Figure II - 10).

Le béton B contenant le maximum de fumée de silice (40 %) subit dans les premiers jours un fort retrait puis présente ensuite une expansion qui reste inférieure à celle du témoin à base de ciment Portland. Ce résultat est en cohérence avec ceux de Rao [RAO 98] et de De Larrard et Acker [LAR 92].

Les gonflements des bétons T1, Q et du témoin de CEM I semblent se stabiliser au bout d'une année autour de $50 \mu\text{m/m}$.

Le gonflement sous eau n'est pas corrélé à la reprise d'eau (Figure II - 11) : c'est en effet le témoin de CEM I qui présente le gain de masse le plus important.

L'origine de la reprise d'eau est double:

- elle est due à la succion capillaire qui résulte d'un fort retrait endogène dans les 24 premières heures de conservation,
- elle peut aussi provenir d'un gradient de pression osmotique: si la solution interstitielle est fortement chargée, l'eau va alors pénétrer dans le matériau afin de diluer les concentrations ioniques [BEN 05]. Plus la solution interstitielle est concentrée, plus la reprise d'eau est importante. Dans notre cas, les bétons qui présentent le gain de masse le plus important, CEM I et Q, possèdent les solutions interstitielles les plus concentrées (voir chapitre sur l'hydratation des pâtes de ciment).

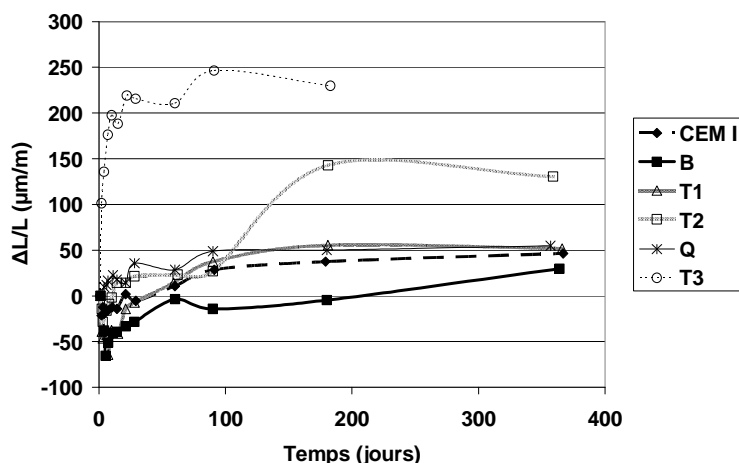


Figure II - 10 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de béton conservées sous eau

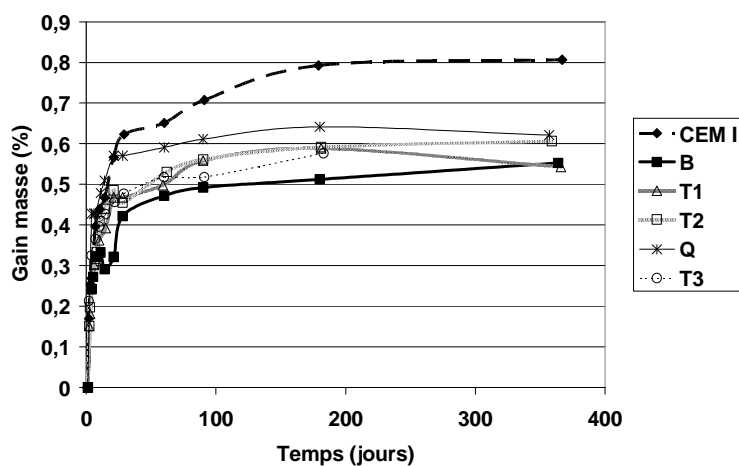


Figure II - 11 : Variations pondérales des éprouvettes de béton conservées sous eau

4.1.2 Résistances mécaniques

Les valeurs des résistances en compression des bétons bas pH et du témoin à base de CEM I sont toutes supérieures à 70 MPa après 90 jours de cure (Figure II - 12). Les bétons élaborés entrent donc dans la catégorie des bétons haute performance. Ceci est dû en partie à la présence de la fumée de silice qui permet d'accélérer l'hydratation du clinker, de convertir la portlandite en C-S-H par réaction pouzzolanique et de densifier la pâte.

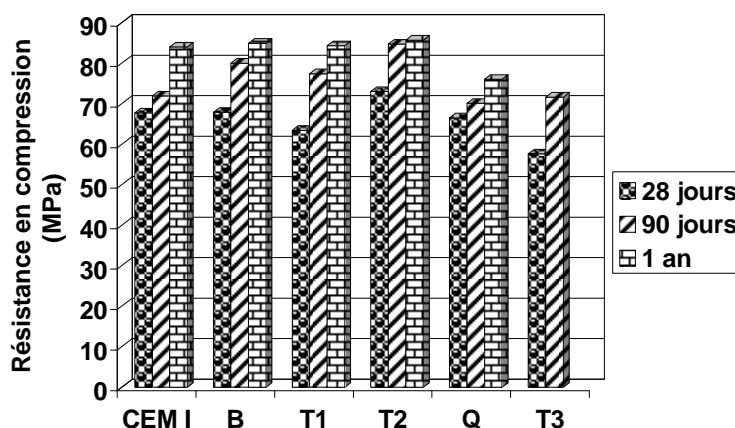


Figure II - 12 : Résistance en compression des bétons bas pH et du témoin de ciment Portland mesurées à 28 jours, 90 jours et un an sur des éprouvettes 11x22 cm conservées à 100 % d'humidité relative et 20 °C

Les valeurs de la résistance des bétons B et Q, qui présentent la même teneur en fumée de silice, sont semblables à l'échéance de 28 jours mais se différencient ensuite. Cela résulte de la différence de classe des ciments employés : ciment CEM I 52,5 pour B, ciment CEM V 42,5 pour Q.

Le remplacement des cendres volantes, composés pouzzolaniques, par du laitier, composé hydraulique latent, améliore les résistances à court et long terme ainsi que le montre la comparaison des résistances des bétons T1 et T2.

Le béton T2 développe la plus grande résistance en compression après un an d'hydratation car il contient la plus grande quantité de composés hydrauliques (67,5% contre 37,5% pour le liant T1, 60% pour le liant B et 33% pour le liant Q). De la même manière, le béton Q, le plus pauvre en composés hydrauliques, possède la résistance mécanique la plus faible.

4.1.3 Porosité

Les bétons bas pH présentent des porosités plus élevées que le béton de référence (Tableau II - 9). De tels résultats ont déjà été observés sur des bétons contenant une grande quantité d'ajouts [CAR 05].

	CEM I	B	T1	T2	Q
Porosité (%)	10,7	14,4	14,5	15,0	16,1

Tableau II - 9 : Porosité totale accessible à l'eau des bétons bas pH à l'échéance d'un an

4.1.4 Coefficients de diffusion des ions chlorures

La mesure du coefficient de diffusion des ions chlorures à travers les 3 bétons bas pH testés (B, T1 et T3) s'avère difficile car aucune diminution de la concentration en Cl^- dans le compartiment amont n'est notée durant les 28 jours de l'expérience. Les matériaux cimentaires semblent imperméables aux ions chlorures. Afin de confirmer ce résultat et de déterminer les teneurs en chlorures dans les bétons étudiés, des prélèvements de la surface du matériau en contact avec la solution NaCl sont

effectués à différentes profondeurs selon le protocole recommandé par l'AFPC-AFREM [AFP 97] (Tableau II - 10).

	Profondeur (mm)	% Cl ⁻ (en mg/L dans les x mg prélevés)
B	0 – 2,31	0,057
	2,31 – 5,64	0,032
	5,64 – 8	0,023
T1	0 – 3,06	0,029
	3,06 – 5,31	0,029
	5,31 – 7,30	0,028
T3	0 – 1,53	0,041
	1,53 – 4,34	0,018
	6,74 – 9,24	0,014
	13,68 – 16,54	0,010
	16,54 – 19,17	0,010
	19,17 – 21,24	0,020

Tableau II - 10 : Bilan des quantités de chlorures présents dans le béton en contact avec la solution de NaCl en fonction de la profondeur

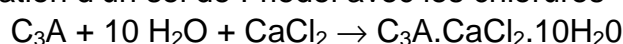
Les valeurs du Tableau II - 10 sont comparés à celles de la littérature. Le béton B30 formulé à partir d'un ciment CEM II (contenant 8% de fillers calcaires) et de granulats calcaires ($C = 400 \text{ kg/m}^3$, $E/C = 0,43$) et le béton B80 formulé à partir d'un ciment CEM II (contenant 7 % de fumées de silice) et de granulats calcaires ($C = 490 \text{ kg/m}^3$, $E/C = 0,35$) âgés de 90 jours [BAR 97] présentent après immersion dans une solution de NaCl à 35 g/L pendant 35 jours, une teneur en ions chlorures de 0,28 % dans les 4 premiers millimètres en contact avec la solution saline.

La teneur en ions chlorures mesurée dans les bétons bas pH est environ 10 fois inférieure à celle d'un béton classique (B30) ou celle d'un béton contenant 7 % de fumées de silice (B80).

Ce phénomène peut être expliqué par la possible interaction entre l'ion chlorure et la matrice cimentaire [LOR 01]. Cette interaction peut être de deux sortes :

- Chimique

Ex : formation d'un sel de Friedel avec les chlorures



La précipitation d'un sel boucherait la porosité et empêcherait les ions de traverser

- Physique

Ex: adsorption des Cl⁻ sur les C-S-H

Compte tenu du fait que le ciment utilisé est faiblement dosé en C_3A , la deuxième explication est privilégiée, dans l'hypothèse où les ions chlorures auraient une interaction avec le béton.

Une autre hypothèse pourrait être que la porosité des bétons bas pH n'est pas percolante.

4.2 Etude de la solution interstitielle

Le Tableau II - 11 récapitule les caractéristiques des solutions extraites des bétons bas pH et le Tableau II - 12 celle des suspensions. Pour chaque formule, plusieurs

essais (3 voire 5 pour l'extraction de la solution interstitielle du béton T1) ont été réalisés.

		Masse (g)	pH	[Ca ²⁺] mmol/L	[Na ⁺] mmol/L	[K ⁺] mmol/L	[SO ₄ ²⁻] mmol/L	[HSiO ₃ ⁻] mmol/L	pH calculé
B	1	4,54	11,6	12,4	4,7	4,2	10,3	0,6	12,1
	2	4,51	11,3	8,7	3,6	3,6	7,6	0,4	12,0
	3	5,31	11,3	9,7	3,9	3,8	8,0	0,4	12,0
T1	1	4,37	11,4	15,8	5,0	5,3	15,9		
	2	5,40	10,7	12,3	3,9	4,4	11,7	0,6	12,0
	3	5,50	11,0	11,5	3,7	4,3	10,8	0,6	11,9
	4	5,65	10,7	11,5	3,6	3,9	9,7	0,6	12,0
	5	5,63	11,0	13,1	3,9	4,4	12,1	0,6	12,0
T2	1	5,63	11,1	7,0	3,3	3,6	7,5	0,3	11,8
	2	5,18	11,4	6,5	3,1	3,32	5,5	0,3	11,9
	3	5,63	11,4	7,0	3,0	3,3	6,4	0,3	11,9
T3	1	6,94	10,9	12,2	4,8	6,5	14,5	0,4	11,8
	2	7,87	11,0	6,1	3,3	3,8			
	3	8,20	11,1	6,3	3,2	3,7	6,1	0,4	11,8

Le pH est calculé à partir de l'équation : $pH = 14 + \log (2 \times [Ca^{2+}] + [Na^{+}] + [K^{+}] - 2 \times [SO_4^{2-}] - [HSiO_3^{-}])$.
Les concentrations sont en mol/L.

Tableau II - 11 : Récapitulatif des caractéristiques des solutions extraites des bétons bas pH

		pH	[Ca ²⁺] mmol/L	[Na ⁺] mmol/L	[K ⁺] mmol/L	[SO ₄ ²⁻] mmol/L	pH calculé
B	5 g	11,5	1,9	0,5	0,3	0,7	11,5
	13,3 g	11,5	2,8	0,4	0,3	0,6	11,7
	30 g	11,4	1,7	0,4	0,3	0,6	11,5
T1	5 g	11,2	1,9	0,4	0,3	0,5	11,5
	13,3 g	11,2	1,9	0,4	0,2	0,5	11,5
	30 g	11,2	1,8	0,4	0,2	0,5	11,5
T2	5 g	11,4	2,8	0,4	0,3	0,4	11,7
	13,3 g	11,4	2,9	0,4	0,2	0,4	11,8
	30 g	11,4	2,8	0,4	0,2	0,4	11,8
T3	5 g	11,5	2,5	0,4	0,3		
	13,3 g	11,5	2,5	0,4	0,3		
	30 g	11,5	2,6	0,5	0,3	0,3	11,7

Tableau II - 12 : Récapitulatif des caractéristiques des suspensions préparées à partir de bétons bas pH

Avant de commenter ces résultats, il est important de rappeler l'âge des différents matériaux au moment de leur analyse (Tableau II - 13).

	B	T1	T2	T3
Extraction de solution interstitielle	20 mois	20 mois	20 mois	7 mois
Suspension	15 mois	15 mois	15 mois	2 mois

Tableau II - 13 : Age des bétons bas pH au moment des extractions et de la préparation des suspensions

Etude des solutions extraites

Les résultats présentent une dispersion relativement modérée (étendue de 0,3 unité pH pour les bétons B et T2 et 0,2 unité pH pour le béton T3) à l'exception du béton

T1 (étendue des résultats : 0,7 unité pH). **L'objectif d'un pH voisin de 11 est atteint pour les bétons T1 et T3.**

Nous notons que les pH calculés ne sont pas en bon accord avec ceux mesurés. Ce résultat impliquerait qu'une espèce anionique, qui reste à identifier, n'a pas été prise en compte dans l'analyse de la solution interstitielle des bétons bas pH.

Etude des suspensions

Les essais réalisés sur les suspensions sont répétables. Les pH calculés correspondent assez bien à ceux mesurés (écart de pH compris entre 0,2 et 0,4).

Comparaison suspension/solution extraite

Les pH mesurés sur les solutions extraites et sur les suspensions sont assez similaires, excepté pour le béton T3. Il faut noter que, dans ce dernier cas, l'âge du matériau est très différent aux moments de l'extraction de solution porale (7 mois) et de la préparation des suspensions (2 mois). Cette remarque est cohérente avec le fait que le pH mesuré sur les solutions extraites est inférieur à celui mesuré sur les suspensions.

5 Récapitulatif – Conclusions

- Les bétons bas pH formulés contiennent du sable (0/5 mm), des petits gravillons (5/8 mm), des gros gravillons (8/12 mm) et environ 400 kg/m³ de liant. Chaque formule a une quantité d'eau et de superplastifiant qui lui est propre (Tableau II - 14) et qui a été ajustée afin d'obtenir un affaissement d'au moins 10 cm au cône d'Abrams.

	CEM I	B	T1	T2	T3	Q
E/L	0,4	0,42	0,4	0,42	0,43	0,45
% superplastifiant	0,75	1,4	1,3	1,3	1,3	1,45

Tableau II - 14 : Caractéristiques de chaque béton bas pH étudié

- La quantité d'air occlus dans les bétons bas pH est supérieure à celle du témoin de ciment Portland qui présente par ailleurs le dosage en superplastifiant le plus faible.
- Les retraits au jeune âge des matériaux étudiés sont très supérieurs aux retraits total et endogène mesurés après 24 h sur matériaux durcis. Les bétons formulés à partir des liants B et Q, les plus dosés en fumée de silice, présentent, à l'échéance de 24 h, le retrait le plus important (- 860 µm/m) tandis que celui formulé à partir du liant T2 présente le retrait le plus faible (- 620 µm/m).
- Les échauffements des mortiers normalisés (E/L = 0,5 et S/L = 3) confectionnés à partir des liants bas pH sont tous inférieurs à 20 °C en conditions semi-adiabatiques et respectent ainsi l'objectif visé.
- Les retraits totaux des bétons bas pH se stabilisent au bout d'une centaine de jours et restent modérés (- 400 à - 500 µm/m). Les bétons contenant du laitier

(T2 et T3) présentent des gonflements sous eau très importants (de 150 à 250 $\mu\text{m/m}$).

- Après 90 jours d'hydratation, tous les matériaux bas pH ont des résistances en compression supérieures à 70 MPa, la valeur minimale requise.
- Les valeurs de pH des solutions extraites par compression des bétons bas pH âgés de 20 mois (B, T1 et T2) ou 7 mois (T3) sont comprises entre 10,7 et 11,6.

Bibliographie

- [AFP 97] AFPC-AFREM, Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Toulouse, 1997, p. 121-124
- [BAR 97] Baroghel Bouny V., Rougeau P., Chaussadent T., Croquette G., Etude expérimentale de la pénétration des ions chlorures dans deux bétons B30 et B80, Compte rendu des journées techniques AFPC AFREM, Toulouse, 1997, p.243-262
- [BEN 05] Bénard P., Etude de l'action des phosphates présents dans l'eau de gâchage sur l'hydratation d'un ciment Portland, Thèse soutenue à l'Université de Bourgogne, Dijon, 2005
- [BOG 55] Bogue R.H., *The chemistry of Portland Cement*, Ed. Reinhold, New York, USA, 1955
- [CAR 05] Carcasses M., Julien S., Schiettekatte M., Conclusions on the performance of materials based on chlortest project, *European Project Chlortest*, Alicante, 1-2 Décembre 2005
- [LAR 92] De Larrard F., Acker P., Déformations libres des bétons hautes performances, dans Les bétons à hautes performances, caractérisation, durabilité, applications, sous la direction d'Yves Malier, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1992, p 157-163
- [LOR 01] Lorente S., Carcasses M., Ollivier J-P., Penetration of ionic species into saturated porous media : the case of concrete, Int. Summer School of Heat Transfer in Porous Media, Neptun (Roumanie), 2001
- [NUG 02] Nugue F., Recherche d'une méthode rapide de détermination du coefficient de diffusion en milieu cimentaire saturé, Thèse soutenue au Laboratoire Matériaux Durabilité des Constructions (INSA-UPS), Toulouse, 2002
- [RAO 98] Rao G., Influence of silica fume replacement of cement on expansion and drying shrinkage, *Cement and Concrete Research*, vol. 28, 1998, p. 1505 - 1509
- [SAR 02] Sarkis M., Granju J-L., Arnaud M., Escadeillas G., Coefficient de dilatation thermique d'un mortier frais, *Matériaux et Constructions*, vol.35, 2002, p 415-420

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES LIANTS BAS PH AU COURS DE L'HYDRATATION

Chapitre III

Etude de l'évolution physico-chimique des liants bas pH au cours de l'hydratation

Sommaire

1. Matériels et méthodes	75
1.1. Etude de l'hydratation de pâtes de liants bas pH	75
1.1.1. Etude du solide	75
1.1.1.1. Caractérisations macroscopiques	75
1.1.1.2. Caractérisations minéralogiques et microstructurales	75
1.1.2. Etude de la solution interstitielle	78
1.2. Les liants bas pH après hydratation totale	79
1.3. La sorption des alcalins par les pâtes de ciment	80
2. Etude de l'hydratation de pâtes de liants bas pH	80
2.1. Etude du solide	80
2.1.1. Caractérisations macroscopiques	80
2.1.2. Caractérisations minéralogiques et microstructurales	82
2.2. Etude de la solution interstitielle	91
2.3. Comparaison des valeurs de pH des solutions porales des pâtes et des bétons	95
2.4. Récapitulatif	95
3. Les liants bas pH après hydratation totale	97
3.1. Minéralogie du solide	97
3.2. Chimie de la solution en équilibre avec le solide	98
3.2.1. Comparaison des pH obtenus avec les pH des solutions interstitielles extraites de pâtes âgées d'un an	98
3.2.2. Etude des liants binaires CEM V / fumée de silice (Q0, Q1, Q2, Q3, Q4, Q5)	99
3.3. Les systèmes en fin d'expérience sont-ils éloignés de l'équilibre thermodynamique ?	100
4. Etude de la sorption des alcalins par les pâtes de liants bas pH	105
4.1. Relâchement des alcalins par des pâtes de liants bas pH et de ciments commerciaux	105
4.2. Relation entre la valeur du pH de la solution porale et sa concentration en calcium	106
4.3. Etude du mode de sorption des alcalins dans les pâtes de liants bas pH	108
5. Conclusion	110

Nous avons montré qu'il est possible de formuler des bétons bas pH qui respectent la majorité des critères établis par l'Andra. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'hydratation des liants bas pH, en poursuivant l'étude sur pâtes. En effet, dans la mesure où les granulats ne sont pas réactifs, l'évolution chimique du béton n'est contrôlée que par celle de la pâte.

Une attention particulière est portée à la composition chimique de la solution interstitielle des matériaux élaborés dans le but de mieux comprendre ce qui contrôle le pH.

Ce chapitre consacré à la formulation et à la caractérisation de pâtes de liants bas pH est divisé en quatre parties.

La première présente les outils d'élaboration et de caractérisation utilisés au cours de cette étude.

Les caractérisations macroscopiques (chaleur dégagée lors de l'hydratation, temps de prise) et microscopiques (hydrates formés, porosité, cinétique d'hydratation, évolution de la teneur en portlandite) du solide, ainsi que l'étude de la solution interstitielle des matériaux bas pH font l'objet d'une deuxième section.

Dans un troisième temps, nous nous intéressons à la minéralogie des liants bas pH après hydratation totale en suspensions ainsi qu'à la composition de la solution en équilibre avec le matériau cimentaire. Nous tentons de modéliser les résultats obtenus grâce à un code de spéciation chimique.

Une dernière partie est consacrée à l'étude de la sorption des alcalins par les liants hydratés.

1. Matériels et méthodes

1.1. Etude de l'hydratation de pâtes de liants bas pH

1.1.1. Etude du solide

1.1.1.1 Caractérisations macroscopiques

Les pâtes destinées à la mesure du temps de prise et de la chaleur d'hydratation ont été gâchées avec un rapport masse d'eau / masse de liant (liant = ciment + ajouts) = E/L de 0,4. Seule la formule Q, contenant le maximum de pouzzolanes, se distingue par un rapport E/L de 0,45.

- La chaleur d'hydratation

Ce test de caractérisation permet de suivre les variations de température au cœur de la pâte pendant l'hydratation. Une masse connue de liant est introduite dans la boîte à mortier, elle-même introduite dans un calorimètre semi adiabatique de Langavant. Le thermocouple est mis en place dans le mélange et la température au cours du temps est enregistrée.

La courbe obtenue permet de :

- * déterminer la température maximale atteinte,
- * calculer la chaleur d'hydratation cumulée (par gramme de liant).

- La prise

Le temps de prise est mesuré grâce à un prisomètre Vicat automatique suivant la norme EN 196-3. L'appareil est composé d'une tige mobile verticale pesant 300 g et prolongée d'une aiguille de section 1 mm². L'aiguille est enfoncée à intervalles de temps réguliers dans un moule de 4 cm de haut contenant 80 mL de pâte.

On dit qu'il y a début de prise lorsque l'aiguille n'est plus capable de transpercer la totalité de la pâte, mais s'arrête à 4 ± 1 mm du fond du moule. Le temps de fin de prise est le temps au bout duquel l'aiguille ne s'enfonce que de 0,5 mm dans l'éprouvette.

1.1.1.2 Caractérisations minéralogiques et microstructurales

Les pâtes ayant fait l'objet de caractérisations minéralogiques et microstructurales ont été gâchées avec un rapport E/L de 0,5. Ces gâchées ont aussi été préparées en vue de procéder à l'extraction des solutions interstitielles à terme, d'où la nécessité d'augmenter le rapport E/L pour recueillir une quantité suffisante de liquide.

Des volumes d'environ 2 L de pâte ont été coulés en prévision des essais d'extraction de solutions interstitielles. De petites quantités de pâte (12 pots de 30 mL par formulation) ont été prélevées et stockées dans des pots hermétiquement fermés à température ambiante, en vue des analyses minéralogiques et microstructurales. Dans le cas des prélèvements destinés à l'analyse par DRX et

ATD-ATG, une pastille a été broyée aux échéances de caractérisation. La réaction a été stoppée par immersion de la poudre dans l'éthanol puis rinçage à l'acétone. Les poudres ont ensuite été séchées sous vide (215 mbars), à température ambiante, pendant au moins 24 h (pour éliminer l'acétone et l'alcool).

En ce qui concerne les échantillons destinés à l'étude par MEB et par porosimétrie au mercure, les pastilles ont été immergées pendant au moins 30 minutes dans de l'éthanol puis séchées dans l'enceinte sous vide pendant au moins 24 h, sans subir de broyage pour ne pas désorganiser la structure.

- Diffraction des rayons X

Les caractéristiques de l'appareil sont répertoriées dans le Tableau III - 1.

Caractérisation	Technique utilisée	Référence de l'appareil	Paramètres de mesure	Objectifs
Minéralogie	Diffraction des rayons X	Siemens D8	Générateur de rayons X Kristalloflex K760A21 de puissance max. 3000W Anode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$) Acquisition : $2\theta = 5 \text{ à } 60^\circ$ Pas de $0,02^\circ$ - 2s par pas	Identification des phases cristallisées, à savoir les réactifs anhydres restants et les produits hydratés formés (en particulier la portlandite)

Tableau III - 1 : Technique d'analyse minéralogique des matériaux cimentaires

- Analyses thermiques

La quantité de portlandite présente dans les différentes pâtes étudiées a été estimée par analyse thermique (Tableau III - 2).

Caractérisation	Technique utilisée	Référence de l'appareil	Paramètres de mesure	Objectifs
Minéralogie	Analyse thermodifférentielle / Analyse thermogravimétrique	TA Instrument SDT 2960°	Mesure TGA et DSC Montée T_{amb} à 40°C à $5^\circ\text{C}/\text{min}$, isotherme de 5 min à 40°C , puis montée de 40°C à 1000°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, isotherme de 5 min à 1000°C	Quantification de la portlandite

Tableau III - 2 : Technique d'analyse minéralogique des matériaux cimentaires

La Figure III - 1 présente la méthode utilisée pour doser la portlandite par analyse thermique. Il s'agit en premier lieu de dériver la courbe de perte de masse puis d'encadrer le pic aux alentours de 450°C (température de décomposition de la portlandite) afin de connaître le pourcentage de perte d'eau lié à la déshydratation de la portlandite.

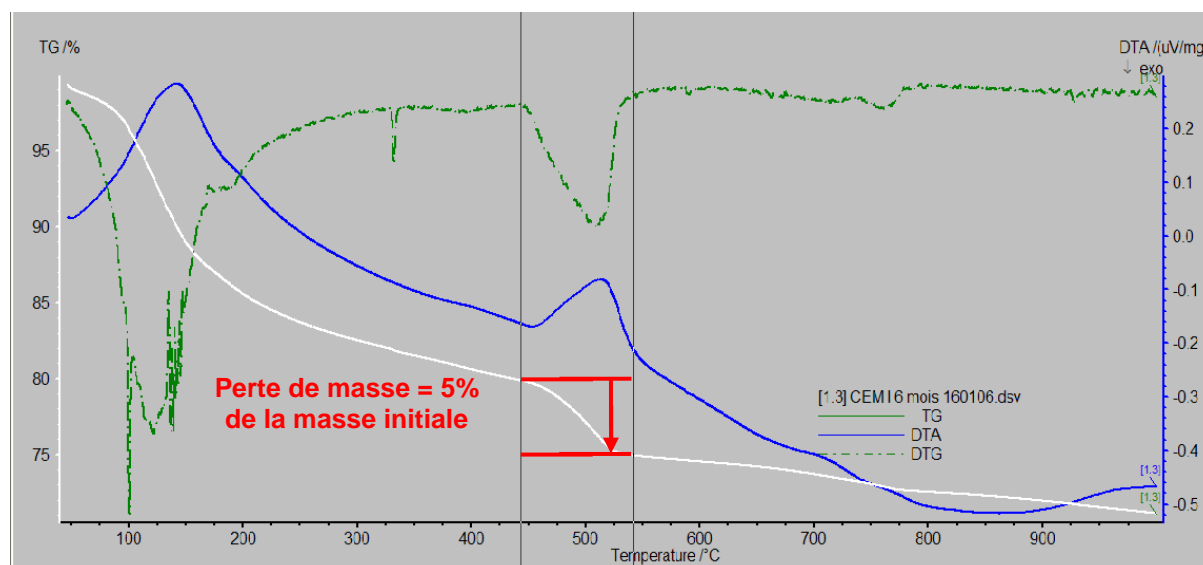


Figure III - 1 : Dosage de la portlandite par ATD/ATG

- La porosité

La porosité des pâtes durcies a été caractérisée par porosimétrie au mercure sur des échantillons de volume 1 cm³ environ. L'appareil utilisé est un Micromeritics Autopore IV 9510 de pression maximale 420 MPa. L'angle de contact du mercure avec le matériau est considéré égal à 130°, la tension de surface du mercure est prise égale à 484.10⁻³ N.m⁻¹. La loi utilisée pour mesurer le diamètre des pores du matériau est la suivante :

$$P = (4\gamma\cos\theta)/d$$

γ = tension de surface du mercure en N.m⁻¹, θ = angle de contact entre le mercure et le matériau cimentaire étudié, P = pression en Pa et d = diamètres des pores en m.

Les échantillons conservés pendant 1 et 3 mois de cure en sac étanche à température ambiante sont ensuite immergés 30 min dans de l'éthanol puis séchés dans une enceinte sous vide (215 mbars) pendant au moins 24 h avant de subir l'analyse. La porosité des pâtes CEM V, B, T2 et Q âgées de 2 ans et conservées en enveloppe étanche à température ambiante a aussi été caractérisée par porosité à l'eau selon les recommandations de l'AFPC-AFREM [AFP 97]. Deux échantillons de 4,5 cm de haut et de 6 cm de diamètre sont testés pour chaque formule.

- Microscopie électronique à balayage

Les pâtes de ciment et de liants bas pH ont été observées au MEB (Tableau III - 3).

Caractérisation	Technique utilisée	Référence de l'appareil	Paramètres de mesure	Objectifs
Microstructure	Microscopie électronique à balayage	Philips XL PW6631/01 Pointe LaB ₆	Echantillons métallisés au carbone. Tension d'accélération : 15 kV Détection EDS, e ⁻ secondaires ou e ⁻ rétrodiffusés	Observation de la morphologie des hydrates formés et des réactifs anhydres restants + analyse quantitative de l'échantillon

Tableau III - 3 : Technique d'analyse microstructurale des matériaux cimentaires

1.1.2. Etude de la solution interstitielle

Les extractions de solution interstitielle ont été effectuées sur des pâtes (E/L = 0,5) âgées de 2, 6 et 12 mois et conservées en sac étanche à température ambiante. L'extraction de solutions interstitielles se fait sur des éprouvettes cylindriques de 10 cm de haut et 6,7 cm de diamètre, par enfoncement d'un piston d'extrémité conique. L'appareil utilisé (Figure III - 2, Figure III - 3) est une presse d'une force maximale de 3000 kN (WALTER BAI 102/3000 – HK4).

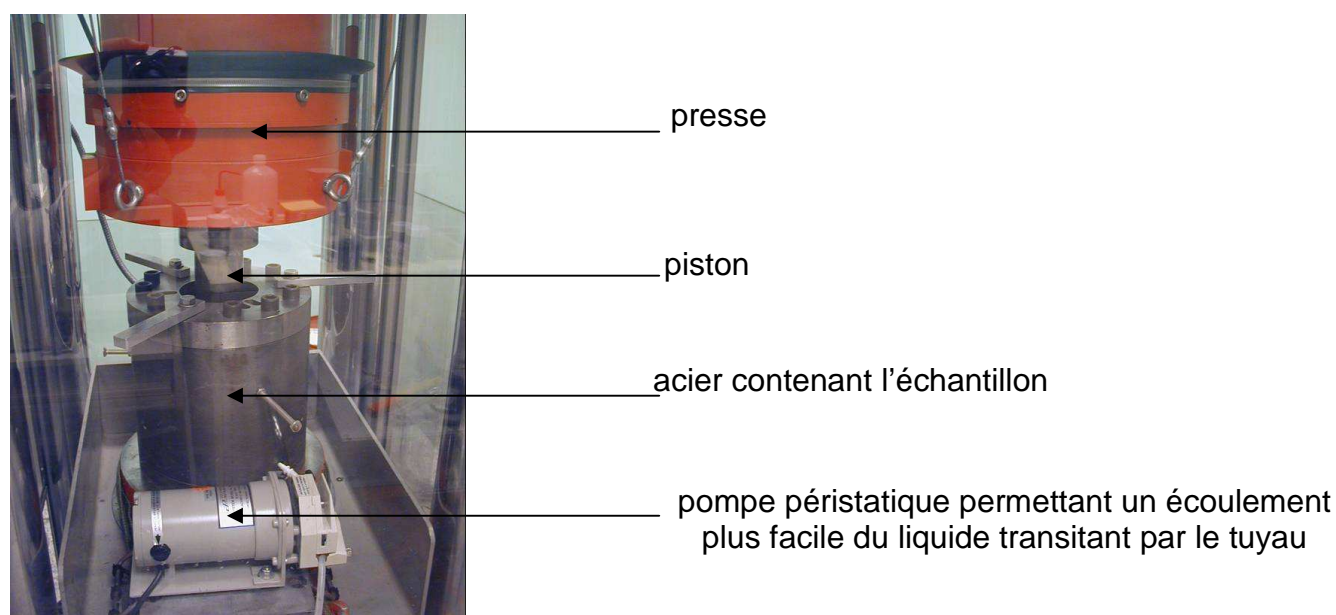


Figure III - 2 : Outil de compression pour l'extraction de solutions interstitielles



Figure III - 3 : Eprouvette cylindrique de pâte de ciment avant et après extraction du liquide interstitiel

Après extraction sous vide, la solution porale est transportée dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote pour mesurer son pH à l'abri du CO₂ atmosphérique. Les pH sont mesurés avec un Titroline étalonné entre pH 7 et 12,45. L'ICP – AES (Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy, Jobin Yvon 2000 S) permet de doser les différents éléments présents dans la solution et en particulier le calcium, le sodium, le potassium, l'aluminium et le magnésium. Les ions sulfate sont dosés par chromatographie ionique.

Des mesures de pH et de concentrations en Ca^{2+} , Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} ont aussi été réalisées sur des suspensions cimentaires. Ces suspensions sont préparées en mélangeant des échantillons broyés de pâtes (âgées de 6, 12 et 24 mois et conservées en sac étanche à 25°C) avec de l'eau ultrapure (de conductivité 18,2 MΩ/cm) bouillie et refroidie sous azote. Le rapport volume d'eau / masse de solide (V/M) est fixé à 9 mL/g. Les suspensions sont agitées pendant 24 h. Les expériences et les mesures sont effectuées sous atmosphère d'azote.

1.2. Les liants bas pH après hydratation totale

Afin d'obtenir un matériau hydraté en un délai raisonnable, un protocole d'hydratation accélérée a été développé [CAU 06].

Le rapport volume d'eau sur masse de solide, initialement fixé à 9 mL/g, a dû être augmenté jusqu'à 13 pour conserver une fluidité suffisante des suspensions pendant tout le temps de l'expérience. 3,46 g de liant et 45 mL d'eau ultrapure préalablement désaérée par ébullition (pour éviter la carbonatation du milieu réactionnel) sont introduits dans un réacteur en téflon de 60 mL. Des billes d'alumine (15 billes de diamètre 2 mm par réacteur) sont ajoutées dans le but d'éroder, sous l'effet de l'agitation, la couche d'hydrates se formant autour des grains anhydres. La surface de ces derniers est ainsi réexposée à l'eau, ce qui favorise l'hydratation en évitant le ralentissement dû à la diffusion à travers la couche d'hydrates isolant les réactifs de la solution. Les réacteurs hermétiquement fermés sont maintenus sous agitation à température ambiante pendant un an. En fin d'expérience, les suspensions cimentaires sont centrifugées (3600 tr/min pendant 10 min). Les solutions sont filtrées à 0,45 µm puis leurs teneurs en calcium, sodium, potassium, sulfate, silice, aluminium, fer et magnésium sont déterminées par ICP (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}), chromatographie ionique (SO_4^{2-}) et colorimétrie (Si). Le pH de ces solutions est mesuré par pHmétrie. Les fractions solides sont rincées à l'acétone puis placées sous vide (215 mbars). Les poudres sont ensuite analysées par diffraction des rayons X dans le but de vérifier l'absence de phases anhydres cristallisées résiduelles (C_2S , C_3S) dans le milieu réactionnel, et l'absence d'afwillite.

Le Tableau III - 4 présente les différentes formules étudiées en hydratation accélérée.

	CEM I	CEM V	Fumée de silice	Cendres volantes	Laitier
B	60%	-	40%	-	-
T1	37,5%	-	32,5%	30%	-
T2	37,5%	-	32,5%	-	30%
T3	20%	-	32,5%	-	47,5%
Q0 = CEM V	-	100%	-	-	-
Q1	-	90%	10%	-	-
Q2	-	80%	20%	-	-
Q3	-	70%	30%	-	-
Q4	-	60%	40%	-	-
Q5	-	50%	50%	-	-
CEM I	100%	-	-	-	-

Tableau III - 4 : Composition (pourcentage massique) des liants soumis à une hydratation accélérée

1.3. La sorption des alcalins par les pâtes de ciment

Des échantillons de pâte conservés en sac étanche pendant 1 an, à 25°C ont été broyés puis mélangés avec de l'eau décarbonatée et refroidie sous azote (V/M = 9 mL/g, 20 g de solide, 180 mL d'eau) dans des réacteurs fermés hermétiquement et agités. Des prélèvements de 1 mL sont effectués aux échéances de 1, 2, 6 et 8 jours. Les pH de ces solutions sont mesurés (la précision de la mesure est de 0,1 unité). Elles sont ensuite analysées (filtration à 0,45 µm + détermination des concentrations en sodium et potassium par ICP). Toutes les manipulations se déroulent en boîte à gants sous atmosphère d'azote. A l'échéance de 8 jours, l'agitation est arrêtée, le mélange décante quelques minutes puis 88 mL de solution sont prélevés et remplacés par 88 mL d'eau ultrapure bouillie et refroidie sous azote. Les réacteurs sont de nouveau agités. Des prélèvements des solutions sont effectués aux échéances de 7 et 45 jours pour une mesure du pH et des concentrations en alcalins. A l'échéance de 45 jours, la moitié des solutions est remplacée une dernière fois par de l'eau pure. Après 2 jours d'agitation, des prélèvements sont à nouveau effectués. Pour connaître la répétabilité de la méthode d'analyse, les prélèvements sont triplés aux échéances de 45 et 47 jours.

2. Etude de l'hydratation de pâtes de liants bas pH

Afin de sélectionner une formule de liants bas pH qui corresponde le mieux aux spécifications requises pour ces matériaux, plusieurs analyses sont menées pour :

- × déterminer l'échauffement des différents matériaux cimentaires lorsqu'ils s'hydratent,
- × déterminer les hydrates formés,
- × comparer les cinétiques d'hydratation des différents liants,
- × suivre l'évolution de la teneur en portlandite, constituant tamponnant le pH de la solution interstitielle à 12,5,
- × préciser l'évolution de la composition de la solution interstitielle au cours du temps.

2.1. Etude du solide

2.1.1. Caractérisations macroscopiques

- **La chaleur d'hydratation**

Les courbes de chaleur cumulée obtenues pour les différentes pâtes de ciment et de liants bas pH sont représentées sur la Figure III - 4.

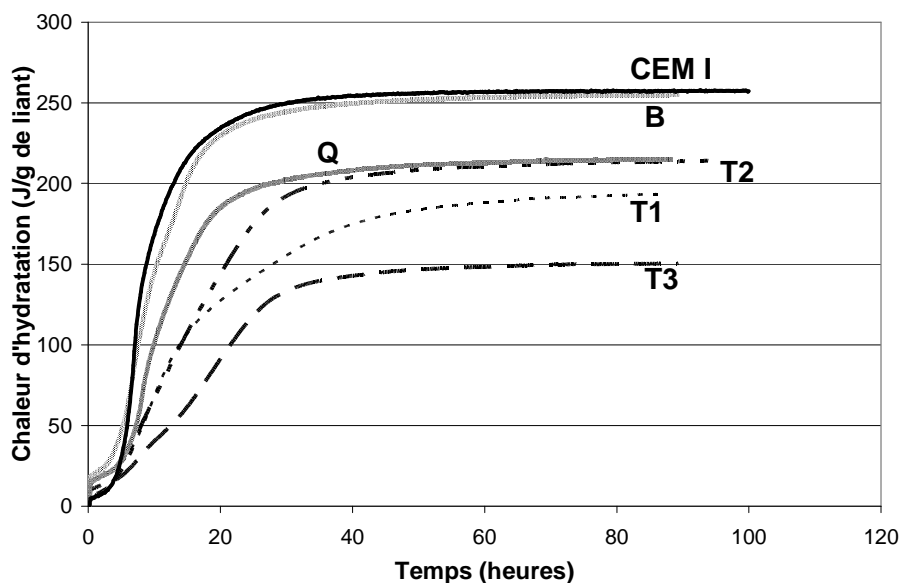


Figure III - 4 : Chaleur dégagée par les liants bas pH et le ciment Portland lors de l'hydratation

La chaleur d'hydratation des liants bas pH est inférieure (T1, T2, T3, Q) ou égale (B) à celle du ciment Portland de référence.

Faisons plusieurs comparaisons :

- ↪ Pour des taux de substitution du ciment identiques : la chaleur d'hydratation du liant T1 comportant des cendres volantes est inférieure à celle du liant T2 contenant du laitier.
- ↪ Remarquons également que la vitesse d'hydratation ralentit lorsque la teneur en clinker diminue (excepté pour le liant Q) (Tableau III - 5).

	CEM I	B	T1	T2	T3	Q
Teneur en clinker	100%	60%	37,5%	37,5%	20%	33%
$(dQ/dt)_{max}$ en J/g/s	52,7	24,6	11,4	11,1	7,3	25,5

Tableau III - 5 : Dérivée maximale de la chaleur d'hydratation en J/g de liant en fonction du temps

• La prise

Le Tableau III - 6 récapitule les valeurs du début de prise Vicat et le temps pour lequel le flux de chaleur dégagé est maximal (ce qui correspond au temps pour lequel les hydrates commencent à coalescer [GAR 98]) obtenu en calorimétrie semi-adiabatique.

	CEM I	B	T1	T2	T3	Q
Début prise Vicat	4h	4h15	7h30	5h45	7h15	4h30
Temps pour lequel (dQ/dt) est maximal	6h50	6h30	9h20	7h50	15h40	8h

Tableau III - 6 : Récapitulatif des différents temps de prise selon les formulations étudiées

Le temps de début de prise des liants bas pH est supérieur à celui du CEM I. Selon la bibliographie ([HUA 85], [ZEL 00], [LAR 90]), la fumée de silice, ajoutée en faible quantité, peut accélérer la prise : ses grains constituent en effet des sites de nucléation pour la précipitation des hydrates. Ce phénomène n'est pas observé dans

notre cas, le retard lié à la dilution du ciment étant prépondérant compte tenu des forts taux de substitution pratiqués.

Pour des taux d'ajouts identiques, le liant T2 (contenant du laitier) possède un temps de début de prise inférieur à celui de T1 (contenant des cendres volantes), ce qui peut s'expliquer par le fait que le laitier a des propriétés hydrauliques. Nous pouvons aussi remarquer que les cendres volantes ont une surface spécifique de 1,1 m²/g alors que celle du laitier est de 3,4 m²/g. Ceci pourrait conférer à ce dernier une plus grande réactivité et expliquer que T2 ait un début de prise plus rapide que T1.

2.1.2. Caractérisations minéralogiques et microstructurales

L'ajout en grande quantité de pouzzolanes au clinker modifie les cinétiques d'hydratation et la nature des produits formés. Des analyses minéralogiques et microstructurales ont été réalisées afin de comparer les effets des différentes pouzzolanes utilisées.

- Diffraction des rayons X

Les phases cristallisées ont été identifiées par diffraction des rayons X.

① Analyse par DRX des liants anhydres

Le Tableau III - 7 répertorie les différentes phases cristallisées observées sur les constituants anhydres entrant dans la composition des ciments composés. Notons que :

- le laitier ayant subi une trempe se présente sous forme amorphe ;
- la fumée de silice contient un sel soluble, KCl ; en observant de la fumée de silice préalablement immergée dans de l'eau, le pic relatif au KCl disparaît ;
- les cendres volantes contiennent une partie amorphe, mais également des phases cristallisées (mullite, quartz, hématite).

Les anhydres	Phases cristallisées identifiées par DRX
CEM I	C ₂ S (+++), C ₃ S (++), gypse (+), brownmillerite (tr), C ₃ A (+), anhydrite (+)
CEM V	C ₂ S (+++), C ₃ S (++), C ₃ A (+), brownmillerite (+), mullite (+), quartz (++), gypse (++)
Fumée de silice	KCl (++) , hématite (+++), SiO ₂ (phase non cristalline) (+++), quartz (++)
Cendres volantes	Mullite (+++), quartz (+++), hématite (+), CaO (+), anhydrite (tr), périclase (+)
Laitier	Amorphe

Intensité du pic diffracté : +++ forte, ++ moyenne, + faible, tr traces

Tableau III - 7 : Analyse des phases anhydres par DRX

② Analyse par DRX des liants hydratés

L'observation par DRX des matériaux après 1, 2, 3, 6 mois, un an et deux ans d'hydratation (Tableau III - 8) permet de faire les remarques suivantes concernant la présence ou non de portlandite :

- Les témoins de CEM I et CEM V contiennent, à toutes les échéances, de la portlandite.
- La pâte T3 n'en contient pas quelle que soit l'échéance à laquelle elle est analysée : sa faible teneur en clinker (20%) n'a produit qu'une faible quantité de portlandite qui a pu être rapidement consommée par les 32,5 % de fumée de silice.

	1 mois	2 mois	3 mois	6 mois	1 an	2 ans
100% CEM I	oui	oui	oui	oui	oui	oui
100% CEM V	oui	oui	oui	oui	oui	oui
B	oui	oui	oui	oui	oui	oui
T1	oui	oui	non	non	non	non
T2	oui	oui	oui	oui	oui	non
T3	non	non	non	non	non	non
Q	oui	oui	non	non	non	non

Tableau III - 8 : Présence ou non de la phase portlandite durant deux ans de cure en sac étanche et température ambiante

- Il est possible qu'une dispersion inhomogène de la fumée de silice dans la pâte préparée à partir du liant B soit à l'origine de la persistance de portlandite à l'échéance de deux ans. En effet, selon Hong et Glasser [HON 02], l'addition de 15 à 20 % de fumée de silice suffirait à consommer toute la portlandite si elle était dispersée de façon homogène. Or ce n'est pas le cas ici, comme on le verra plus loin dans la partie relative à la microscopie.
- La disparition de la portlandite entre 2 et 3 mois pour la pâte T1 résulte de la réaction lente des cendres volantes.
- La comparaison des pâtes T1 et T2 confirme que le remplacement d'un composé pouzzolanique, les cendres volantes, par un composé hydraulique latent, le laitier, n'est pas favorable à la consommation de la portlandite.
- Avec le liant Q, le plus dosé en pouzzolanes et contenant 33% de clinker, la pâte ne présente plus de portlandite au bout de 3 mois.

Tous les liants contiennent de l'ettringite ainsi que des silicates de calcium hydratés. De plus, seules les formulations contenant du laitier riche en magnésium (CEM V, T2, T3 et Q) produisent une phase du type hydrotalcite en s'hydratant. Par ailleurs, les réactions d'hydratation ne sont pas totales. Nous notons la présence d'anhydres (C_2S , C_3S) à l'échéance de deux ans pour toutes les formulations. Enfin, les minéraux cristallisés peu ou non réactifs associés à la fumée de silice (quartz) et aux cendres volantes (mullite, quartz, hématite) sont logiquement identifiés dans les échantillons.

Le Tableau III - 9 récapitule les commentaires précédents.

	Phases présentes dans les liants étudiés
CEM I	C-S-H – portlandite – ettringite – C_2S – C_3S – calcite – monocarboaluminate
CEM V	C-S-H – portlandite – ettringite – C_2S – C_3S – AFm – quartz – hydrotalcite – calcite
B	C-S-H – portlandite – ettringite – C_2S – C_3S – hématite – calcite
T1	C-S-H – ettringite – C_2S – C_3S – hématite – calcite – quartz – mullite
T2	C-S-H – ettringite – C_2S – C_3S – calcite – hydrotalcite
T3	C-S-H – ettringite – C_2S – C_3S – calcite – hydrotalcite
Q	C-S-H – ettringite – C_2S – C_3S – calcite – quartz – hydrotalcite

Tableau III - 9 : Minéralogie des pâtes de ciment étudiées analysées par DRX à l'échéance de deux ans

- Analyses thermiques

La Figure III - 5 présente l'évolution au cours du temps de la teneur en portlandite dans les matériaux étudiés. Les résultats obtenus sont en accord avec l'observation des diffractogrammes X.

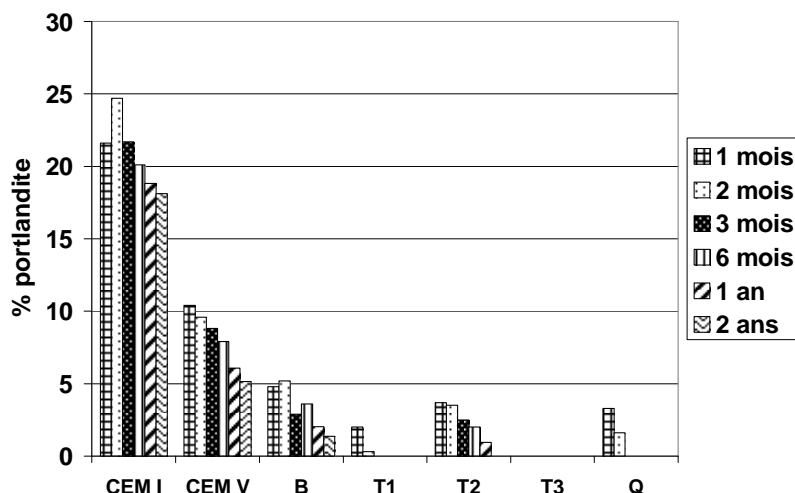


Figure III - 5 : Evolution de la teneur en portlandite au sein des différentes pâtes pendant 2 ans de cure

- La pâte de CEM I contient naturellement la plus grande quantité de portlandite.
- La pâte de CEM V qui ne comporte initialement que 55% de clinker contient moins de portlandite que celle de CEM I. Cependant elle en contient plus que celle élaborée avec le liant binaire B dont la teneur initiale en clinker est pourtant plus élevée (60%). Ceci s'explique par le fait que le liant B possède une pouzzolane à forte réactivité, la fumée de silice. De même, le liant Q qui contient moins de clinker (33%) que le liant B (60%), conduit à de plus fortes teneurs en portlandite que ce dernier.
- La pâte de T3, la plus pauvre en clinker (20%) ne contient pas de portlandite.
- La comparaison des pâtes T1 et T2 renseigne sur l'action des cendres volantes par rapport au laitier. Le ternaire comportant des cendres volantes, composés pouzzolaniques, contient moins de portlandite que le ternaire comportant du laitier, composé hydraulique latent. Ces résultats sont en accord avec ceux de Taylor [TAY 85]. Cet auteur montre en effet qu'à taux d'incorporation identiques, les liants avec du laitier contiennent plus de portlandite que les liants avec des cendres volantes (Tableau III - 10).

Composition du liant	Teneur en portlandite à 90 jours
100% CEM I	25%
60% CEM I – 40% laitier	19%
60% CEM I – 40% cendres volantes	16%

Tableau III - 10 : Influence de la composition du liant sur la teneur en portlandite de pâtes de ciment hydratées [TAY 85]

Après 90 jours d'hydratation, la pâte B (60% de CEM I et 40% de fumée de silice) contient environ 3 % de portlandite, contre 19% pour un binaire avec du laitier ou 16% pour un binaire avec des cendres volantes. Là encore, l'efficacité de la fumée de silice pour la consommation de portlandite est démontrée.

- Il est intéressant de noter la disparition de la portlandite entre 1 et 2 ans d'hydratation dans la pâte de liant T2. Même après un an de cure, la composition minéralogique du matériau cimentaire évolue toujours.

- Pour tous les liants contenant des pouzzolanes (de CEM V à Q), la quantité de portlandite diminue au cours du temps.

• Porosité

La porosité des pâtes (mesurée au mercure) a été caractérisée sur des échantillons conservés en sac étanche, après 1 et 3 mois de cure (Figure III - 6 et Tableau III - 11).

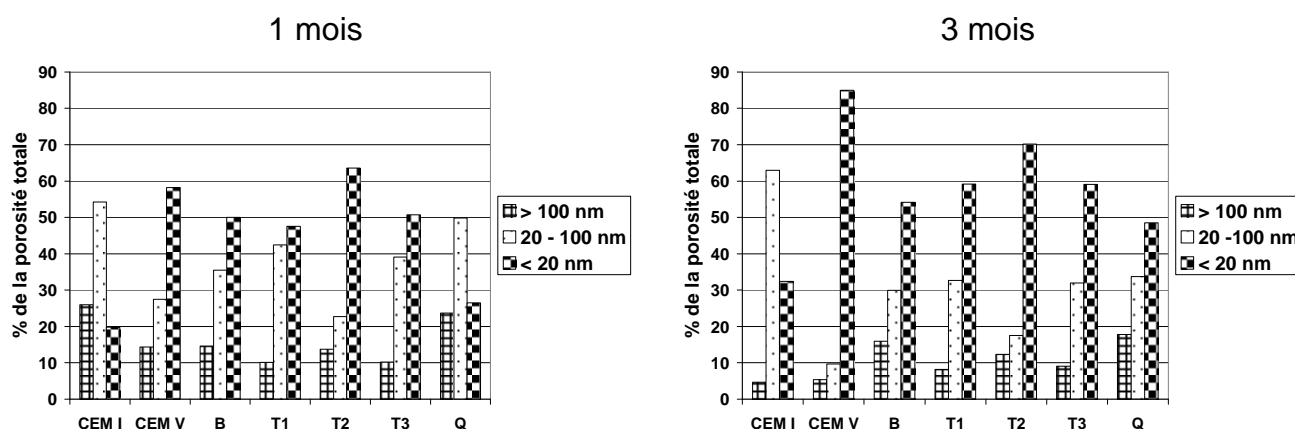


Figure III - 6 : Distribution de la taille des pores pour des pâtes de ciment et de liant âgées d'un et trois mois

	CEM I	CEMV	B	T1	T2	T3	Q
1 mois	31	34	30	37	35	37	34
3 mois	25	29	32	36	33	38	36
2 ans	19	27	31	34	30	35	31

Tableau III - 11 : Porosité totale (% volumique) mesurée par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment étudiées

Par comparaison avec le témoin de CEM I, il apparaît que quel que soit l'âge de l'échantillon, l'ajout de cendres volantes et de laitier induit une augmentation de la porosité totale, qui est maximale pour T1 et T3. La porosité des pâtes de ciment (CEM I et CEM V) diminue avec le temps alors que celle des liants bas pH évolue peu. Cependant un affinement est mis en évidence, se traduisant par un décalage de la distribution porale vers les faibles tailles de pores. La fraction de pores de diamètre inférieur à 20 nm (C-S-H) augmente entre 1 et 3 mois et est beaucoup plus importante que celle du CEM I.

Les porosités accessibles à l'eau ont été mesurées sur des échantillons âgés de 2 ans et conservés en enveloppe étanche (Tableau III - 12).

	CEM V	B	T2	Q
Porosité totale (%)	46	54	53	53

Tableau III - 12 : Porosité totale accessible à l'eau de 4 pâtes de ciment étudiées

Les porosités totales mesurées à l'eau sont très supérieures à celles mesurées au mercure, ce phénomène est connu (Figure III - 7). Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence :

- La méthode de séchage des échantillons est différente pour les deux techniques. Un séchage sous vide plus poussé (80 mbars) a été effectué pour le préconditionnement des échantillons destinés à la mesure de porosité à l'eau que pour la mesure de porosité par intrusion de mercure (215 mbars).

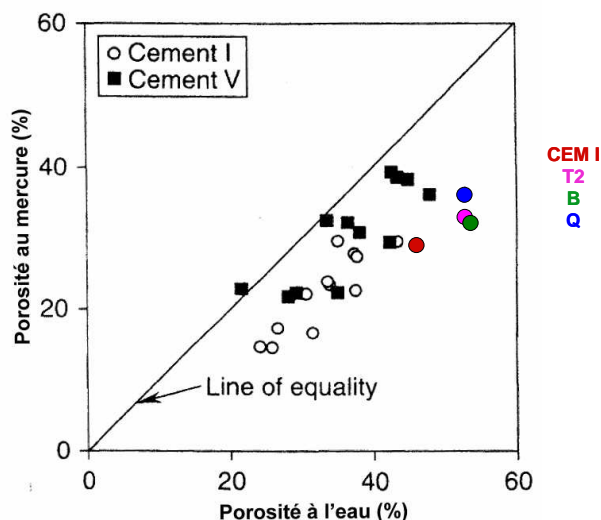


Figure III - 7 : Relation entre la porosité totale déterminée par l'intrusion de mercure et celle déterminée par adsorption d'eau pour des ciments normalisés CEM I et CEM V avec différents rapports E/C [GAL 01]. Les points de couleur ont été ajoutés au graphique pour pouvoir faire une comparaison avec la littérature (abscisse : porosité à l'eau à 2 ans, ordonnée : porosité au mercure à 3 mois)

- L'âge des échantillons est différent. Cependant cette remarque ne va pas dans le bon sens puisque la porosité totale la plus importante est mesurée sur les échantillons les plus âgés (2 ans avec porosité accessible à l'eau).
- Le mercure étant un liquide non mouillant, il ne pénètre dans les petits pores qu'à la condition d'exercer une pression suffisante. Avec le porosimètre utilisé, la pression maximum est de 420 MPa et les pores de diamètre inférieur à 3 nm ne peuvent pas être comptabilisés dans la porosité mesurée. L'eau, au contraire, est un liquide mouillant qui pénètre facilement dans les pores des pâtes de ciment, notamment dans les plus petits.
- Après imbibition des pâtes de ciment par l'eau, le matériau est séché à 105°C. Ce processus n'est pas appliqué à la mesure de porosité par intrusion de mercure et il est possible que l'eau évaporé à cette température ne corresponde pas seulement à l'eau libre mais aussi de l'eau contenu dans l'ettringite ou des C-S-H [GAL 01].
- Microscope électronique à balayage

① Analyse qualitative

L'étude au MEB de fractures de pâtes âgées de 1 et 6 mois fait apparaître les points marquants suivants :

- Les pâtes de liants bas pH possèdent toutes des amas de fumée de silice d'environ 100 µm quelle que soit l'échéance d'analyse (Figure III - 8, a et b). Nous notons aussi la présence de calcium dans certains de ces amas ce qui pourrait indiquer un début de réaction de la fumée de silice (Figure III - 8, c, d, e et f).

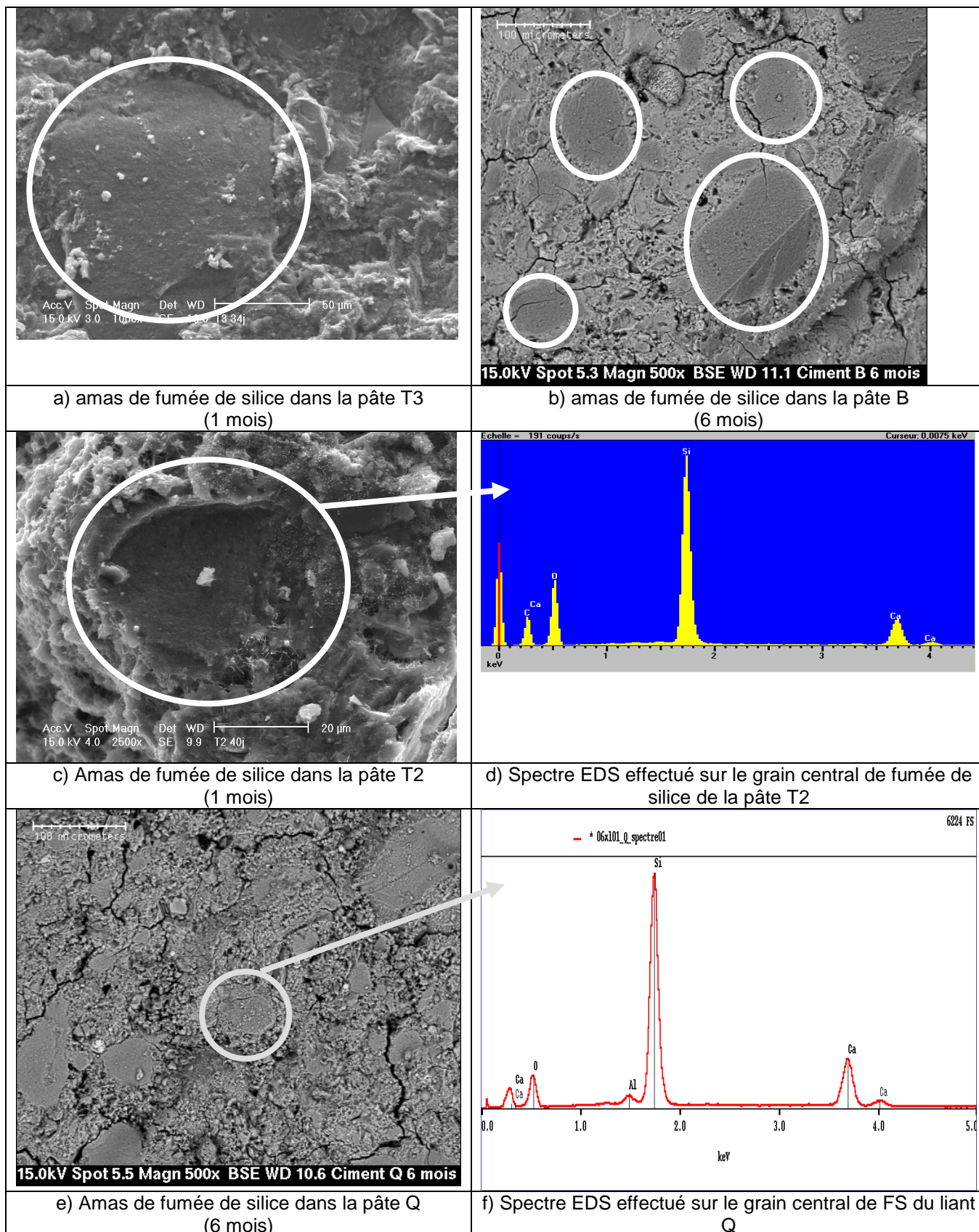


Figure III - 8 : Images MEB effectuées sur quelques pâtes bas pH aux échéances de 1 et 6 mois présentant des amas de fumée de silice

- Nous remarquons également dans tous les échantillons la présence d'ettringite sous forme aciculaire principalement dans les zones microporeuses (Figure III - 9, g et h).

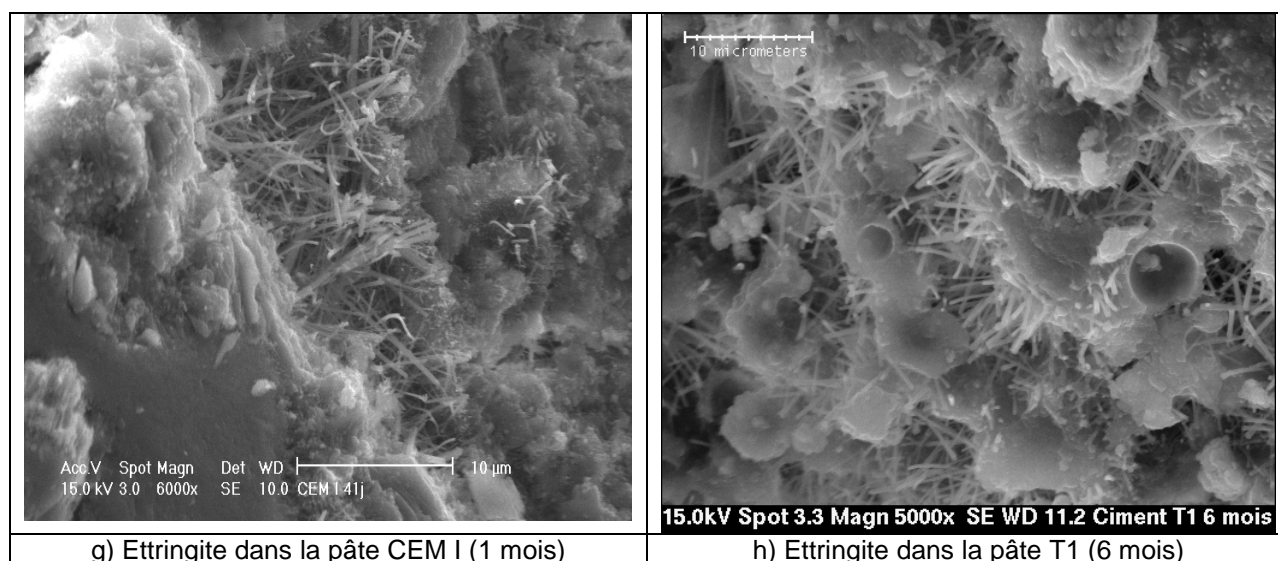


Figure III - 9 : Observation d'ettringite dans la pâte CEM I à 1 mois et T1 à 6 mois

- Chaque liant possède ses minéraux propres : la mullite provenant des cendres volantes dans T1 (Figure III - 10, i), des phases hydrotalcite dans le liant T3 (Figure III - 10, j), du laitier dans les liants T2 et T3 (Figure III - 10, k).

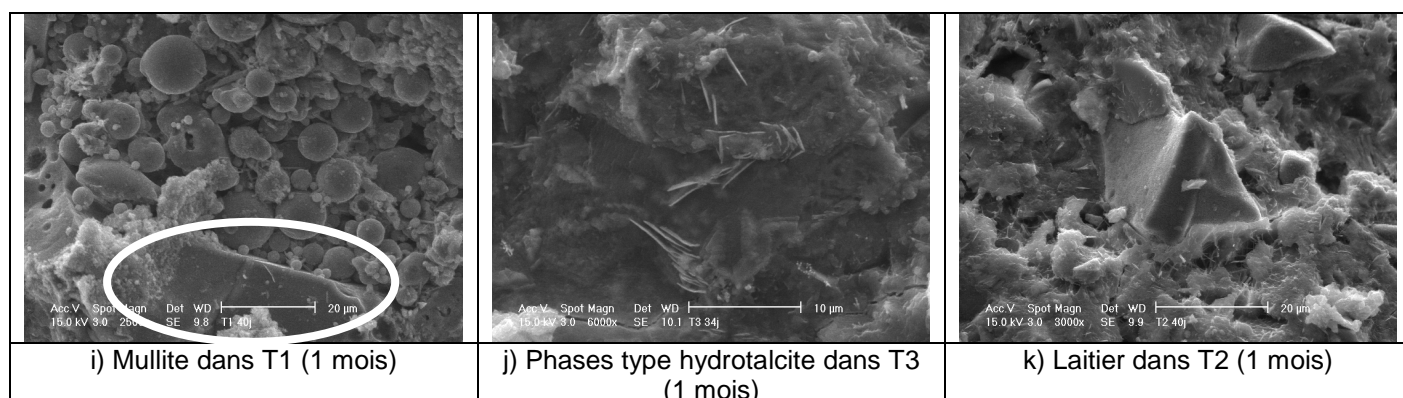
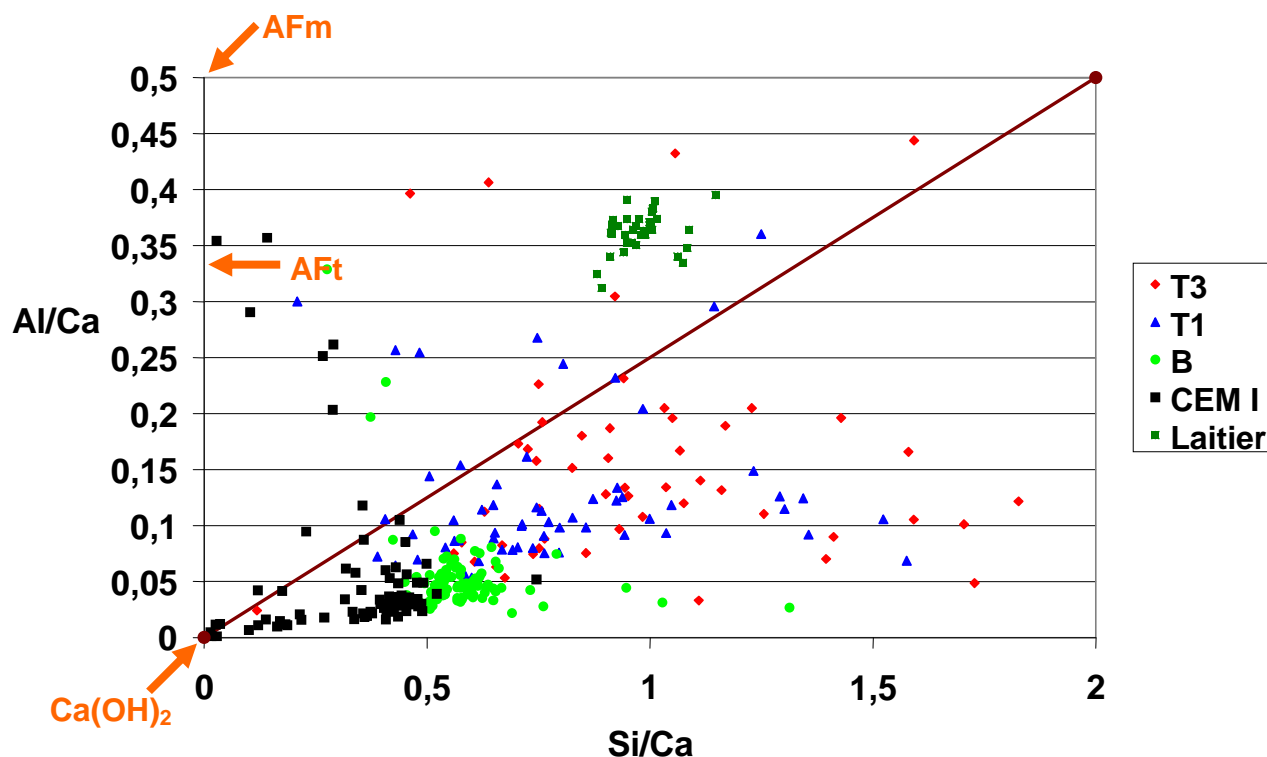


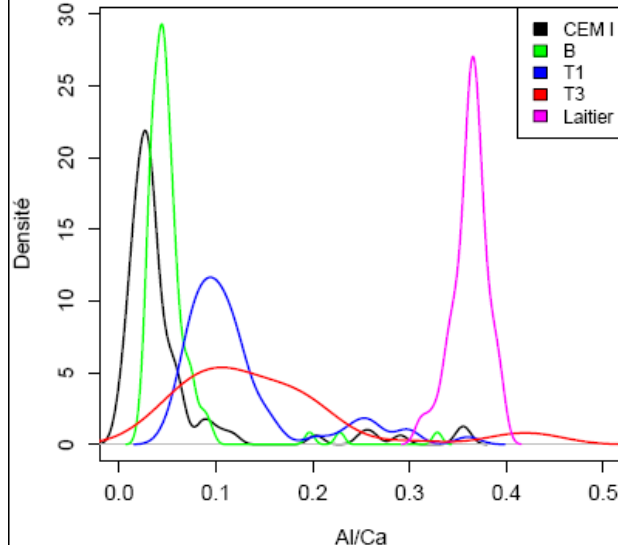
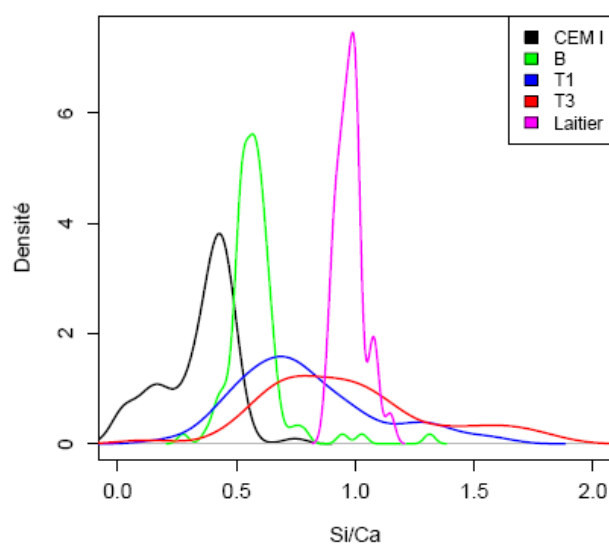
Figure III - 10 : Observation de la mullite dans T1, des phases de type hydrotalcite dans T3 et du laitier dans T2

② Analyse semi-quantitative

Trois échantillons de pâtes de liant bas pH (B, T1, T3) et le témoin de ciment Portland âgés de 6 mois ont été analysés par EDS. Les différentes fractures ont été préalablement coulées dans de la résine puis polies. La Figure III - 11 et la Figure III - 13 présentent les résultats des microanalyses effectuées sur les différentes pâtes de ciment au moyen de graphiques exprimant le rapport Al/Ca en fonction de Si/Ca.



a) Microanalyses EDS



b) Densité de probabilité du rapport Si/Ca

c) Densité de probabilité du rapport Al/Ca

Le premier graphique (a) bivarié (deux variables Si/Ca et Al/Ca) a été découpé en deux graphiques (b et c) univariés afin de mieux visualiser la dispersion des pointés ainsi que le maximum de densité de probabilité des points pour chaque variable.

Figure III - 11 : Microanalyses des pâtes de ciment Portland et bas pH ainsi que du laitier (âgés de 6 mois).

- La pâte de ciment Portland possède une majorité de points dans le domaine $0,4 \leq Si/Ca \leq 0,5$ soit $2 \leq Ca/Si \leq 2,5$ ce qui correspond probablement aux C-S-H en mélange sub-micronique avec de la portlandite. Comme les points n'ont pas été choisis au hasard, la quantité de portlandite ($Al/Ca = Si/Ca = 0$) est sous-estimée. Les points se situant entre les différents pôles (Figure III - 12) (portlandite, C-S-H, AFm, AFt) correspondent sans doute à un mélange des phases correspondantes de

taille inférieure au micromètre, qui ne peuvent donc pas être différenciées durant l'analyse.

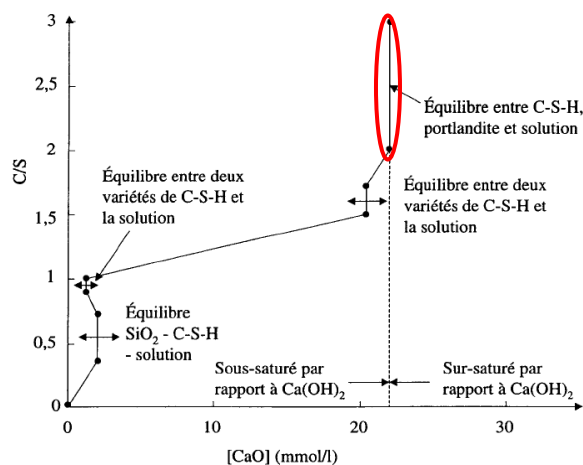


Figure III - 12 : Evolution du rapport C/S des C-S-H en fonction de la concentration en chaux dans la solution d'équilibre (cette description concerne des phases pures de C-S-H, elle n'est à priori plus valable dès lors que d'autres éléments sont présents dans la solution d'équilibre puisqu'il y a modification de l'activité du calcium) [NON 98], [VIA 00].

Remarque : Plusieurs auteurs expliquent de manière différente l'existence de rapports C/S dépassant 2. Selon Lecoq et Nonat [LEC 93], l'augmentation du rapport C/S (maximum 2) des C-S-H est due essentiellement à l'insertion de calcium dans l'interfeuillet. Cong et Kirkpatrick [CON 96] proposent un modèle dit de « tobermorite défectueuse » selon lequel un « chaînon » des silicates polymérisés serait manquant. Il serait alors remplacé par une ou plusieurs unités (Ca^{2+} , OH^-). Cependant une majorité d'auteurs [GRE 65], [FUJ 81], [TAY 86],... considèrent que l'hypothèse d'une solution solide C-S-H / portlandite est supportée par le fait que lors de la dissolution non congruente des silicates de calcium hydratés, le calcium est relargué préférentiellement.

- Les hydrates de la pâte B sont caractérisés par un rapport Si/Ca plus élevé ($0,5 \leq \text{Si/Ca} \leq 0,6$ soit $1,7 \leq \text{Ca/Si} \leq 2$) que dans le témoin de ciment Portland. Les C-S-H sont donc enrichis en silice. De plus les mélanges avec de la portlandite sont rares.

- Les analyses effectuées sur les liants ternaires T1 et T3 sont beaucoup plus dispersées. Ces derniers présentent des rapports Si/Ca et Al/Ca plus élevés que dans les deux cas précédents, ce qui peut être dû à leurs teneurs en silice et alumine (T1 : CaO : 27,0%, SiO₂ : 54,3%, Al₂O₃ : 10,0% ; T3 : CaO : 33,7%, SiO₂ : 52,6%, Al₂O₃ : 6,0%) supérieures à celles du CEM I (CaO : 67,4%, SiO₂ : 22,8%, Al₂O₃ : 2,7%) et du liant B (CaO : 40,6%, SiO₂ : 51,7%, Al₂O₃ : 1,9%).

- Les teneurs élevées en aluminium présentes dans les deux mélanges ternaires pourraient être à l'origine de phases riches en cet élément qui ne précipitent pas dans les pâtes de ciment sans ajouts [COU 00]. En appliquant la limite observée par Richardson [RIC 93] d'un rapport maximum Al/Si = 0,25 (représentée par la droite passant par les coordonnées (0 ; 0) et (2 ; 0,5) sur la Figure III - 11) correspondant à un maximum d'aluminium introduit dans le C-S-H, il est mis en évidence la présence d'autres phases contenant de l'aluminium. Dans le cas du ciment Portland de référence, l'aluminium semble au contraire entièrement incorporé dans les C-S-H.

- L'analyse EDS du laitier (Figure III - 11), des cendres volantes et de la fumée de silice (Figure III - 13) montre que les points précédemment étudiés dans les pâtes sont représentatifs des produits hydratés et non des ajouts. En effet, les points

relatifs au laitier sont situés dans une zone centrée sur les coordonnées (1 ; 0,37), les amas de fumée de silice possèdent des rapports Si/Ca très supérieurs (de 2 à 7) à ceux des pâtes, et les points représentatifs des cendres volantes dont la composition est très variable se situent autour d'une droite d'équation $Al/Ca = 0,6 Si/Ca + 4,4$.

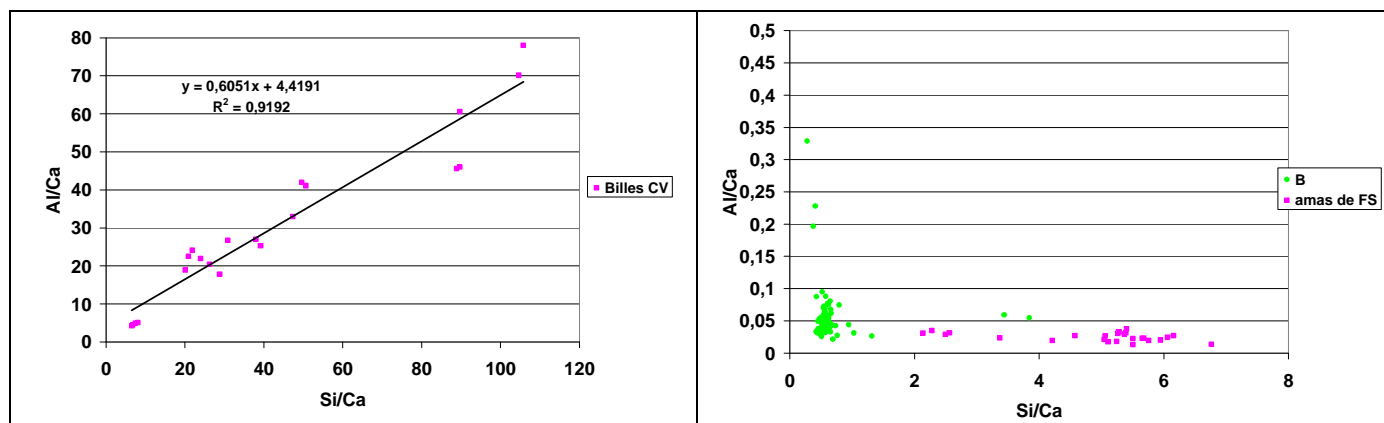


Figure III - 13 : Microanalyses des billes de cendres volantes et comparaison des amas de fumée de silice avec le liant B

Récapitulatif :

- Les liants bas pH possèdent des rapports Si/Ca et Al/Ca plus élevés que le ciment Portland.
- Contrairement aux hydrates des pâtes B et CEM I et au laitier, les hydrates des ternaires T1 et T3 possèdent des rapports Si/CA et Al/Ca dispersés. Ce phénomène est visible en observant l'étalement des courbes de Gauss de T1 et T3 de la Figure III - 11 (b et c), alors que celles correspondantes au laitier et aux hydrates de B et CEM I sont beaucoup plus étroites.

2.2. Etude de la solution interstitielle

L'un des critères spécifié pour ces bétons, le plus difficile à contrôler et à atteindre, est l'obtention d'une valeur inférieure à 11 pour le pH de la solution interstitielle du matériau cimentaire.

Cette partie est consacrée à la caractérisation chimique de cette solution porale récupérée par extraction des pâtes de liants. En parallèle, des mesures ont été effectuées sur des suspensions préparées à partir des matériaux broyés.

Les valeurs des pH des solutions porales des liants bas pH diminuent avec le temps et sont comprises entre 11,7 et 12,2 après un an d'hydratation (Tableau III - 13).

- Les pH des pâtes B, T1, T2, T3 et Q restent supérieurs à 11 après un an de cure, mais sont cependant inférieurs d'au moins une unité à ceux des pâtes de CEM I et CEM V.

- Lorsque le temps de cure augmente d'un à deux ans, le pH des suspensions cimentaires évolue peu.

pH	SI (2 mois)	SI (6 mois)	SC (6 mois)	SI (1 an)	SC (1 an)	SC (2 ans)
CEM I		13,2	12,6	13,1	12,6	12,5
CEM V		13,4	12,6	13,3	12,4	12,4
B	12,4	12,6	12,5	12,2	12,4	12,3
T1	12,4	12,2	12,2	11,7	11,7	11,7
T2	12,3	12,4	12,4	12,2	12,2	12,1
T3	12,1	12,0	12,0	11,7	11,8	11,7
Q	12,5	12,5	12,4	12,1	12,0	11,8

SI : solution interstitielle, SC : suspension cimentaire

Tableau III - 13 : Mesure du pH des solutions interstitielles extraites et des suspensions cimentaires

- Les pH des solutions interstitielles de la pâte de CEM V (13,4 et 13,3 après 6 mois et 1 an de cure respectivement) sont supérieurs à ceux de la pâte de CEM I (13,2 et 13,1 après 6 mois et 1 an de cure respectivement) car le CEM V a une plus forte teneur en alcalins que le CEM I (Tableau III - 14).

	CEM I	CEM V
Na₂O + K₂O	0,37%	1,27%

Tableau III - 14 : Pourcentage en masse des alcalins présents dans le CEM I et le CEM V

- Après un an de cure, les pH les plus bas (des solutions interstitielles et des suspensions cimentaires) sont obtenus avec le liant T3 contenant le minimum de clinker (20%) et avec T1. Dans ce dernier cas, l'association d'une pouzzolane à cinétique lente (les cendres volantes) et d'une pouzzolane à cinétique rapide (la fumée de silice) apparaît donc efficace pour l'abaissement du pH.

- Les solutions porales des pâtes B et T2 présentent les pH les plus élevés (12,2) après un an de cure. La fumée de silice dans le liant B étant mal dispersée (Figure III - 8, b), son action bénéfique sur le pH (consommation de la portlandite, diminution du rapport C/S) reste limitée. En ce qui concerne le liant T2, l'association de fumée de silice au laitier, composé hydraulique latent, ne semble pas aussi performante pour faire baisser le pH que son association aux cendres volantes, composé pouzzolanique.

- Les solutions interstitielles des liants bas pH présentent des teneurs en alcalins ($4,0 \leq [Na^+] + [K^+] \leq 6,4$ mmol/L) réduites d'un facteur 20 à 200 par rapport à celles mesurées pour les pâtes de ciments commerciaux. Ce constat permet d'expliquer la raison pour laquelle les pH mesurés pour les liants bas pH sur les solutions interstitielles et sur les suspensions cimentaires sont semblables. La contribution des alcalins au contrôle du pH reste très faible, celui-ci étant vraisemblablement gouverné par l'équilibre de dissolution des C-S-H comme il sera montré dans la suite. La dilution réalisée suite à la mise en suspension reste insuffisante pour désaturer la solution par rapport à cette phase. Au contraire, dans le cas des pâtes de ciments CEM I et CEM V, les alcalins présents en concentration élevée dans la solution porale participent au contrôle du pH. La dilution induite par la préparation de la suspension conduit à une diminution du pH

- Les pH mesurés pour les solutions interstitielles et pour les suspensions cimentaires à 6 mois et un an sont très similaires à l'exception des ciments CEM I et

CEM V pour lesquels il faut tenir compte, dans le cas de la suspension, de la dilution des alcalins présents en grande quantité dans la solution porale (Tableau III - 15).

	2 mois				6 mois				12 mois			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
CEM I					77,9	71,8	0,2	0,8	92,9	77,1	0,02	1,1
CEM V					47,1	172,0	0,5	2,4	72,5	241,5	0,03	3,9
B	4,7	3,3	8,9	0,4	3,1	3,2	9,5	0,2	3,1	2,7	5,4	0,3
T1	2,0	1,1	11,0	< LD	3,8	1,4	3,8	0,2	4,5	1,9	1,6	1,4
T2	3,6	1,4	7,3	< LD	3,0	1,7	8,4	0,1	3,0	1,0	5,8	0,2
T3	3,5	1,3	4,5	0,2	2,9	1,5	4,7	0,6	2,9	1,1	4,2	0,9
Q	8,7	15,9	1,5	< LD	7,5	11,5	3,9	0,1	7,3	9,3	0,1	0,3

< LD : inférieur à la limite de détection de l'appareil

Tableau III - 15 : [Na⁺], [K⁺], [Ca²⁺] et [SO₄²⁻] (mmol/L) dans les solutions extraites par compression

Remarque : Il reste de la portlandite dans les pâtes B et T2 à l'échéance d'un an de cure (Figure III - 5). Les pH de leurs solutions interstitielles devraient donc se situer aux alentours de 12,4 – 12,5, pH d'équilibre de cette phase, ce qui n'est pas le cas. Ce résultat pourrait être expliqué par une inhomogénéité du matériau, qui comporterait de façon locale de la portlandite, celle-ci pouvant être isolée de la solution interstitielle par des hydrates en croissance. Lors du broyage et de la mise en suspension, la surface de la portlandite serait réexposée à l'eau, et cette phase pourrait tamponner le système. Cette hypothèse est en accord avec le fait que le pH de la suspension (12,4) est supérieur à celui de la solution porale extraite.

- Les concentrations en calcium des solutions porales des liants bas pH aux différentes échéances sont en bon accord avec la courbe d'équilibre des C-S-H purs en solution (Figure III - 14).

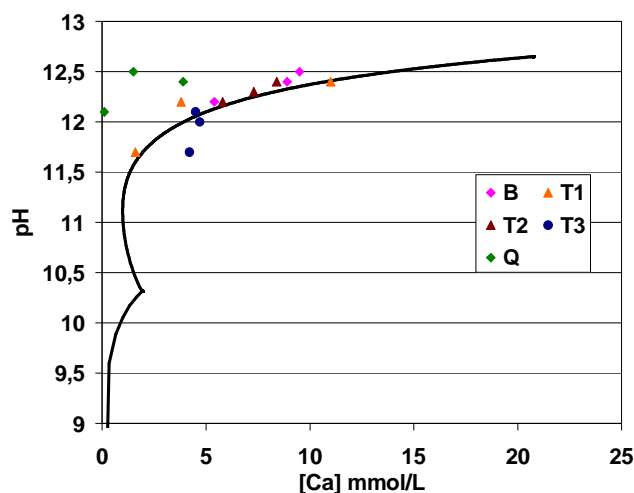


Figure III - 14 : Modélisation de la courbe d'équilibre des C-S-H purs à 20°C selon Nonat [NON 04] à partir des données thermodynamiques de Barbarulo [BAR 02] et données relatives aux solutions interstitielles des pâtes de ciment bas pH âgées de 2, 6 et 12 mois

Ce résultat montre que, dans ces matériaux, la chimie de la solution porale est contrôlée par l'équilibre de dissolution des C-S-H. Seul le liant Q ne suit pas tout à fait la courbe d'équilibre des C-S-H, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que sa solution interstitielle contient plus d'alcalins que les autres matériaux bas pH, qui ne sont pas pris en compte dans la courbe d'équilibre de la Figure III - 14.

- Une comparaison a été effectuée entre les pH des solutions interstitielles extraites et les pH calculés à partir du logiciel Chess [CHE 02] et à partir des concentrations mesurées en Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et SO_4^{2-} (calcul de la concentration en OH^- pour amener l'électroneutralité) (Tableau III - 16). Ce programme permet de simuler une variété de réactions chimiques comme des mélanges de solutions ou solides / solutions pour atteindre l'équilibre par dissolution ou précipitation de phases. Le programme résout à l'équilibre thermodynamique les systèmes d'équations construits à partir de la conservation de la matière, l'électroneutralité et les lois d'action de masse. La base utilisée reprend les données de Damidot et Glasser à laquelle nous avons ajouté la description des C-S-H en introduisant 9 stoechiométries (C/S = 0,5 – 0,8 – 1 – 1,1 – 1,2 – 1,3 – 1,4 – 1,5 – 1,65) [PEY]. Les constantes utilisées et les équilibres auxquels ils correspondent sont disponibles en annexe 1.

Les pH calculés à partir du logiciel Chess et ceux calculés à partir de la formule $\text{pH} = 14 + \log ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] - 2[\text{SO}_4^{2-}])$ sont pratiquement similaires (variation maximale de 0,1 unité pH). Les différences peuvent provenir principalement du fait que le logiciel Chess tient compte des activités et non des concentrations et qu'il prend en compte des espèces (en concentrations très faibles : maximum quelques $\mu\text{mol/L}$) telles que NaSO_4^- , KSO_4^- , CaOH^+ , $\text{CaSO}_4(\text{aq})$, ...

La majorité des valeurs de pH mesurées (excepté pour le liant B âgé de 6 mois et le liant T3 âgé d'un an) sont en bon accord avec les pH calculés. Ceci indique :

- ✗ que toutes les espèces majeures ont été prises en compte et
- ✗ que les mesures de pH sont dans l'ensemble correctes.

Age	Liants	pH		
		Mesuré dans la solution interstitielle	Calculé à partir de Chess	Calculé à partir de $14 + \log ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] - 2[\text{SO}_4^{2-}])$
2 mois	B	12,4	12,3	12,4
	T1	12,4	12,3	12,4
	T2	12,3	12,2	12,3
	T3	12,1	12,1	12,1
	Q	12,5	12,4	12,4
6 mois	B	12,6	12,3	12,4
	T1	12,2	12,0	12,1
	T2	12,4	12,2	12,3
	T3	12,0	12,0	12,1
	Q	12,5	12,3	12,4
1 an	B	12,2	12,1	12,2
	T1	11,7	11,8	11,8
	T2	12,2	12,1	12,2
	T3	11,7	12,0	12,0
	Q	12,1	12,2	12,2

Méthode de calcul pour Chess : Nous faisons varier le pH de 8 à 13. Les données en sortie sont le pH et la balance électrique. La valeur de pH choisie est celle correspondant à une balance électrique nulle.

Tableau III - 16 : Comparaison des différents pH mesurés dans la solution interstitielle et calculés avec Chess (à partir des concentrations en alcalins, en calcium et en sulfates de la solution interstitielle)

2.3. Comparaison des valeurs de pH des solutions porales des pâtes et des bétons

Les pH des solutions interstitielles des bétons (Tableau III - 17) sont inférieurs à ceux mesurés sur pâtes à l'échéance d'un an. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette différence : une hydratation plus avancée et / ou une meilleure dispersion de la fumée de silice dans les bétons que dans les pâtes suite au cisaillement induit par les granulats lors du malaxage conduisant à une chimie différente.

	Pâtes (12 mois)	Bétons (20 mois sauf T3 : 7 mois)
B	12,2	11,3 - 11,3 - 11,6
T1	11,7	10,7 - 10,7 - 11,0 - 11,0 - 11,4
T2	12,2	11,1 - 11,4 - 11,4
T3	11,7	10,9 - 11,0 - 11,1

Tableau III - 17 : Valeurs des pH des pâtes et des bétons B, T1, T2 et T3 des solutions porales obtenues par compression

Les teneurs en alcalins mesurées dans les solutions porales des pâtes ($4 \leq [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] \leq 8$ mmol/L) sont assez semblables à celles obtenues dans le cas des bétons ($6 \leq [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] \leq 10$ mmol/L). Les granulats ne semblent donc pas jouer de rôle dans la fixation des alcalins.

Les teneurs en sulfates sont plus élevées dans les solutions porales des bétons ([6 – 16] mmol/L) que dans celles des pâtes ([0,2 - 4] mmol/L), ce qui pourrait être une conséquence des plus faibles valeurs de pH mesurés.

Les teneurs en calcium sont plus élevées dans la solution interstitielle des bétons ([6 - 16] mmol/L) que dans celles des pâtes ([1,6 – 5,8] mmol/L).

2.4. Récapitulatif

En résumé, l'étude de l'hydratation des pâtes de ciments bas pH conduit aux principaux résultats suivants.

☞ Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation des liants bas pH est inférieure à celle du ciment Portland.

La chaleur d'hydratation des liants avec cendres volantes est inférieure à celle des liants au laitier.

☞ Début de prise

Les ajouts retardent le début de prise des pâtes. Celui-ci est supérieur si les liants contiennent des cendres volantes plutôt que du laitier.

Le début de prise des liants ternaires diminue lorsque la teneur en CEM I augmente.

☞ Minéralogie et microstructure

Durant deux années de cure en sac étanche (20°C), la teneur en portlandite évolue : elle disparaît à l'échéance de 3 mois pour les formulations T1 et Q. T3 semble être un liant intéressant car la portlandite n'est détectée ni en DRX ni en ATD/ATG à toutes les échéances d'étude (de 1 mois à 2 ans). La

dispersion inhomogène de la fumée de silice dans le binaire composé de 60% de CEM I et 40% fumée de silice est peut être à l'origine de la présence résiduelle de portlandite dans l'échantillon à l'échéance de deux ans malgré la forte teneur en fumée de silice.

La porosité totale des pâtes préparées avec des liants bas pH est supérieure à celle des pâtes références de CEM I et CEM V. Cependant, le diamètre moyen des pores est plus faible dans les liants bas pH.

L'observation au MEB des pâtes de ciment bas pH révèle la présence d'amas de fumée de silice (taille \approx centaine de micromètres) quelle que soit la composition du liant.

Les C-S-H des pâtes de liants bas pH (B, T1, T3) possèdent des rapports C/S plus faibles que ceux du CEM I. Les liants ternaires (T1, T3) comportant plus d'aluminium que le binaire B et le ciment Portland, leurs C-S-H présentent des rapports Al/Ca plus élevés.

➤ La solution interstitielle

Les valeurs du pH des solutions interstitielles des liants bas pH diminuent avec le temps et sont comprises entre 11,7 et 12,2 après un an d'hydratation. Elles sont certes supérieures à 11 mais restent inférieures d'au moins une unité au pH de la solution porale d'un CEM I ou d'un CEM V (13,2 – 13,4). L'ajout de pouzzolanes diminue le pH de la solution interstitielle des liants bas pH. Ce sont les ternaires T1 et T3 qui présentent les plus faibles pH (11,7).

Dans un ciment classique : $50 \leq [\text{Na}^+] \leq 100 \text{ mmol/L}$

$70 \leq [\text{K}^+] \leq 250 \text{ mmol/L}$

$0,01 \leq [\text{Ca}^{2+}] \leq 0,1 \text{ mmol/L}$

Dans les liants bas pH : $3 \leq [\text{Na}^+] \leq 4 \text{ mmol/L}$

$1 \leq [\text{K}^+] \leq 3 \text{ mmol/L}$

$4 \leq [\text{Ca}^{2+}] \leq 10 \text{ mmol/L}$

L'ajout de pouzzolanes modifie la composition chimique de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire. Elle induit en particulier une forte diminution de la concentration en alcalins ce qui se traduit par une chute du pH de la solution interstitielle.

La chimie de la solution porale des pâtes de liants bas pH est contrôlée par l'équilibre de dissolution des C-S-H. A partir de ce résultat, une méthode peut être proposée pour évaluer son pH : la pâte de ciment broyée est mise en suspension avec de l'eau ultrapure dans un rapport volume d'eau sur masse de solide égale à 9 mL/g. Après une agitation de 24 h, le pH est mesuré sous atmosphère inerte. Ce protocole présente l'avantage d'une grande simplicité de mise en œuvre par rapport à l'extraction de solution interstitielle.

➤ Comparaison pâtes/bétons

Les pH des solutions porales des bétons sont inférieurs à ceux mesurés sur pâtes à l'échéance d'un an, cette différence peut provenir d'une meilleure homogénéisation de la pâte lors du malaxage grâce au cisaillement provenant des granulats.

3. Les liants bas pH après hydratation totale

L'objectif de ces essais est d'accélérer les réactions pour accéder à des taux d'hydratation élevés et décrire par une approche expérimentale simple l'évolution chimique des liants bas pH à long terme. En effet, pour Courault [COU 00], les suspensions cimentaires (rapport liquide sur solide égal à 50, température 25°C, agitation pendant 3 semaines dans des réacteurs hermétiquement fermés) se sont avérées parfaitement adaptées à l'analyse de l'évolution de ciments avec ajouts siliceux car les états finaux obtenus dans le cas des systèmes modèles sont les mêmes que ce que l'on trouve dans des bétons anciens (40 ans). Cette similitude d'évolution montre qu'il est possible de prévoir, en l'absence de données thermodynamiques fiables, l'évolution à long terme d'un système complexe par une approche expérimentale simple.

3.1. Minéralogie du solide

Le Tableau III - 18 présente les phases cristallisées détectées par DRX dans l'ensemble des échantillons étudiés au terme de la période d'agitation.

L'afwillite ($C_3S_2H_2$), dont la synthèse a été décrite par broyage avec des billes d'alumine de C_3S dans de l'eau [KAN 59], n'est détectée dans aucun cas (sa présence aurait remis en cause la méthode utilisée).

Liants	Composition	Phases observées en DRX
B	60% CEM I – 40% FS	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), $C_{20}F_{42}$, CSH
T1	37,5% CEM I – 32,5% FS – 30% CV	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), quartz, mullite, hématite, $C_{20}F_{42}$, CSH
T2	37,5% CEM I – 32,5% FS – 30% laitier	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), hydrotalcite (traces), CSH, $C_{20}F_{42}$
T3	20% CEM I – 32,5% FS – 47,5% laitier	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), CSH, hydrotalcite (traces), $C_{20}F_{42}$
Q1	90% CEM V – 10% FS	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), CSH, quartz, hydrotalcite (?), portlandite (?), $C_{20}F_{42}$
Q2	80% CEM V – 20% FS	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), quartz, hydrotalcite, $C_{20}F_{42}$, CSH
Q3	70% CEM V – 30% FS	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), quartz, hydrotalcite (?), $C_{20}F_{42}$, CSH
Q4	60% CEM V – 40% FS	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), quartz, hydrotalcite (?), $C_{20}F_{42}$, CSH
Q5	50% CEM V – 50% FS	Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), quartz, hydrotalcite (?), $C_{20}F_{42}$, CSH
CEM I	100% CEM I	portlandite, Ettringite, C_2S , C_3S , calcite, corindon (Al_2O_3), MCA, $C_{20}F_{42}$, CSH

Af: ettringite, $C_{20}F_{42}$: dérivé téflonique, MCA: monocarboaluminate $C_3A CaCO_3 xH_2O$ (ref JCPDS 410219)

« ? » signifie « présence incertaine ».

Tableau III - 18 : Minéralogie de la phase solide analysée en fin d'essai pour toutes les formulations par diffraction des rayons X

- Au terme de l'étude, l'hydratation est avancée, mais pas totale. Des traces de C_3S et de C_2S sont toujours détectées. Des phases non réactives apportées par les ajouts sont également identifiées (quartz, mullite, hématite).
- Dans toutes les formulations étudiées, les produits identifiés avec certitude sont l'ettringite, les C-S-H et la calcite. Les formulations à base de laitier pourraient contenir de l'hydrotalcite, mais la présence de cette phase reste sujette à caution (raies de faible intensité voisines du monocarboaluminate).
- L'assemblage minéralogique obtenu à partir des liants T1, T3 (dans l'hypothèse où la présence d'hydrotalcite est confirmée) et Q4 est analogue à celui des pâtes de liant correspondantes conservées 1 an en sac étanche. En revanche, la portlandite a été consommée en totalité pour le liant B alors qu'elle est encore présente pour la pâte âgée d'un an.

D'un point de vue pratique, le protocole expérimental pourrait être amélioré. Les résultats obtenus montrent une étanchéité imparfaite au CO_2 et la présence de produits d'abrasion des billes introduites pour réaliser le broyage (corrindon, dérivé téflonique).

3.2. Chimie de la solution en équilibre avec le solide

3.2.1. Comparaison des pH obtenus avec les pH des solutions interstitielles extraites de pâtes âgées d'un an

- Dans les systèmes B, T1, T2, T3, Q3, Q4 et Q5, le pH des suspensions est égal ou très proche du pH de spécification (Tableau III - 19).

	pH des suspensions	pH des solutions interstitielles des pâtes âgées d'1 an
CEM I	12,4	13,1
B	11,1	12,4
T1	11,0	11,7
T2	11,2	12,2
T3	11,0	11,8
Q0	12,3	12,4
Q1	12,1	-
Q2	11,7	-
Q3	11,1	-
Q4	10,8	12,0
Q5	10,8	-

Tableau III - 19 : pH de la suspension cimentaire et de la solution interstitielle à un an pour les différentes formulations étudiées

- Les pH mesurés sur les suspensions cimentaires sont inférieurs à ceux obtenus sur pâte après 1 an d'hydratation. Ce résultat peut être expliqué par une hydratation plus avancée des liants ainsi que le montre la Figure III - 15 et/ou par une possible diminution du rapport C/S des C-S-H, et donc de leur pH d'équilibre.

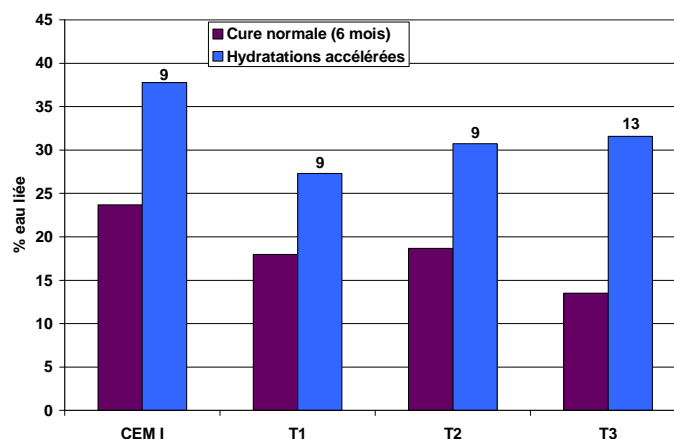


Figure III - 15 : Pourcentage d'eau liée de quelques pâtes de ciment ayant subi une cure normale ou une hydratation accélérée. Les chiffres 9 et 13 correspondent aux rapports V/M (volume d'eau / masse de liant) utilisés dans les suspensions cimentaires. Nous considérons qu'entre 80 et 630°C, la perte de masse obtenue par analyse thermogravimétrique correspond à une déshydratation des hydrates (pour $T < 80\text{ °C}$ \Rightarrow eau libre, pour $T > 630\text{ °C}$ \Rightarrow décarbonatation).

3.2.2. Etude des liants binaires CEM V / fumée de silice (Q0, Q1, Q2, Q3, Q4, Q5)

Nous observons que le pH des suspensions cimentaires diminue lorsque (Figure III - 16) :

- la teneur en fumée de silice dans le liant augmente (i),
- la teneur en silice dans le liant augmente (ii),
- la teneur initiale en alcalins dans le liant diminue (iii).

De plus, nous remarquons une diminution de la fraction d'ions potassium en solution lorsque la teneur en fumée de silice dans le liant augmente (Figure III - 17).

Nous notons qu'il existe cependant un palier : à partir de 40 % de fumée de silice dans le liant, la fraction de K^+ relâchée en solution ne varie plus.

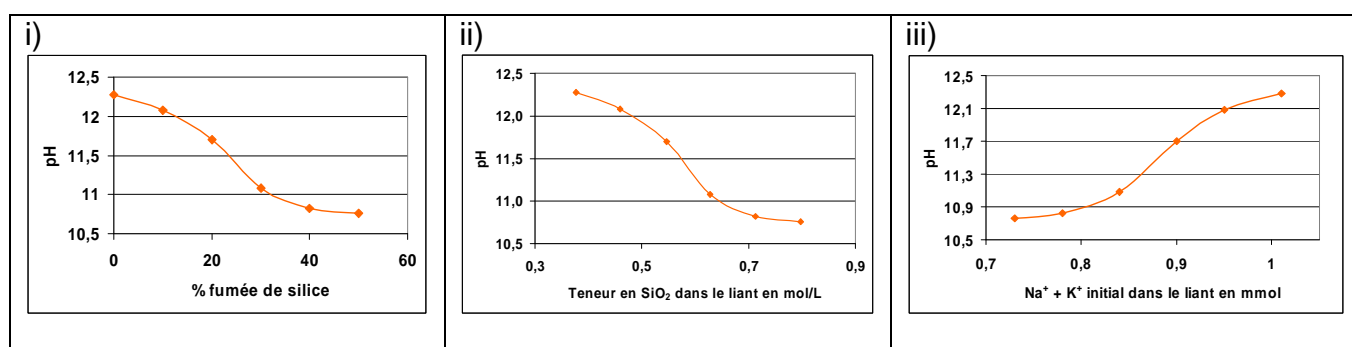


Figure III - 16 : Variation du pH des suspensions cimentaires après un an d'agitation en fonction du pourcentage de fumée de silice, de la teneur en silice et de la teneur en alcalins dans les différents liants.

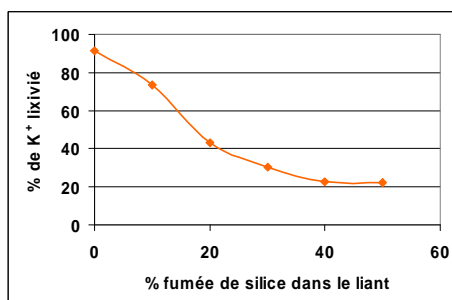


Figure III - 17 : Relation entre la teneur en fumée de silice dans le liant et la quantité de K⁺ solubilisé

3.3. Les systèmes en fin d'expérience sont-ils éloignés de l'équilibre thermodynamique ?

Après un an d'agitation, les suspensions cimentaires sont arrêtées, et les analyses des différentes solutions effectuées (Tableau III - 20).

	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[HSiO ₃ ⁻]	[Al(OH) ₄ ⁻]	[Mg ²⁺]	pH
CEM I	7,9	4,9	11,8	< LD	< LD	6,7E-3	4,1E-4	12,4
B	4,3	1,5	4,8	6,3	0,3	2,2E-3	1,2E-3	11,1
T1	3,3	1,5	4,9	6,0	1,1	1,9E-3	2,1E-3	11,0
T2	3,7	1,3	4,5	4,8	0,3	7,8E-3	8,2E-4	11,2
T3	6,4	1,2	4,6	7,7	0,3	1,9E-3	1,2E-3	11,0
Q0	0,4	15,4	12,6	1,3	< LD	1,3	4,1E-4	12,3
Q1	0,6	11,5	10,1	2,9	0,01	-	-	12,1
Q2	1,0	6,2	6,7	5,5	0,3	0,1	1,2E-3	11,7
Q3	5,4	4,0	5,9	9,5	0,3	2,2E-3	1,2E-3	11,1
Q4	5,4	2,7	5,0	11,2	0,9	1,1E-3	1,2E-3	10,8
Q5	6,6	2,4	4,6	9,1	1,1	1,5E-3	1,6E-3	10,8

Tableau III - 20 : Récapitulatif des pH et teneurs (en mmol/L) en ions dans la phase liquide des suspensions cimentaires. Les teneurs en fer sont toutes inférieures à la limite de détection de l'appareil. (erreur de ± 10% pour les teneurs en calcium, potassium, sodium, aluminium, magnésium, de ± 5% pour les sulfates et 0,1 unité pour le pH)

Nous avons effectué dans un premier temps une comparaison entre les pH des suspensions cimentaires et les pH calculés avec le logiciel Chess à partir des concentrations mesurées en Ca²⁺, K⁺, Na⁺, SO₄²⁻, HSiO₃⁻, Al(OH)₄⁻ et Mg²⁺ (calcul de la concentration en ions OH⁻ assurant l'électroneutralité du système) (Tableau III - 21).

	CEM I	B	T1	T2	T3	Q0	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
pH mesurés sur les suspensions	12,4	11,1	11,0	11,2	11,0	12,3	12,1	11,7	11,1	10,8	10,8
pH calculés par Chess	12,4	11,2	10,1	11,4	11,3	12,3	12,2	11,5	11,0	2,6	10,4

Tableau III - 21 : Comparaison entre les pH mesurés sur les suspensions cimentaires et les pH calculés par le logiciel Chess d'après les concentrations des différents éléments présents

- L'adéquation entre les pH mesurés et calculés est bonne pour les liants CEM I, B, T2, Q0, Q1, Q2 et Q3 (différence de pH inférieure à 0,2 unité). L'écart est plus important pour le liant T3 (0,3 unité pH).

- L'origine de la forte divergence entre pH expérimental et pH calculé en ce qui concerne T1 reste à préciser. Remarquons cependant que, selon les calculs effectués, la balance électrique reste proche de zéro pour une large gamme de pH (8 à 11) (Figure III - 18), ce qui signifie que le pH calculé est très sensible à une faible variation de la concentration des cations en solution.

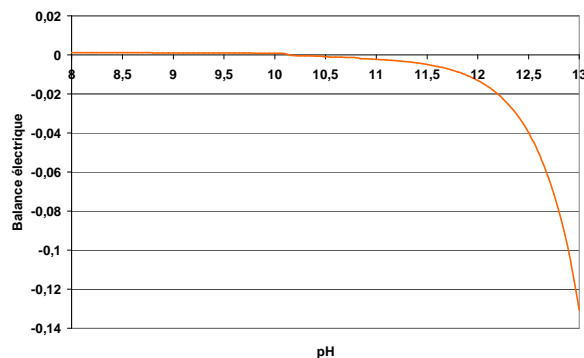


Figure III - 18 : Influence du pH sur la balance électrique de la solution en équilibre avec le liant T1

- Il y a un problème de cohérence pour les données relatives à Q4 qui devraient être validées par répétition de l'expérience.
- L'écart concernant les valeurs de pH pour Q5 n'est pas expliqué.

Nous avons ensuite comparé l'état final atteint au système thermodynamiquement stable. L'état final est décrit par les assemblages de phases identifiées par diffraction des rayons X et par l'analyse des solutions à l'équilibre. L'état thermodynamiquement stable est calculé à partir d'un code de spéciation chimique (PHREEQ, pH Redox EQUilibrium EQUation [PAR 90]). Les données d'entrée sont les concentrations initiales totales en calcium, potassium, sodium, aluminium, sulfate, silice et magnésium dans le système. Les données de sortie sont :

- un assemblage minéralogique,
- une composition de solution en équilibre avec cet assemblage.

Phreeq est un logiciel similaire à Chess et résout les mêmes systèmes d'équations. Une base de données extensible est disponible avec ce programme. Elle a cependant été complétée en introduisant des équilibres relatifs aux phases cimentaires. Nous avons utilisé une base reprenant les données de Damidot et Glasser [DAM 97] et nous avons complété la description des C-S-H en introduisant 9 stoechiométries (C-S-H de rapport 0,5 / 0,8 / 1 / 1,1 / 1,2 / 1,3 / 1,4 / 1,5 / 1,65) [PEY]. Les constantes utilisées et les équilibres auxquels ils correspondent sont disponibles en annexe 1.

Le Tableau III - 22 répertorie pour chaque suspension cimentaire les concentrations en mmol/L utilisées comme données d'entrée pour les calculs. Ces concentrations ont été calculées à partir des compositions chimiques de chacun des constituants entrant dans la composition des liants.

La carbonatation du système, observée expérimentalement, est obtenue dans les calculs par une mise en contact du système liquide avec un volume fixé (3 L) de gaz contenant du CO₂ ($P_{CO_2} = 3,3 \cdot 10^{-4}$ atm).

	[K ⁺]	[Na ⁺]	[Ca ²⁺]	[Al ³⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[SiO ₂]	[Mg ²⁺]
CEM I	4	3	922	41	21	292	15
B	4	4	558	28	14	661	12
T1	9	7	372	150	11	695	20
T2	5	4	526	69	11	644	52
T3	5	5	463	91	9	676	74

Tableau III - 22 : Concentrations en mmol/L des différents éléments composant les liants étudiés dans les suspensions cimentaires

Le Tableau III - 23 permet de comparer la composition des systèmes thermodynamiquement stables obtenus par le calcul avec les résultats expérimentaux.

		Phases qui précipitent	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[HSiO ₃ ⁻]	[Al(OH) ₄ ⁻]	pH
CEM I	Calcul	C-S-H 1,65, C ₃ AH ₆ , ettringite, HC, hydrotalcite, portlandite	19,6	4,0	3,0	0,008	0,0006	0,009	12,5
	Expérimental	Portlandite, C-S-H, ettringite, calcite, MCA	7,9	4,9	11,8	< LD	< LD	0,007	12,4
B	Calcul	Calcite, C-S-H 0,5, C-S-H 1, ettringite, AH ₃ , hydrotalcite	1,3	4,0	4,0	3,8	0,2	0,08	11,4
	Expérimental	C-S-H, ettringite, calcite	4,3	1,5	4,8	6,3	0,3	0,002	11,1
T1	Calcul	Calcite, C-S-H 0,5, C-S-H 1, ettringite, AH ₃ , hydrotalcite	1,0	8,9	6,9	6,9	0,3	0,1	11,5
	Expérimental	C-S-H, ettringite, calcite	3,3	1,5	4,9	6,0	1,1	0,002	11,0
T2	Calcul	Calcite, C-S-H 0,5, C-S-H 1, ettringite, AH ₃ , hydrotalcite	1,2	5,0	4,0	4,2	0,3	0,08	11,4
	Expérimental	C-S-H, ettringite, calcite, hydrotalcite	3,7	1,3	4,5	4,8	0,3	0,008	11,2
T3	Calcul	Calcite, C-S-H 0,5, C-S-H 1, ettringite, AH ₃ , hydrotalcite	1,2	5,0	5,0	4,6	0,3	0,08	11,4
	Expérimental	C-S-H, ettringite, calcite, hydrotalcite	6,4	1,2	4,6	7,7	0,3	0,002	11,0

HC : hémicarboaluminate, MCA : monocarboaluminate, AH₃ : gibbsite.

Tableau III - 23 : Comparaison de l'état des systèmes obtenu par l'expérience à celui calculé à l'équilibre thermodynamique (concentrations en mmol/L)

- L'adéquation entre les assemblages minéralogiques calculés et expérimentaux est relativement bonne :
 - * les calculs reproduisent, pour tous les systèmes étudiés, la précipitation des hydrates majoritaires (ettringite, C-S-H, portlandite dans le cas du CEM I) et de la calcite.
 - * dans les liants comportant du laitier (T2, T3), l'hydrotalcite, dont la formation est prédite par le calcul, est effectivement suspectée.

Quelques différences doivent cependant être signalées :

- * dans le cas du CEM I, le calcul prévoit la formation d'hémicarboaluminate alors que c'est le monocarboaluminate qui est détecté.
 - * dans les calculs, le magnésium est systématiquement précipité sous forme d'hydrotalcite ; ce résultat est cependant à considérer avec prudence dans la mesure où la base de données concernant le magnésium est limitée (pas de prise en compte de la possibilité d'insérer du magnésium dans les C-S-H).
 - * la gibbsite prédite par le calcul pour les liants bas pH n'est pas détectée expérimentalement. Ceci peut provenir de la possible incorporation expérimentale de l'aluminium dans les C-S-H (au lieu de former de la gibbsite) or la base de données utilisée ne prend pas en compte cette phase.
- Les C-S-H obtenus par modélisation sont logiquement :
 - * de faible rapport C/S (0,5 et 1 et système proche de la saturation pour le C-S-H 0,8) pour les liants avec ajouts.
 - * de rapport C/S plus élevé (1,65) pour le CEM I.
 - Les pH d'équilibre calculés sont proches de ceux mesurés (écart inférieur à 0,3 unité pour les liants CEM I, B et T2, et inférieur à 0,5 unité pour les liants T1 et T3). La moins bonne adéquation pour T1 pourrait résulter d'une limite de la modélisation : la non prise en compte du fer, pourtant présent en quantité non négligeable dans le système (constituant des cendres volantes).
 - Les simulations indiquent, pour les liants bas pH, une concentration de sulfates en solution très supérieure (facteur 1000) à celle obtenue dans le cas du CEM I. Ce résultat est confirmé par l'expérience. De même, il y a un bon accord sur les concentrations en silice, mais pas sur celles de l'aluminium.
 - Les concentrations en potassium mesurées expérimentalement sont systématiquement inférieures à celles prédites par le calcul, ce qui peut s'expliquer par un mécanisme de sorption non pris en compte dans le calcul.

En conclusion, les systèmes caractérisés au bout d'un an, ne sont pas strictement à l'équilibre thermodynamique puisque des phases anhydres résiduelles sont toujours détectées en faible quantité. Cependant, l'assemblage des phases hydratées formées et la composition de la solution avec lesquels ils sont en équilibre sont représentatifs de l'état ultime qui pourrait être atteint par les pâtes de ciment bas pH.

4. Etude de la sorption des alcalins par les pâtes de liants bas pH

Ce paragraphe tente de répondre à plusieurs questions :

- quelle quantité d'alcalins est relarguée lorsque l'on met une pâte de ciment ou de liant bas pH broyée en contact avec de l'eau ? Est-elle plus importante pour les liants bas pH que pour les ciments commerciaux ?
- la sorption des alcalins est-elle réversible ?

4.1. Relâchement des alcalins par des pâtes de liants bas pH et de ciments commerciaux

Des extractions de solutions interstitielles ont été effectuées sur des pâtes de ciment âgées d'un an. Leurs teneurs en alcalins ont été déterminées par ICP (Tableau III - 24).

Malgré des teneurs initiales en alcalins comparables ou supérieures à celles des témoins de CEM I et CEM V, les liants bas pH relâchent de 3 à 30 fois moins de sodium et de potassium lorsqu'ils sont lixivés par de l'eau pure (rapport volume d'eau / masse de liant = 9 mL/g) (Figure III - 19).

	Na ⁺ total en mmol pour 100 g de liant	% de Na ⁺ en solution	K ⁺ total en mmol pour 100 g de liant	% de K ⁺ en solution
CEM I	4,6	10,7%	4,9	8,4%
CEM V	7,4	3,6%	24,4	3,6%
B	5,2	0,5%	5,4	0,4%
T1	9,4	0,5%	11,7	0,2%
T2	5,1	0,6%	5,4	0,2%
T3	6,2	0,6%	6,4	0,2%
Q	6,7	0,9%	16,6	0,5%

Tableau III - 24 : Influence de la composition du liant sur le pourcentage d'alcalins qui passent dans la solution interstitielle par rapport à la teneur totale en alcalins de ces derniers

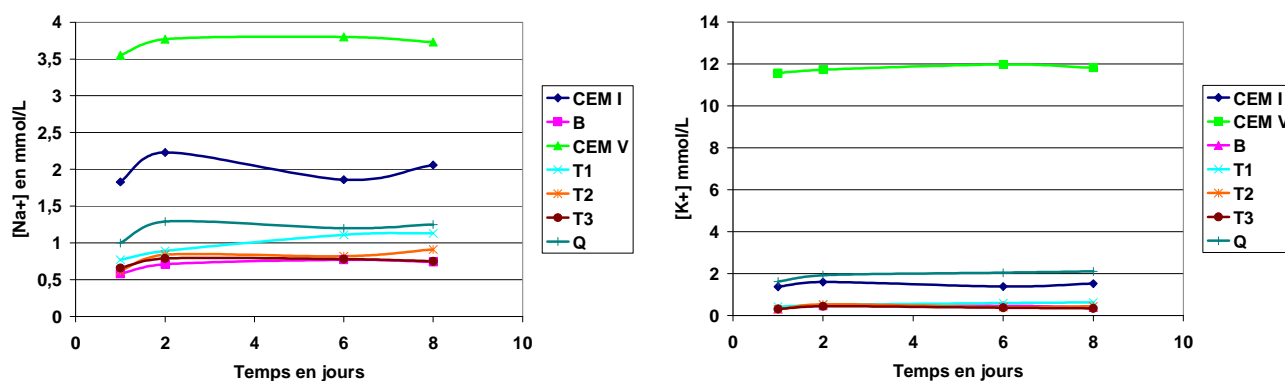


Figure III - 19 : Concentrations en alcalins dans la solution lixivante en fonction du temps de contact entre la poudre et l'eau

La capacité des liants bas pH à fixer les alcalins est un atout important qui pourrait permettre un étalement du panache alcalin dans le milieu géologique, ce qui réduirait son potentiel agressif.

Afin de quantifier ce phénomène, des calculs de concentration des alcalins dans la solution lixiviante (après 8 jours d'agitation) ont été réalisés (Tableau III - 25).

	% de Na ⁺ relâché	% de K ⁺ relâché
CEM I	61	42
CEM V	74	71
B	19	10
T1	16	7
T2	21	10
T3	17	7
Q	25	18

Tableau III - 25 : Pourcentage d'alcalins relâchés en solution (par rapport aux teneurs initiales des liants) par les différents liants étudiés après 8 jours de lixiviation des poudres dans l'eau pure

Une grande partie des alcalins (42 à 74 %) présents dans les témoins de CEM I et CEM V passe en solution lors de leur mise en suspension. Cette fraction est fortement réduite pour les liants bas pH. Le potassium semble mieux retenu par le solide que le sodium. Il existe un désaccord sur la sélectivité de la sorption des ions Na⁺ et K⁺ par les pâtes de ciment hydratées. Pour Hong et Glasser [HON 02], Larbi *et al.* [LAR 90], le sodium serait mieux retenu par la pâte de ciment que le potassium. Pour Bonen et Diamond [BON 92], ce serait au contraire le potassium. Nos résultats s'accordent avec cette dernière conclusion.

4.2. Relation entre la valeur du pH de la solution porale et sa concentration en calcium

Nous notons que les valeurs de pH des liants bas pH sont étroitement liées aux concentrations en calcium dans la solution (excepté pour CEM V) (Figure III - 20).

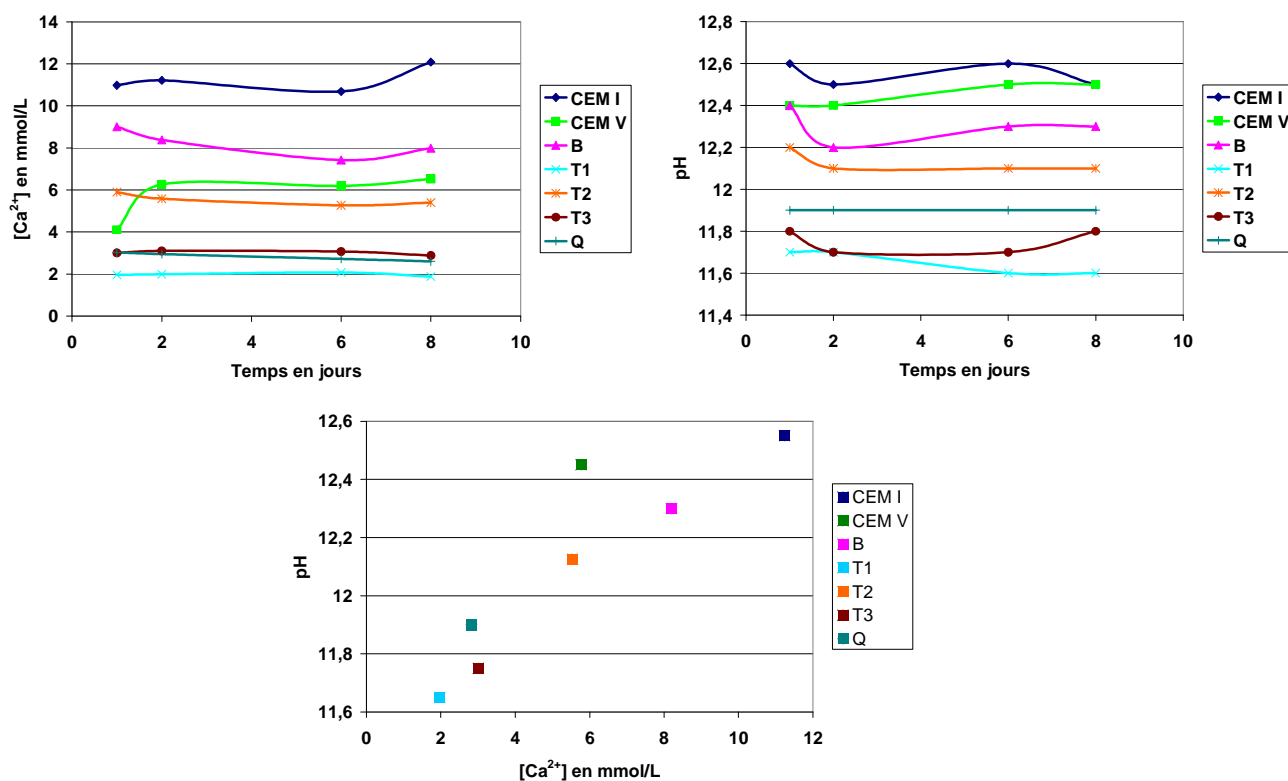


Figure III - 20 : Concentrations en calcium et pH de la solution lixiviante en fonction du temps de contact entre la poudre et l'eau, puis pH de la solution lixiviante en fonction de sa concentration en calcium (les valeurs retenues sont les moyennes sur les 8 jours d'agitation)

En effet les alcalins sont en trop faible quantité pour avoir un impact significatif sur le pH (Tableau III - 26).

Référence du liant	pH calculé à partir de l'équation d'électroneutralité simplifiée $[OH^-] = 2[Ca^{2+}]$	pH calculé à partir de l'équation d'électroneutralité $[OH^-] = 2[Ca^{2+}] + [Na^+] + [K^+]$	pH mesuré après 8 jours d'agitation
B	12,20	12,23	12,3
T1	11,58	11,74	11,6
T2	12,03	12,08	12,1
T3	11,76	11,83	11,8

Tableau III - 26 : Exemples de variations de pH obtenues lorsque les alcalins sont pris ou non en compte dans le calcul $pH = 14 + \log [OH^-]$ (les calculs sont basés sur les valeurs des concentrations obtenues après 8 jours d'agitation)

De même que dans le paragraphe 2.2., la très bonne corrélation entre les pH mesurés et calculés nous permet de conclure qu'aucune espèce majeure n'a été oubliée et que les mesures de pH sont correctes.

4.3. Etude du mode de sorption des alcalins dans les pâtes de liants bas pH

Dans le but de comprendre si la sorption des alcalins par les pâtes est réversible ou non, nous avons effectué des renouvellements partiels des solutions dans les suspensions cimentaires par de l'eau ultrapure. L'objectif est de déterminer si, après renouvellement d'une moitié de la solution, la concentration des alcalins est divisée par deux (sorption irréversible) ou si le matériau cimentaire relâche des alcalins pour rétablir l'équilibre et revenir aux valeurs initiales (Tableau III - 27).

		Concentrations avant renouvellement (8 jours)	Concentrations théoriques (concentrations d'avant renouvellement divisées par 2)	Concentrations après renouvellement		Concentrations théoriques (concentrations d'avant renouvellement divisées par 2)	Concentrations après un 2 ^{ème} renouvellement (2 jours)
				7 jours	45 jours		
CEM I	[Na ⁺]	2,1	1,0	1,1	1,4 (±0,3)	0,7	0,8 (±0.4)
CEM V		3,7	1,9	2,2	3,2 (±2,2)	1,6	1,6 (±1.2)
B		0,7	0,4	0,6	0,9 (±0,9)	0,5	0,5 (±0.3)
T1		1,1	0,6	0,8	1,1	0,6	0,8 (±0.3)
T2		0,9	0,5	0,7	1,1 (±0,4)	0,6	0,7 (±0.6)
T3		0,8	0,4	0,6	0,9 (±0,3)	0,4	0,6 (±0.4)
Q		1,3	0,6	0,8	1,2 (±0,5)	0,6	0,8 (±0.6)
CEM I		1,5	0,8	1,1	1,4 (±0,5)	0,7	0,8 (±0.5)
CEM V	[K ⁺]	11,8	5,9	7,6	10,0 (±1,7)	5,0	4,2 (±0.7)
B		0,4	0,2	0,5	0,5 (±0,3)	0,3	0,3 (±0.04)
T1		0,6	0,3	0,7	0,9	0,4	0,6 (±0.09)
T2		0,4	0,2	0,8	0,8 (±0,07)	0,4	0,6 (±0.1)
T3		0,3	0,2	0,4	0,5 (±0,2)	0,3	0,4 (±0.3)
Q		2,1	1,1	1,8	2,3 (±0,4)	1,2	1,5 (±0.2)

Entre parenthèses, figure l'incertitude des différentes concentrations mesurées, avec un niveau de confiance de 95 %.

Tableau III - 27 : Récapitulatif des concentrations (mmol/L) en alcalins avant et après renouvellement des solutions dans les suspensions cimentaires (V/M = 9 mL/g)

Les concentrations en Na⁺ et K⁺ dans la solution renouvelée augmentent au cours du temps et tendent vers leur valeur initiale avant renouvellement. Ce résultat montre que la sorption des alcalins par les différents liants étudiés est un phénomène réversible dans les conditions de l'expérience. Par ailleurs, la cinétique de désorption pour rétablir la concentration d'équilibre semble plus rapide pour le potassium que pour le sodium (Figure III - 21).

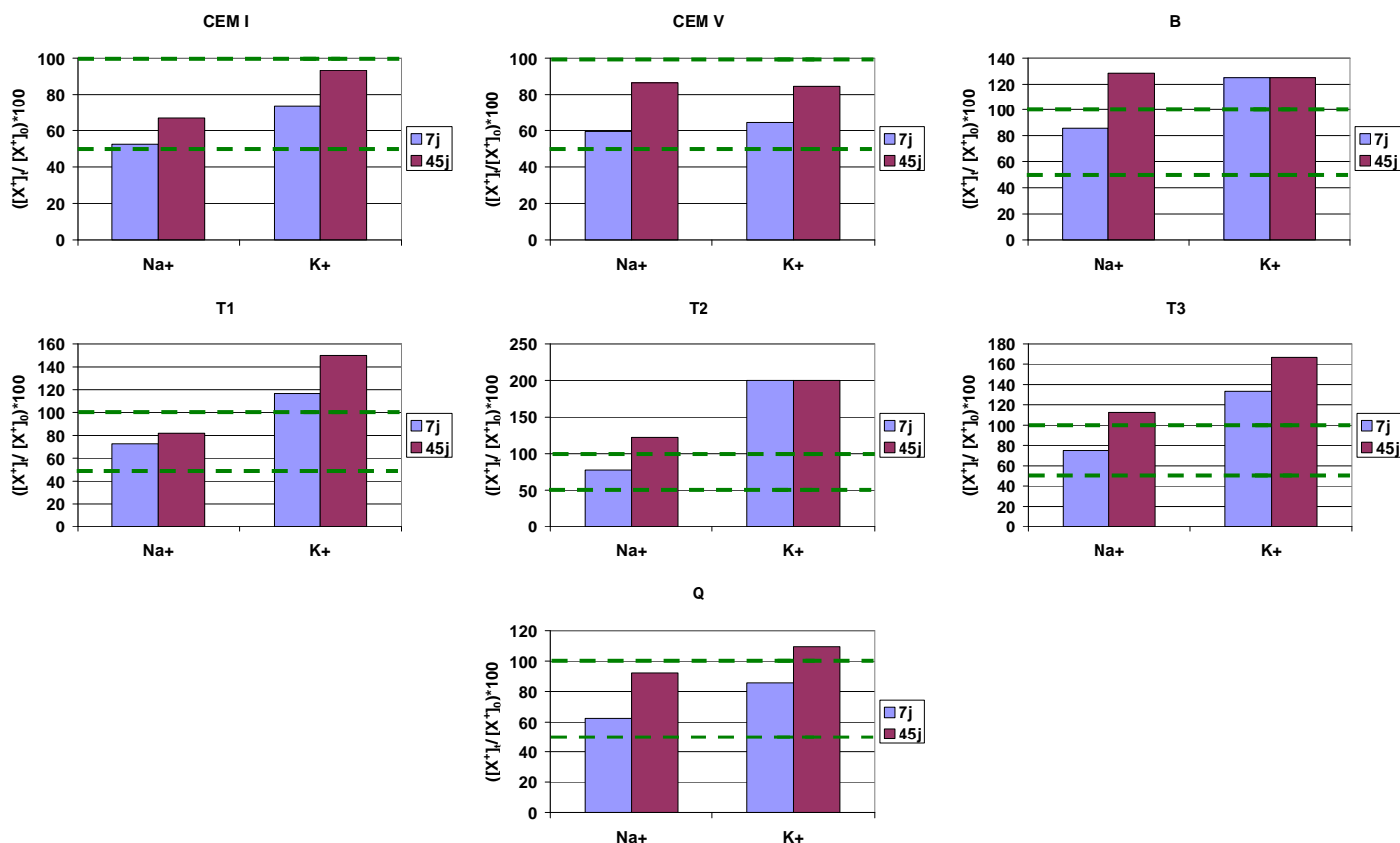


Figure III - 21 : Pourcentage d'alcalins relâchés pour chaque type de liant après 7 et 45 jours d'agitation

Remarque 1: Certaines des concentrations mesurées 45 jours après le renouvellement sont légèrement supérieures aux concentrations initiales (cf T2). Ce résultat peut avoir plusieurs origines :

- × l'incertitude de mesure,
- × la poursuite de l'hydratation du liant,
- × la dissolution de phases incorporant des alcalins,
- × une mesure des concentrations initiales après 24 h alors que l'équilibre n'est peut être pas atteint.

Remarque 2: Nous observons néanmoins une diminution des concentrations en alcalins d'un facteur 4 environ par augmentation du rapport V/M de 0,5 mL/g (pâte de liant) à 9 mL/g (suspensions).

5. Conclusion

① L'étude sur pâtes de l'hydratation des liants bas pH a permis de révéler des différences par rapport à l'évolution chimique de ciments commerciaux tels que le CEM I ou le CEM V.

- La chaleur d'hydratation des liants bas pH est inférieure à celle d'un CEM I. De plus, les ajouts augmentent le temps de prise.
- Quel que soit l'âge de l'échantillon (1 – 3 mois), l'ajout de cendres volantes et de laitier induit une augmentation de la porosité totale par comparaison avec le témoin de CEM I, mais une diminution du diamètre moyen des pores.
- Le pH des solutions porales des liants bas pH diminue avec le temps (2 – 12 mois), les valeurs mesurées étant comprises entre 11,7 et 12,2 après 1 an d'hydratation. Entre 1 et 2 ans, l'évolution est en revanche peu significative. Les pH mesurés sont certes supérieurs à 11, mais restent inférieurs d'au moins une unité au pH de ciments commerciaux de référence de type CEM I ou CEM V (13,1 – 13,3). Cette chute de pH est concomitante *i*) d'une forte réduction (d'un facteur 20 à 200 par rapport aux témoins) de la concentration en alcalins dans la solution porale ($4 \leq [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] \leq 7 \text{ mmol/L}$), *ii*) de la disparition (pour les liants T1, T3, Q) ou de la diminution (pour les liants T2, B) de la teneur en portlandite dans les matériaux, *iii*) et de l'enrichissement en silice des silicates de calcium hydratés. Cette faible teneur en sodium et en potassium dans les solutions porales des liants bas pH pourrait permettre un étalement du panache alcalin relâché dans le milieu géologique du stockage, ce qui réduirait son potentiel agressif.

Il apparaît que la chimie de la solution porale des liants bas pH est contrôlée par l'équilibre de dissolution des C-S-H. A partir de ce résultat, une méthode a été mise au point pour la mesure du pH de la solution interstitielle des liants bas pH : la pâte de liant broyée est mise en suspension avec de l'eau ultrapure dans un rapport volume d'eau sur masse de solide égal à 9 mL/g. Après une agitation de 24 h, le pH est mesuré sous atmosphère inerte. Ce protocole présente l'avantage d'une grande simplicité de mise en œuvre par rapport à l'extraction de solution interstitielle.

② Afin de connaître l'évolution chimique des liants bas pH à long terme, des essais permettant d'accélérer les réactions d'hydratation ont été effectués. Ces essais font apparaître les points marquants suivants.

- La portlandite disparaît dans tous les liants bas pH testés après 1 an d'agitation.

- Les hydrates majoritaires sont l'ettringite et les C-S-H.
- Les pH mesurés sur les suspensions cimentaires sont inférieurs à ceux obtenus sur pâtes après un an d'hydratation et pour la plupart sont très proches du pH visé (11).
- Les systèmes caractérisés au bout d'un an ne sont pas strictement à l'équilibre thermodynamique puisque des phases anhydres résiduelles sont toujours détectées. Cependant, les calculs effectués par le logiciel PHREEQ montrent que les hydrates formés et la composition de la solution avec lesquels ils sont en équilibre sont proches de l'état ultime qui pourrait être atteint par les pâtes de liants bas pH. Nous remarquons par ailleurs que, malgré la grande diversité de compositions des liants bas pH (composants (CEM I, CEM V, fumée de silice, cendres volantes, laitier) et teneurs très variables selon les formules), l'assemblage minéralogique, les concentrations en calcium, sodium, potassium, sulfate, silice et aluminium de la solution ainsi que les pH obtenus par la modélisation sont très semblables.

③ La dernière partie de ce travail a été consacrée au mode de sorption des alcalins par les pâtes de ciment. Il apparaît que cette sorption est un phénomène réversible dans les conditions de l'expérience. Cependant, lorsque les pâtes sont immergées, elles relâchent de 2 à 5 fois moins de sodium et de 2 à 10 fois moins de potassium que les ciments commerciaux CEM I et CEM V.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont prometteurs en regard du cahier des charges défini par l'Andra. Les liants bas pH ont une chaleur d'hydratation nettement inférieure à celle du CEM I (de 260 J/g de liant). De plus, le pH des solutions interstitielles des liants étudiés atteint des valeurs (11,7 – 12,2 après un an d'hydratation) inférieures d'au moins une unité par rapport au pH d'un ciment commercial. Or, les hydratations accélérées montrent que ces pH peuvent, en théorie, encore évoluer et se rapprocher de la valeur attendue de 11. Par ailleurs, les extractions de solutions interstitielles réalisées sur béton ont montré que des pH proches de 11 peuvent effectivement être obtenus. Les différences entre pâtes et bétons restent à expliquer. L'une des hypothèses envisagées serait une meilleure réaction de la fumée de silice qui serait mieux dispersée au sein des bétons suite au cisaillement généré par les granulats lors du malaxage.

Bibliographie

- [AFP 97] AFPC-AFREM, Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Toulouse, 1997, p. 121-124
- [BAR 02] Barbarulo R., Comportement des matériaux cimentaires : Action des sulfates et de la température, Thèse, Ecole Normale Supérieure Cachan et Faculté des études supérieures de l'Université Laval, Québec, 2002
- [BON 92] Bonen D., Diamond S., Occurrence of large silica fume – Derived particles in hydrated cement paste, *Cement and Concrete Research*, vol. 22, 1992, p. 1059-1066
- [CAU 06] Cau-dit-Coumes C., Courtois S., Nectoux D., Leclercq S., Bourbon X., Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, p. 2152-2163
- [CHE 02] Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologie, Chess Tutorial and Cookbook – Updated for version 3.0, Fontainebleau, France, 2002
- [CON 96] Cong X., Kirkpatrick R.J., ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, vol. 3, 1996, p. 144-156
- [COU 00] Courault A-C., Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes : étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans les milieux complexes, Thèse de l'Université de Bourgogne, Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, 2000
- [DAM 97] Damidot D., Glasser F., Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment, EEC Report EUR 17642 EN, 1997
- [FUJ 81] Fuji K., Kondo W., Heterogeneous equilibria of calcium silicate hydrate in water at 30°C, *Journal of Chemical Society Dalton Trans.*, vol. 2., 1981, p. 645-651
- [GAL 01] Gallé C., Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 2001, p. 1467-1477
- [GAR 98] Garrault-Gauffinet S., Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de

- calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique, Thèse, Université de Bourgogne, 1998
- [GRE 65] Greenberg S.A., Chang T.N., Investigation of colloidal hydrated calcium silicates: II. Solubility relationships in the calcium – oxide – silica – water system at 258°C, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 69, 1965, p. 182-188
- [HON 02] Hong S-Y., Glasser F.P., Alkali sorption by C-S-H gels. Part II. Role of alumina, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, p. 1101-1111
- [HUA 85] Huang C.Y., Feldman R.F., Hydration reactions in Portland cement – silica fume blends, *Cement and Concrete Research*, vol. 15, 1985, p. 585-592
- [KAN 59] Kantro D.L., Brunauer S., Weise C.H., The ball-mill hydration of tricalcium silicate at room temperature, *Journal Colloid Science*, vol. 14, 1959, p. 363
- [LAR 90] Larbi J.A., Fraay A.L.A., Bijen M.J.M., The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems, *Cement and Concrete Research*, vol. 20, 1990, p. 506-516
- [LEC 93] Lecoq X., Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction, Thèse de l'Université de Bourgogne, 1993
- [NON 98] Nonat A., Lecoq X., The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled condition, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement Based Materials*, 1998, p. 197-207
- [NON 04] Nonat A., The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, p. 1521-1528
- [PAR 90] Parkurst D.L., Thorstenson D.C., Plummer L.N., PHREEQE, a computer program for geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 1980 revised and reprinted 1990
- [PEY] Peycelon H., communication personnelle
- [RIC 93] Richardson I.G., Brough A.R., Brydson R., Groves G.W., Dobson C.M, Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate, C-S-H, gels as determined as ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS, *Journal American of Ceramic Society*, vol. 76, 1993, p. 2285-2288

- [TAY 85] Taylor H.F.W., Mohan K., Moir G.K., Analytical study of pure and extended Portland cement pastes. II. Fly ash- and slag-cement pastes, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 68, 1985, p. 685-690
- [TAY 86] Taylor F.F.W., Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 69, 1986, p. 464-467
- [VIA 00] Viallis-Terrisse H., Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de l'Université de Bourgogne, 2000
- [ZEL 00] Zelic J., Rusic D, Veza D., Krstulovic R., The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration, *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, p. 1655-1662

CHAPITRE IV

DURABILITE DES MATERIAUX BAS PH – ETUDE EXPERIMENTALE ET PREMIERE APPROCHE DE MODELISATION

Chapitre IV

Durabilité des matériaux bas pH – Etude expérimentale et première approche de modélisation

Sommaire

1. Introduction	117
2. Lixiviation : résultats expérimentaux	118
2.1. Matériels et méthodes	118
2.2. Caractérisation du solide dégradé	120
2.2.1. Etude des échantillons après quatre mois de lixiviation	121
2.2.2. Etude des échantillons après neuf mois de lixiviation	125
2.2.3. Comparaison des résultats obtenus sur les solides lixiviés pendant 4 et 9 mois	130
2.3. Caractérisation de la solution lixivante	131
2.3.1. Influence de la composition du liant	131
2.3.2. Influence de l'âge de l'échantillon	133
3. Récapitulatif	134
4. Lixiviation des bétons	135
5. Lixiviation : modélisation chimique	137
5.1. Données de base	138
5.2. Paramètres de modélisation	139
5.3. Résultats de la simulation	141
5.3.1. Pâte B	141
5.3.1.1. Durée de lixiviation : 4 mois	141
5.3.1.2. Durée de lixiviation : 9 mois	144
5.3.2. Pâte T1	146
5.3.2.1. Durée de lixiviation : 4 mois	146
5.3.2.2. Durée de lixiviation : 9 mois	148
6. Récapitulatif	148

Cette partie est consacrée à l'étude de la lixiviation de matériaux cimentaires dans une eau déionisée à pH 7 pour les pâtes et à pH 8,25 pour les bétons T1 et CEM V. Les pâtes bas pH présentent des flux de calcium lixiviés au moins 4 fois inférieurs à ceux obtenus sur des pâtes de ciment Portland. Cette faible décalcification s'accompagne de cinétiques des fronts de dégradation plus lentes que celles mesurées pour des CEM I.

Contrairement à un ciment Portland classique, les ions silicate HSiO_3^- et sulfate SO_4^{2-} jouent un rôle important dans la balance électrique des espèces lixiviées.

Compte tenu de la difficulté à déterminer le front de dégradation dans les pâtes de liant bas pH (qui ne contiennent pas ou peu de portlandite), différentes techniques ont été étudiées :

1. test à la phénolphtaléine,
2. clichés de microscopie électronique à balayage obtenus à partir des électrons rétrodiffusés,
3. cartographies élémentaires (Si et Ca) réalisées sur des images MEB par analyse EDS,
4. profils C/S déterminés par microanalyse X et
5. évolution minéralogique de la surface dégradée au cœur sain déterminée par DRX.

Les résultats obtenus sont ensuite modélisés à l'aide du code HYTEC associant chimie et transport. A condition d'ajuster la valeur du coefficient de diffusion et son évolution avec la porosité, il est possible de reproduire les flux lixiviés ainsi que l'épaisseur dégradée après 4 mois de lixiviation. Des divergences sont en revanche observées à l'échéance de 9 mois.

1. Introduction

La lixiviation constitue une des principales agressions extérieures pour les ouvrages en béton dans le stockage en profondeur. Pour déterminer le comportement à long terme des bétons, certains matériaux cimentaires développés et sélectionnés dans les chapitres 2 et 3 sont mis en contact avec de l'eau pure. La conséquence immédiate de la lixiviation est la décalcification du liant hydraulique, le calcium étant l'un des constituants élémentaires majoritaires de la pâte hydratée. Les conséquences de ce phénomène sont d'ordre microstructural avec une augmentation de la porosité accompagnée d'une diminution des résistances mécaniques au cours du temps [ADE 92a]. Le schéma général de la dégradation chimique des bétons par l'eau pure est présenté en Figure IV - 1.

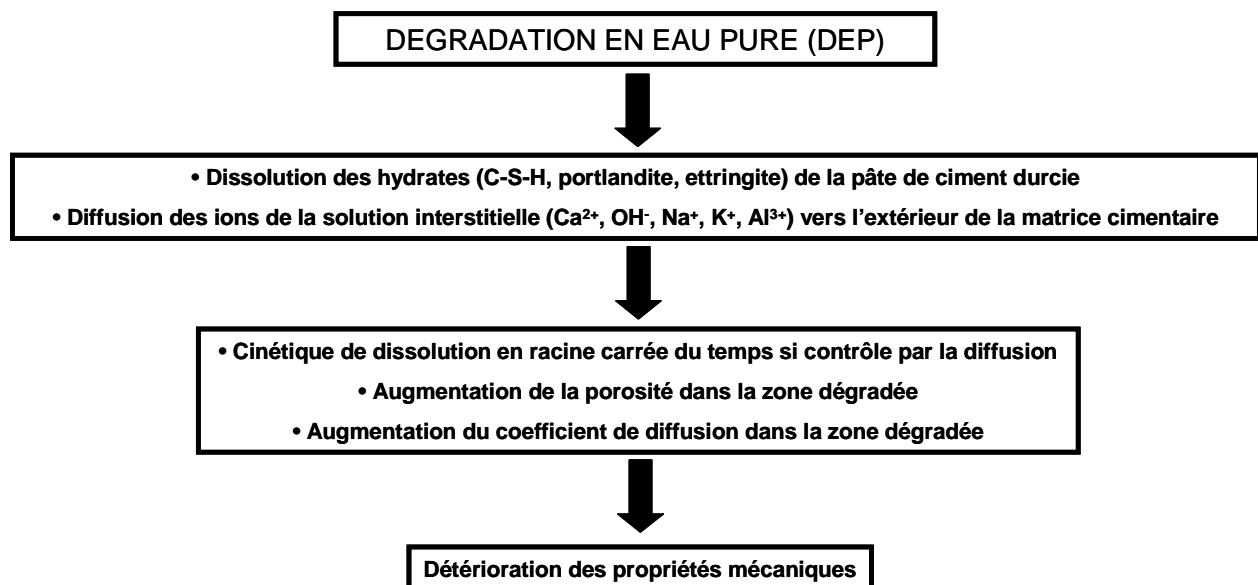
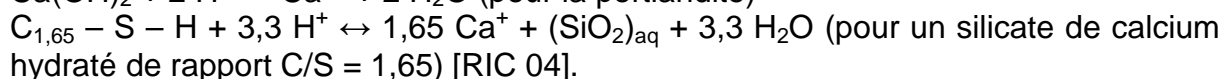
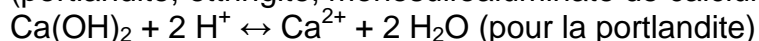


Figure IV - 1 : Schéma de la dégradation chimique des bétons par l'eau pure

La lixiviation est un lessivage des produits solubles de la pâte de ciment durcie (portlandite, ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté, C-S-H) :



Les cations H^+ proviennent de la réaction de dissociation de l'eau : $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

La lixiviation se produit dès que le béton est en contact avec une eau dont le pH est inférieur au pH de la solution interstitielle. La dégradation en eau pure peut s'accompagner également d'une précipitation d'espèces secondaires.

On assiste ainsi à deux phénomènes :

- un transport de matière par diffusion, engendré par les gradients de concentration entre la solution interstitielle du matériau cimentaire et la solution agressive,
- des réactions chimiques de dissolution / précipitation, provoquées par les variations de concentration résultant de la diffusion.

La cinétique de la diffusion est beaucoup plus lente que celle des réactions chimiques. Ainsi, les flux de lixiviation sont imposés par la diffusion, c'est-à-dire qu'ils sont proportionnels à la racine carrée du temps. En phase solide, on observe une zonation, où chaque zone de minéralogie constante est délimitée par des fronts de dissolution ou de précipitation : dès qu'une phase solide est en sursaturation ou sous-saturation par rapport à la solution au contact, elle précipite ou se dissout. En surface, on observe un « gel » qui remplace la pâte de ciment initialement présente.

Ce chapitre est divisé en quatre parties.

La première est consacrée aux résultats expérimentaux obtenus sur pâtes. Dans un premier temps, l'étude porte sur le solide dégradé aux échéances de 4 et 9 mois, puis nous nous intéressons aux caractéristiques de la solution lixiviée.

La deuxième partie traite de la lixiviation des bétons T1 et CEM V par de l'eau déionisée.

Dans un troisième temps, un récapitulatif permet de faire le bilan des résultats expérimentaux obtenus sur les matériaux cimentaires en contact avec de l'eau déionisée.

La dernière partie est consacrée à des premiers essais de modélisation de la dégradation à l'aide du code de calcul de chimie-transport HYTEC.

2. Lixiviation : résultats expérimentaux

2.1. Matériels et méthodes

Les bétons bas pH étant formulés à partir de granulats calcaires, l'étude de leur lixiviation par une eau déionisée s'avère difficile. En effet, le pH 7 de l'eau de lixiviation provoque une dissolution des granulats calcaires. Le flux de calcium lixivié a alors une double origine : la décalcification de la pâte, que nous cherchons à analyser, mais aussi celles des granulats. La majorité de nos essais est donc conduite sur pâte de ciment.

Des éprouvettes 4×4×16 cm de pâte de ciment préparées à partir des liants B, T1, T2 et T3 sont gâchées avec un rapport masse d'eau / masse de liant de 0,4. Elles sont ensuite stockées pendant 7 mois ½ (B, T1 et T2) ou 6 mois (T3) à 20 °C en ambiance humide (95 % d'humidité relative). Une éprouvette supplémentaire confectionnée à partir du liant T1 et âgée de 3 mois ½ est aussi étudiée afin de comprendre l'influence de l'âge du matériau cimentaire sur sa dégradation.

Au terme de leur cure, les échantillons sont découpés en tranches de 3 cm d'épaisseur et une résine polymère est déposée sur les faces latérales pour que la dégradation ne se produise que dans une seule direction. Les échantillons sont ensuite introduits par deux dans un réacteur de 1,8 L rempli avec de l'eau déminéralisée (Figure IV - 2) (rapport surface / volume = 0,36 dm²/L pendant 4 mois puis 0,18 dm²/L jusqu'au 9^{ème} mois de lixiviation).

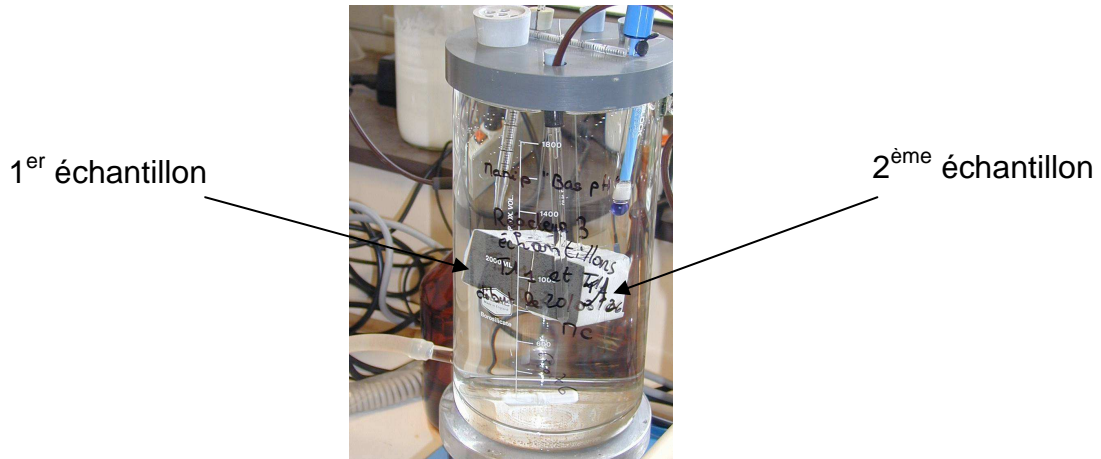


Figure IV - 2 : Réacteur contenant les deux échantillons plongés dans l'eau pure

Les essais sont effectués à température constante (25°C) grâce à la circulation d'eau thermostatée dans la double enveloppe du réacteur. La régulation du pH à 7 se fait à l'aide d'un titrateur en mode pH-stat qui permet l'ajout automatique dans la solution lixivante d'acide nitrique (0,25 mol/L). Pour éviter la carbonatation pendant les tests, de l'azote est continuellement injecté dans les réacteurs.

Afin de maintenir les conditions expérimentales constantes pendant toute la durée de l'expérience, la solution lixivante est renouvelée à intervalles de temps réguliers afin que la concentration en calcium dans cette dernière reste inférieure ou égale à 1 mmol/L. Pour éviter une augmentation locale de la concentration, la solution est agitée en permanence (Figure IV - 3).

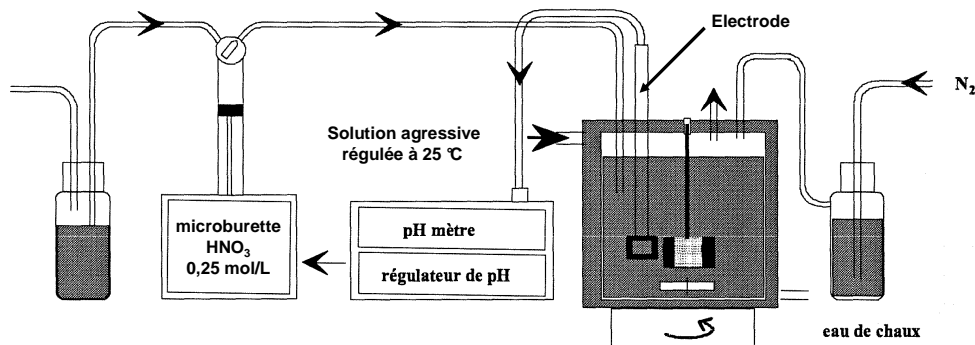


Figure IV - 3 : Schéma du montage de lixiviation [ADE 92a]

Au bout de 4 mois, un échantillon est retiré du réacteur et analysé ; le deuxième échantillon est retiré après 9 mois de lixiviation.

La minéralogie de la zone dégradée est étudiée en ôtant progressivement des couches d'épaisseur d'environ 100 µm de matière depuis la surface externe attaquée jusqu'au centre de l'échantillon, grâce à une microfraiseuse. Avec l'aide de la diffraction des rayons X (Pan Analytical Xpert Pro - Copper anode $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$), il est possible de déterminer les phases cristallisées dans les tranches de 100 µm d'épaisseur, parallèles à la surface dégradée.

Les concentrations des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} de la solution lixivante sont déterminées par chromatographie ionique et celle de HSiO_3^- par ICP ; la concentration en OH^- est déduite de la concentration en NO_3^- dans la solution lixivante.

Les tests de lixiviation sont aussi effectués sur deux bétons : T1 et CEM V. Le béton T1 de rapport E/L = 0,4 étudié dans le chapitre 2 est testé après 1 an de cure en salle humide (20 ± 2 °C, 100 % d'HR). Le béton CEM V a été gâché avec un rapport E/C de 0,43 et conservé dans une eau de chaux pendant 5 ans et demi.

Le pH de régulation de ces deux essais est de 8,25, pH d'équilibre de la calcite lorsqu'elle est sur-saturée, en contact avec la pression de CO_2 atmosphérique, $3,3 \cdot 10^{-4}$ atm. Ce pH a été choisi pour réduire la dissolution des granulats calcaires. La lixiviation se déroule à la pression atmosphérique.

2.2. Caractérisation du solide dégradé

Un des éléments importants permettant de caractériser le solide est la position du front de dégradation. Dans les ciments classiques, la portlandite est un très bon indicateur du front de dissolution ([BUI 92], [ADE 92b], [ADE 97]). En effet, la portlandite, qui est l'hydrate le plus soluble des matériaux cimentaires, est absente de la zone dégradée (Figure IV - 4).

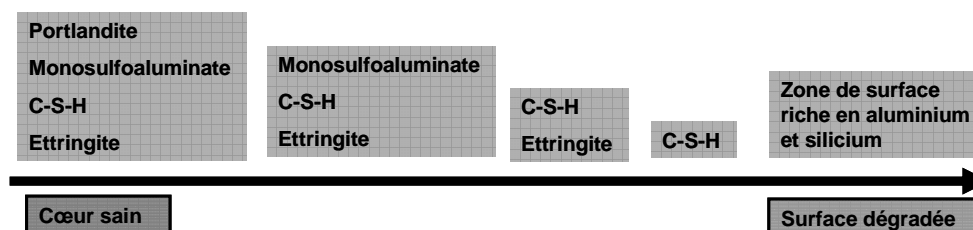


Figure IV - 4 : Zonation de la partie altérée, où chaque zone de minéralogie constante est délimitée par des fronts nets dans le matériau cimentaire à base de CEM I

Cependant, dans notre étude, nous avons vu au chapitre 2 que les pâtes bas pH ne contiennent pas (liants T1 et T3) ou peu (liants B et T2) de portlandite. Différentes techniques (clichés de microscopie électronique à balayage obtenus à partir des électrons rétrodiffusés (MEB/BSE), cartographies élémentaires (Si et Ca) réalisées sur des images MEB par des analyses EDS, profils C/S déterminés par microanalyse X, évolution minéralogique déterminée par DRX de la surface dégradée au cœur sain, photographies d'échantillons ayant été pulvérisés avec de la phénolphthaléine à partir d'un microscope optique) sont alors combinées pour tenter de positionner le front de dégradation.

2.2.1. Etude des échantillons après quatre mois de lixiviation

- Test à la phénolphtaléine

Tout d'abord, l'épaisseur de la zone dégradée est estimée par microscopie optique sur des sections d'échantillons sur lesquelles nous avons pulvérisé de la phénolphtaléine. La phénolphtaléine est un indicateur coloré qui vire de l'incolore au rose lorsque le pH excède une valeur voisine de 10 (Figure IV - 5). Sur les images obtenues, deux zones (une, de couleur claire et l'autre de couleur violette) peuvent effectivement être distinguées. La zone claire, avant le virage de la phénolphtaléine, correspond donc à une zone dégradée (au moins en terme de pH). Quel que soit l'échantillon, son épaisseur est comprise entre 610 et 740 μm après 4 mois. Il faut aussi noter que le front de dégradation n'est pas tout à fait parallèle à la surface exposée.

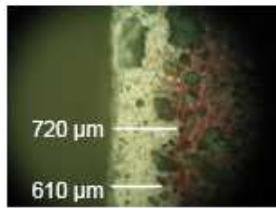
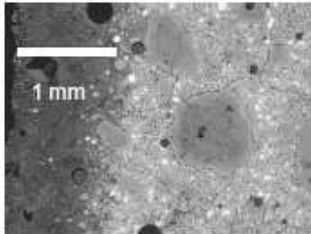
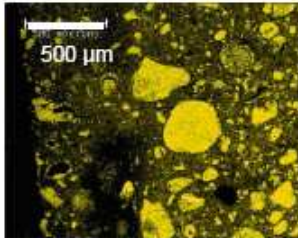

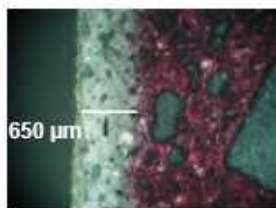
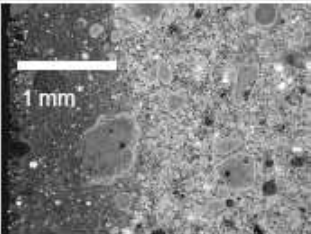
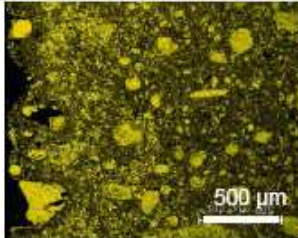
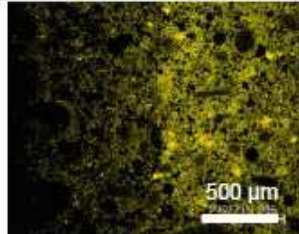
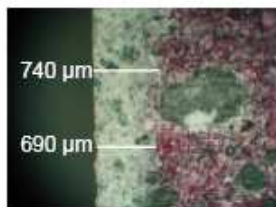
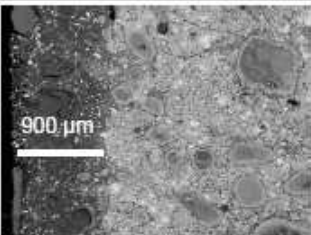
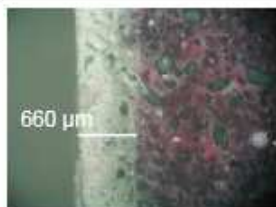
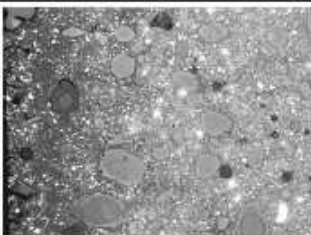
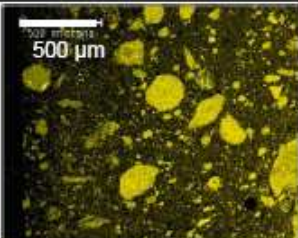
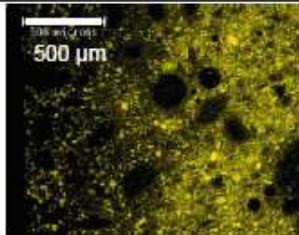
Liants	Microscopie optique	Observations MEB (BSE)	Carte de Si (EDS)	Carte de Ca (EDS)
B				
T1				
T2				
T3				

Figure IV - 5 : Photographies de sections transversales des échantillons (B, T1, T2 et T3) après 4 mois de lixiviation (surfaces polies)

- Images BSE (backscattered electrons)

La seconde approche est d'utiliser le contraste chimique des images obtenues par MEB/BSE, la densité de la zone dégradée étant plus faible que celle du cœur sain en raison de la décalcification. Une nette transition est effectivement observée entre une zone foncée (la zone dégradée) et une zone plus claire (le cœur sain) pour les pâtes de liant B, T1 et T2. L'épaisseur de la zone dégradée est comprise entre 900 et 1000 μm . Pour le liant T3, le plus pauvre en clinker (20 %), la localisation du front de dégradation est en revanche beaucoup plus difficile à déterminer.

- Cartographies élémentaires (Si et Ca)

Les cartes montrent clairement une décalcification de toutes les pâtes de liant bas pH près de la surface exposée à la solution lixivante. En revanche, la densité du silicium varie peu quelle que soit la profondeur considérée.

- Microanalyses X

Ces études sont complétées par des microanalyses X pour estimer les rapports molaires CaO/SiO_2 en fonction de la distance depuis la surface externe (Figure IV - 6).

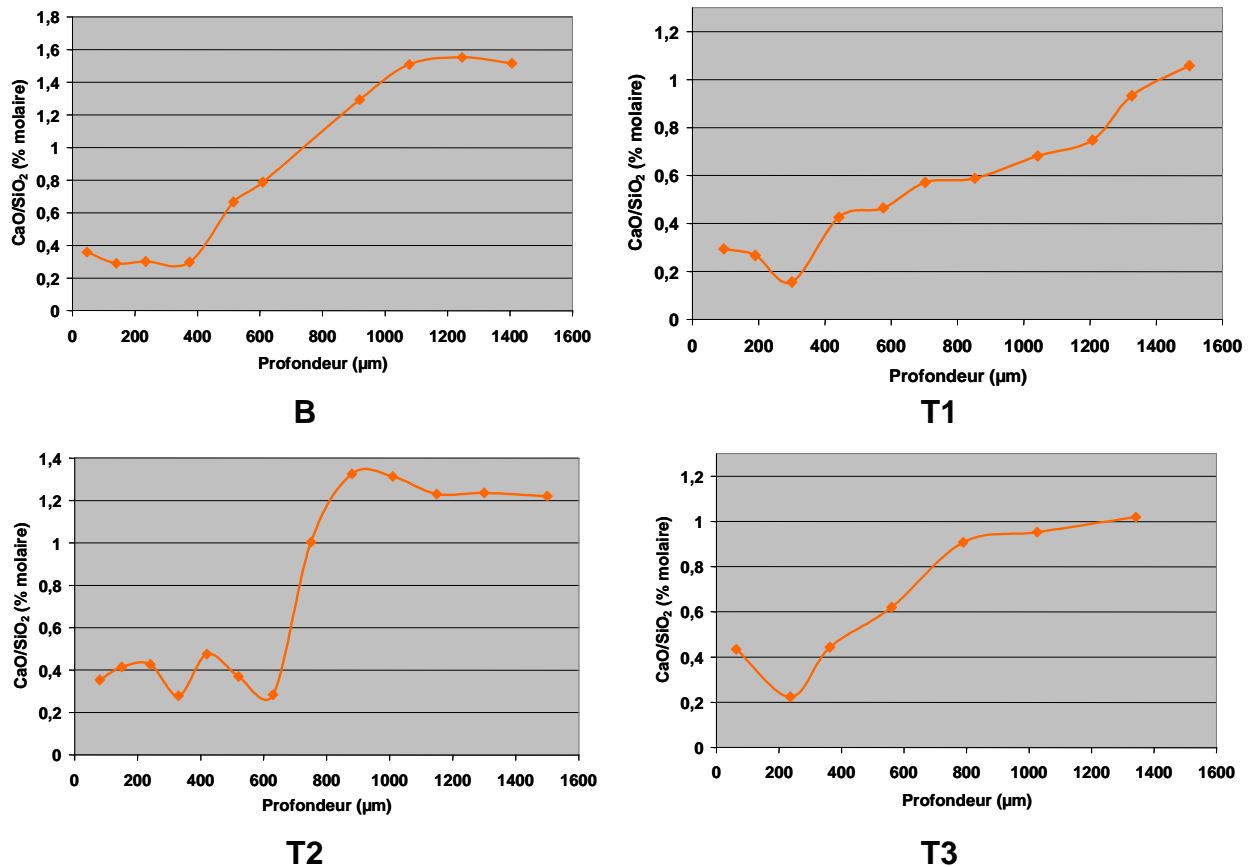
Grâce à ces profils, trois zones peuvent généralement être déterminées.

La première, près de la surface, est caractérisée par un rapport C/S à peu près constant et compris entre 0,2 et 0,4. Cette zone peut aller de 250 μm pour le liant T3 à 600 μm pour le liant T2. La deuxième zone correspond à une transition : le rapport C/S augmente progressivement. Cette zone peut être étroite, 250 μm pour le liant T2, ou plus large, 550 à 700 μm pour les liants T3 et B respectivement. La dernière zone, dans laquelle le rapport C/S présente encore une fois peu de variations, peut être attribuée au cœur sain. La valeur du rapport C/S dépend des échantillons : 1,5 pour B – 1,25 pour T2 – 1,0 pour T3.

Remarque : Il est difficile de dégager des conclusions concernant le liant T1, car la première zone semble réduite. Il faut, de plus, noter que l'analyse de cet échantillon n'est pas complète : il aurait peut être fallu continuer les microanalyses plus en profondeur dans le cas de ce liant, pour atteindre le palier correspondant au cœur sain

L'épaisseur dégradée est la somme des épaisseurs des zones 1 et 2. Elle varie de 800 μm pour le liant T3 à 1100 μm pour le liant B. Ces estimations sont en assez bon accord avec celles déterminées sur les images BSE, mais sont systématiquement supérieures à celles déduites du test à la phénolphtaléine. Dans ce dernier cas, le virage de la phénolphtaléine se produit à un pH supérieur ou égal à 10, qui est plus faible que le pH d'équilibre des C-S-H du cœur sain. Le changement de couleur de la phénolphtaléine se produit donc dans la zone dégradée.

Il est possible de comparer les épaisseurs dégradées d'un liant bas pH avec celle d'une pâte de ciment Portland. Après 3 mois de lixiviation, une pâte de CEM I (E/C = 0,4) présente une épaisseur dégradée de 1400 μm [RIC 04], supérieure à celle des pâtes de liant bas pH alors que l'échéance d'analyse est inférieure.



Chaque point est obtenu à partir d'une vingtaine d'analyses EDS réalisées à une même profondeur. Il correspond à la valeur du rapport C/S présentant le maximum de densité de probabilité. Les points aberrants ont été préalablement retirés.

Figure IV - 6 : Evolution des rapports C/S en fonction de la profondeur depuis la surface exposée pour les pâtes de liant B, T1, T2 et T3 lixiviées (échéance 4 mois)

- DRX

Une dernière approche consiste à déterminer la minéralogie de la zone dégradée par pas de 100 µm environ et d'identifier les phases cristallisées (Figure A – 1 à Figure A – 4 dans l'annexe 2). Plusieurs évolutions minéralogiques peuvent être notées dans la zone lixiviée :

- décroissance de l'intensité du pic des C-S-H, qui indique une décalcification progressive du matériau,
- disparition de la portlandite pour les liants B et T2,
- disparition de l'ettringite quel que soit l'échantillon analysé,
- enrichissement en une phase de type hydrocalcite pour les pâtes de liant contenant du laitier (B et T2),
- disparition partielle (pâte de liant B) ou totale (pâtes T1, T2 et T3) des anhydres C₃S et C₂S due à une possible dissolution [MAT 99].

Nous avons tenté d'estimer l'épaisseur dégradée à partir de la disparition de la portlandite et / ou de l'ettringite (Tableau IV - 1). Bien que la précision ne soit pas très bonne, les résultats sont plutôt en bon accord avec les observations MEB.

Liants	Microscopie optique	Observations MEB (BSE)	Schéma résultant de l'évolution du rapport C/S	Zone d'apparence de Ca(OH)_2	Zone d'apparence de l'ettringite
B	700 μm	1000 μm	<p>400 μm 1100 μm C/S = 0,3 C/S = 1,5</p>	[1100 – 1300] μm	[850 – 1050] μm
T1	650 μm	1000 μm	-	-	[800 – 1000] μm
T2	700 μm	900 μm	<p>600 μm 850 μm C/S = 0,4 C/S = 1,25</p>	[700 – 1000] μm	[700 – 1000] μm
T3	650 μm	600 – 800 μm	<p>250 μm 800 μm C/S = 0,3 C/S = 1,1</p>	-	?

Tableau IV - 1 : Récapitulatif des résultats obtenus par microscopie optique, par observations MEB (BSE et EDS) et par DRX sur les échantillons lixiviés pendant 4 mois

2.2.2. Etude des échantillons après neuf mois de lixiviation

Les pâtes de liant B, T1, T2 et T3 après 9 mois de lixiviation ont été étudiées de la même manière qu'après 4 mois d'immersion dans l'eau déionisée. La Figure IV - 7 regroupe les différentes observations effectuées sur ces échantillons.

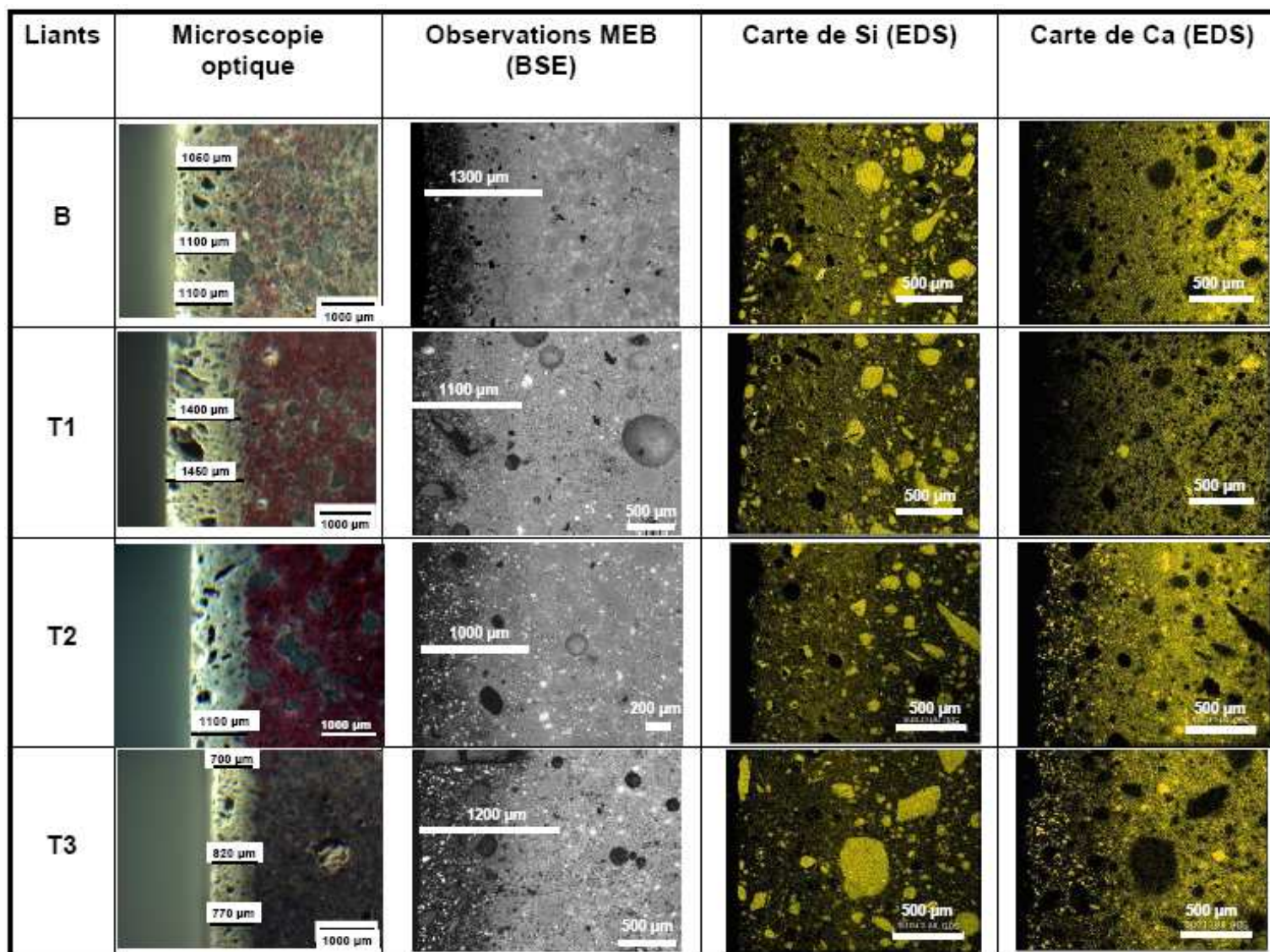


Figure IV - 7 : Photographies de sections transversales de pâtes (B, T1, T2 et T3) après 9 mois de lixiviation

- Test à la phénolphtaléine

Les épaisseurs dégradées, en terme de pH, peuvent être décrites de la manière suivante : le liant T3 possède de façon très claire la plus étroite zone altérée (environ 800 μm) et le liant T1 la plus large (environ 1400 μm). Les liants B et T2 ont une épaisseur dégradée moyenne d'environ 1100 μm . Toutes ces épaisseurs sont supérieures à celles observées après 4 mois de lixiviation. De plus, les différences observées entre les échantillons sont nettement plus marquées à l'échéance de 9 mois qu'à celle de 4 mois. Ainsi, l'épaisseur dégradée de la pâte T1 est supérieure de 130 μm à celle de la pâte T3 après 4 mois, et de 600 μm après 9 mois. Cette différence de comportement entre les pâtes T1 et T3 après 9 mois de lixiviation n'est pas évidente à expliquer car, comme nous le verrons par la suite, ces deux échantillons présentent des rapports C/S du cœur sain très proches (1,2 pour T1 et 1,1 pour T3) et des flux de calcium lixiviés similaires (2,44 $\text{mmol}/\text{dm}^2/\text{jour}^{0,5}$ pour T1 et 2,39 $\text{mmol}/\text{dm}^2/\text{jour}^{0,5}$ pour T3).

- Images BSE

Les contrastes chimiques, sur les images BSE, sont plus difficiles à déterminer qu'à l'échéance de 4 mois. Trois zones peuvent être distinguées (Figure IV - 8).

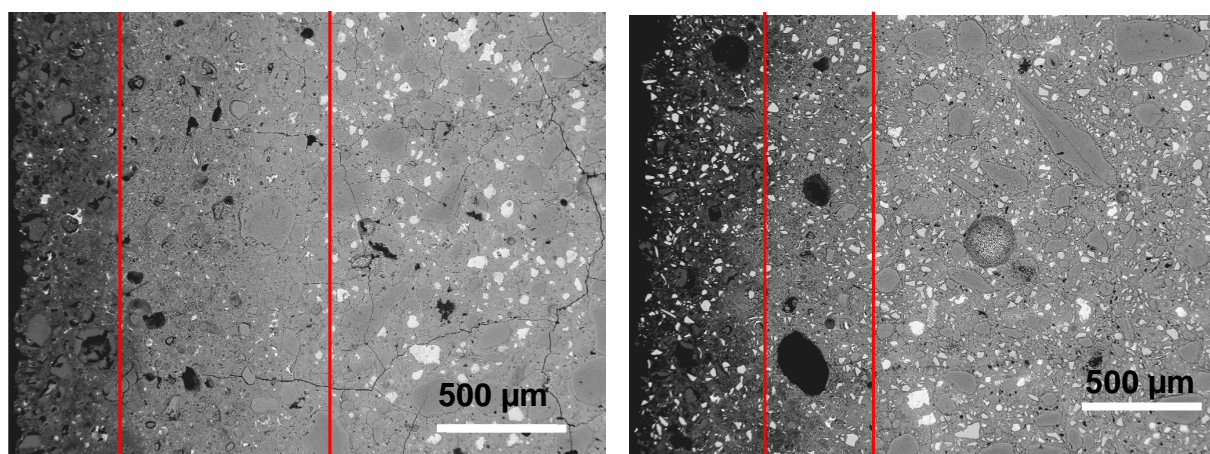


Figure IV - 8 : Clichés de microscopie à balayage obtenus à partir des électrons rétrodiffusés (BSE) (liant B à gauche et liant T2 à droite). La zonation effectuée est visuelle.

- La première, près de la surface dégradée, présente une faible densité (zone la plus sombre), ce qui témoigne d'une forte décalcification.
- La seconde, plus dense (zone plus claire) est caractérisée par la quasi-disparition du clinker (tâches blanches brillantes).
- La troisième est attribuée au cœur sain.

- Cartographies élémentaire (Si et Ca)

Les cartes de silicium et de calcium montrent, comme après 9 mois de lixiviation, une décalcification de toutes les pâtes de liant bas pH près de la surface exposée à l'eau déionisée (Figure IV - 7). Les petits amas jaunes, dans les liants T2 et T3, abondamment présents dans la zone dégradée correspondent à du laitier. La quantité de silicium semble rester constante quelle que soit la profondeur

considérée, à l'exception de l'échantillon B (450 μm d'épaisseur) pour lequel nous notons une forte diminution de la teneur en silice à proximité de l'interface. Nous notons par ailleurs la disparition (les liants B, T1 et T2), ou la diminution (liant T3), des amas de fumée de silice dans la zone proche de la surface exposée, ce qui n'était pas le cas à l'échéance de 4 mois. L'allongement du temps de lixiviation induit donc des changements minéralogiques importants les pâtes bas pH B, T1, T2 et T3.

- Microanalyses X

Des analyses EDS sont aussi effectuées sur les différents échantillons pour estimer les rapports molaires CaO/SiO_2 en fonction de la distance depuis la surface lixiviée (Figure IV - 9).

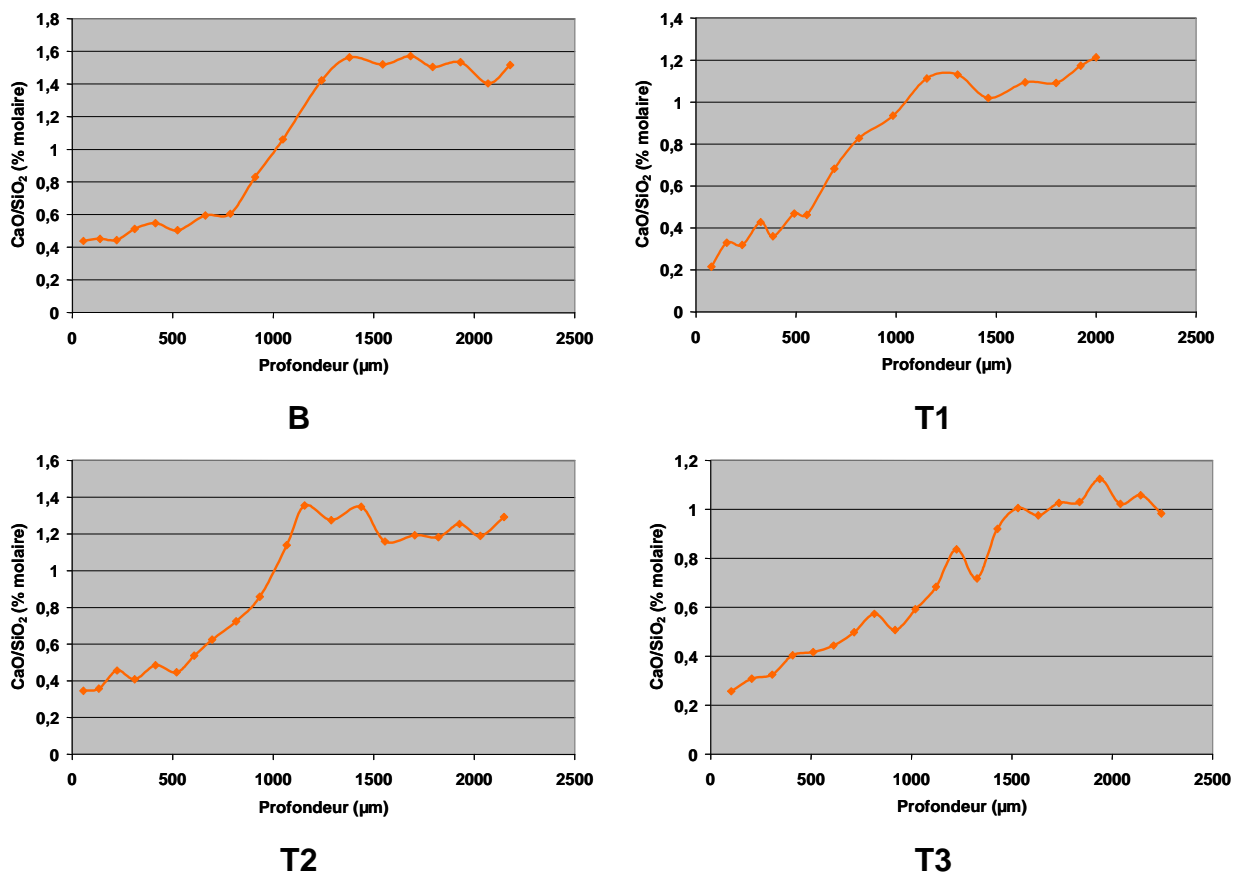


Figure IV - 9 : Evolution des rapports C/S en fonction de la profondeur depuis la surface lixiviée pour les pâtes de liant B, T1, T2 et T3 (échéance 9 mois)

Comme à l'échéance de 4 mois, il est possible de distinguer 3 zones sur les courbes relatives aux pâtes B et T2, tandis que l'évolution semble plus linéaire pour les pâtes T1 et T3.

La zone dégradée de la pâte B s'étend sur 1400 μm . Le rapport C/S se stabilise ensuite autour d'une valeur de 1,5.

Dans le cas des pâtes T1, T2 et T3, les épaisseurs sur lesquelles le rapport C/S croît sont respectivement de 1150 μm (T1, T2) et 1500 μm (T3).

Les valeurs de C/S obtenues au-delà de cette zone de variation correspondent au cœur sain. Elles sont en effet en bon accord avec des mesures de C/S réalisées au centre des matériaux, le plus loin possible de la surface en contact avec l'eau (Tableau IV - 2).

	Valeur des rapports C/S des cœurs sains
B	1,5
T1	1,2
T2	1,3
T3	1,1

Réalisation de 50 pointés pour chaque échantillon. Sélection de la valeur présentant la densité de probabilité maximale.

Tableau IV - 2 : Valeur des rapports CaO/SiO₂ des cœurs sains des matériaux B, T1, T2 et T3 à 16 mois environ (échantillons âgés de 7 mois avant une lixiviation de 9 mois)

Les résultats obtenus par MEB (images BSE) et les profils C/S sont concordants : le palier de stabilisation indicatif du cœur sain correspond bien à la zone de présence des amas de clinker.

- DRX

Dans la dernière approche, où nous déterminons la minéralogie de la zone dégradée par pas d'environ 100 µm (Figure A – 5 à Figure A – 8 dans l'annexe 2), les évolutions minéralogiques sont à rapprocher de celles déjà constatées sur les pâtes de liants lixiviées pendant 4 mois (paragraphe 4.2.1.).

Nous avons tenté d'estimer l'épaisseur dégradée à partir de la disparition de la portlandite et / ou de l'ettringite (Tableau IV - 3). L'apparition de l'ettringite pour tous les liants bas pH étudiés et de la portlandite pour les liants B et T2 se produit à des profondeurs plus importantes que celles identifiées à partir des profils de rapports C/S ou des contrastes chimiques.

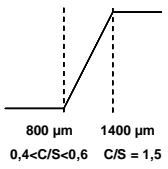
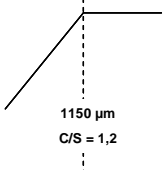
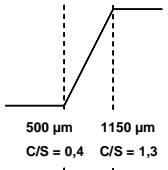
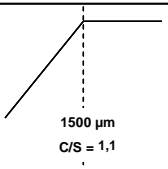
Liants	Microscopie Optique	Observations MEB (BSE)	Schéma résultant de l'évolution du rapport C/S	Zone d'apparence de Ca(OH) ₂	Zone d'apparence de l'ettringite
B	1100 µm	1300 µm		Etringite et portlandite non identifiées sur une épaisseur de 1500 µm	
T1	1400 µm	1100 µm		-	1550 µm
T2	1100 µm	1000 µm		1300 µm	1300 µm
T3	750 µm	1200 µm		-	Etringite non identifiée sur une épaisseur de 2350 µm

Tableau IV - 3 : Récapitulatif des résultats obtenus par microscopie optique, par observations MEB (BSE et analyses EDS) et par DRX sur les échantillons lixiviés pendant 9 mois

2.2.3. Comparaison des résultats obtenus sur les solides lixiviés pendant 4 et 9 mois

Le Tableau IV - 4 présente un récapitulatif des épaisseurs dégradées déterminées à partir des profils des rapports C/S après 4 et 9 mois de lixiviation et des valeurs des rapports C/S du cœur sain.

		Epaisseur dégradée	Valeur du rapport C/S du cœur sain
B	4 mois lixiviation	1100 µm	1,5
	9 mois lixiviation	1400 µm	1,5
T1	4 mois lixiviation	-	-
	9 mois lixiviation	1150 µm	1,2
T2	4 mois lixiviation	850 µm	1,25
	9 mois lixiviation	1150 µm	1,3
T3	4 mois lixiviation	800 µm	1,0
	9 mois lixiviation	1500 µm	1,1

Tableau IV - 4 : Récapitulatif des épaisseurs dégradées (déterminées par les profils C/S) et des valeurs des rapports C/S des cœurs sains des différentes pâtes lixiviées

L'épaisseur dégradée des échantillons augmente avec le temps. Après 9 mois, elle est maximale pour le liant T3.

Les valeurs des rapports C/S du cœur sain évoluent peu entre 11 et 16 mois (âge des échantillons). Nous considérons que la méthode est précise à $\pm 0,1$ unité près.

Compte tenu du peu de points disponibles et de la faible épaisseur dégradée, il est difficile d'estimer une cinétique d'avancée du front de dégradation. Cependant, en première approche, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les pâtes de liant bas pH avec ceux de la littérature, l'hypothèse est faite que l'épaisseur dégradée croît linéairement avec la racine carrée du temps (Tableau IV - 5, Figure IV - 10).

	Vitesse de propagation des fronts de dégradation (mm/jours ^{1/2})
B	0,09 ± 0,01
T2	0,07 ± 0,01
T3	0,09 ± 0,01
CEM I	0,15 ± 0,02
CEM V	0,05 ± 0,01

Tableau IV - 5 : Estimation des cinétiques d'avancée des fronts de dégradation des pâtes B, T2 et T3 et comparaison avec deux données de la littérature [RIC 04] (E/C = 0,4)

La vitesse d'avancée du front de dégradation est minimale pour T2, et maximale pour B et T3. Les résultats obtenus pour les pâtes de liant bas pH seraient compris entre ceux des pâtes de ciments normalisés CEM I et CEM V.

Cependant, ces résultats sont à interpréter avec précaution en raison du peu de données et de la présence d'amas de fumée de silice dans les pâtes de liant bas pH. Le comportement en lixiviation de ces amas n'est pas bien compris. Ils pourraient se déchausser, ce qui expliquerait que les fronts de dégradation ne soient pas toujours parfaitement parallèles à la surface exposée.

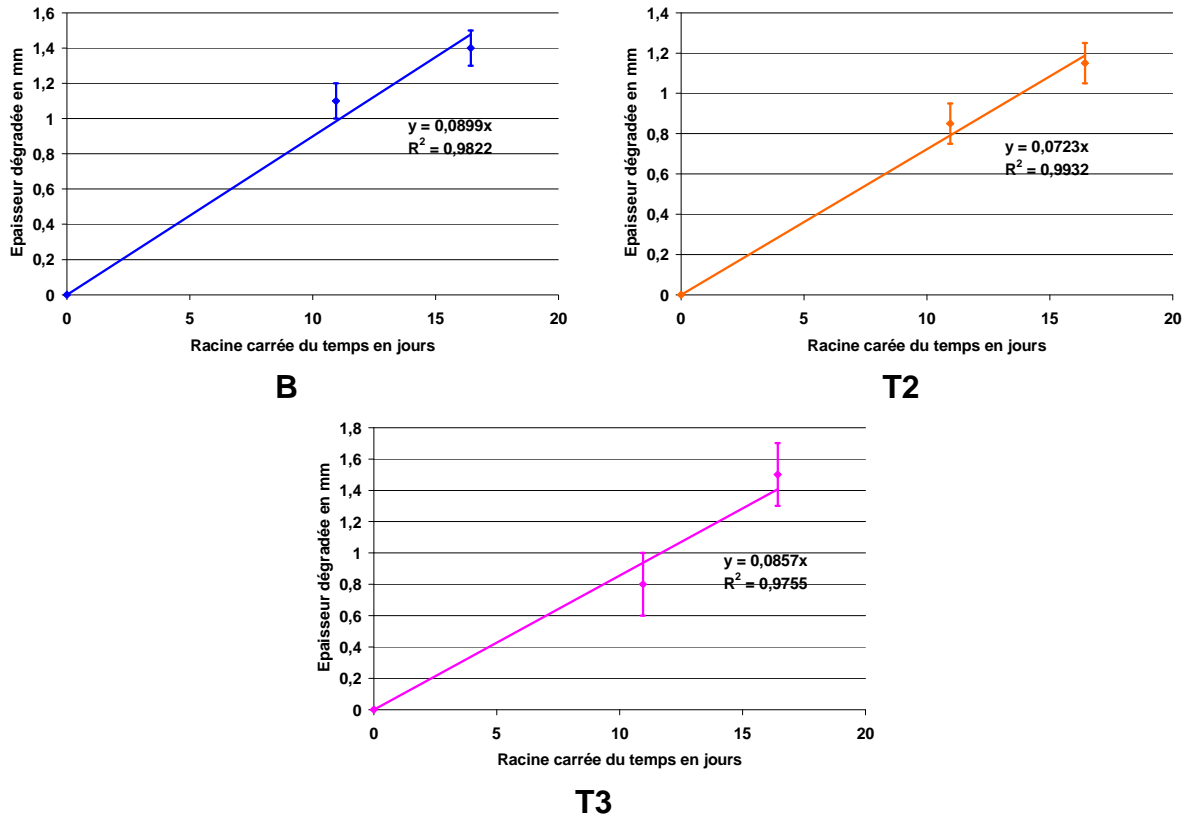


Figure IV - 10 : Epaisseurs dégradées mesurées à 2 échéances sur les pâtes de liants bas pH B, T2 et T3 soumises à une lixiviation par l'eau pure

2.3. Caractérisation de la solution lixiviante

2.3.1. Influence de la composition du liant

La Figure IV - 11 présente les quantités cumulées d'ions OH^- et de Ca^{2+} relâchés dans la solution lixiviante en fonction de la racine carrée du temps pour les pâtes B, T1, T2 et T3. Le Tableau IV - 6 récapitule les flux cumulés de ces espèces.

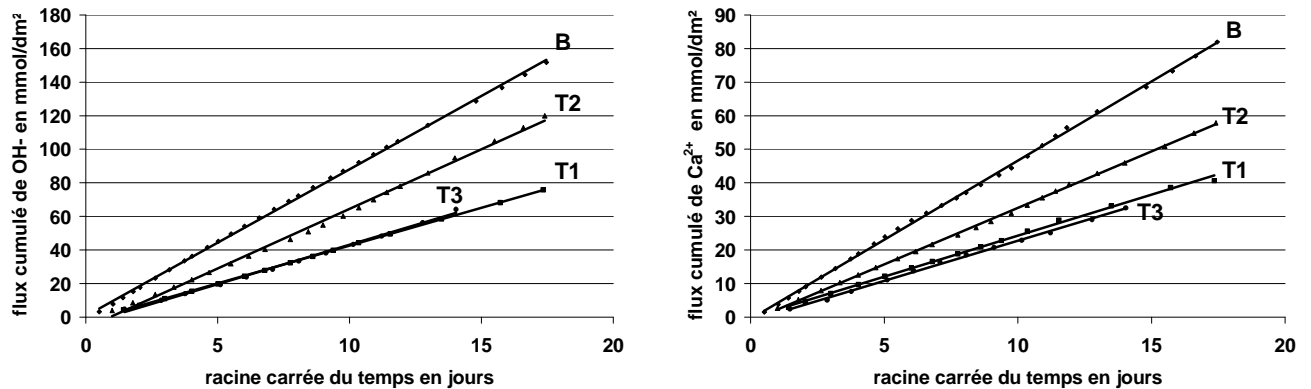


Figure IV - 11 : Quantités d'ions hydroxyle et calcium relâchées durant la lixiviation des pâtes de liant par de l'eau pure (pH 7, 25°C)

	Flux cumulé de OH ⁻ (mmol/dm ² /jour ^{0,5})	Flux cumulé de Ca ²⁺ (mmol/dm ² /jour ^{0,5})
B	8,74 ± 0,04	4,71 ± 0,02
T1	4,51 ± 0,01	2,44 ± 0,03
T2	7,11 ± 0,08	3,36 ± 0,02
T3	4,70 ± 0,08	2,39 ± 0,03

Tableau IV - 6 : Flux cumulés de OH⁻ et de Ca²⁺ pour les pâtes bas pH B, T1, T2 et T3 lors de la lixiviation

La vitesse de décalcification est maximale pour la pâte B, et minimale pour les pâtes T1 et T3. Cette vitesse est beaucoup plus faible que celle d'une pâte de CEM I (13 ± 2 mmol/dm²/jour^{0,5}) et du même ordre de grandeur que celle d'une pâte de CEM V ($4 \pm 0,2$ mmol/dm²/jour^{0,5}) [RIC 04].

Dans un ciment Portland, les deux espèces majoritairement lixiviées sont les ions Ca²⁺ et OH⁻ avec une proportion quasiment respectée de 1 Ca²⁺ pour 2 OH⁻. Ce phénomène provient principalement de la dissolution de la portlandite, hydrate le plus soluble d'une pâte de ciment Portland. Or, dans notre cas, le rapport entre les flux d'ions hydroxyle et calcium est nettement inférieur à 2 pour les pâtes B (1,86) et T1 (1,85) : les pâtes bas pH ne contiennent pas (T1) ou peu (B) de portlandite après 6 ou 7 mois de cure. Pour des raisons d'électroneutralité, la quantité de cations lixiviés doit être égale à la quantité d'anions, c'est pourquoi des analyses supplémentaires ont été effectuées sur les lixiviats de ces matériaux (Figure IV - 12, Tableau IV - 7).

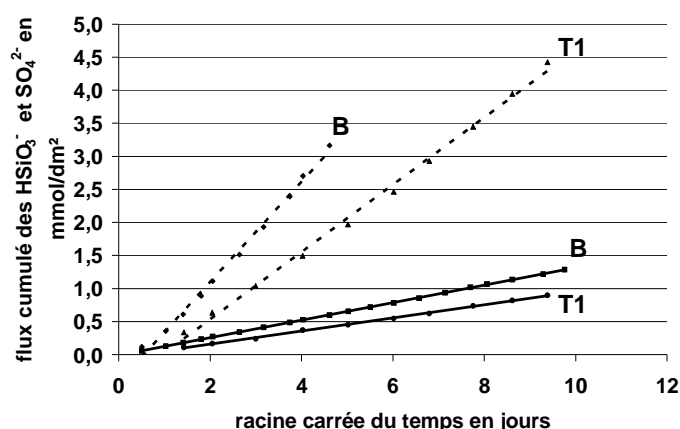


Figure IV - 12 : Comparaison des flux de HSiO₃⁻ (droites en pointillés) et SO₄²⁻ (droites pleines) pour les pâtes de liant B et T1 lors de la dégradation en eau pure

	Flux cumulé de HSiO ₃ ⁻ (mmol/dm ² /jour ^{0,5})	Flux cumulé de SO ₄ ²⁻ (mmol/dm ² /jour ^{0,5})
B	0,76 ± 0,02	0,133 ± 0,001
T1	0,51 ± 0,01	0,099 ± 0,001
CEM I	<i>0,29</i>	<i>0,22</i>

Tableau IV - 7 : Valeurs des flux cumulés de HSiO₃⁻ et de SO₄²⁻ pour les pâtes de liant B et T1 lors de la lixiviation. Les données en italique proviennent de la littérature [ADE 92a]. Elles résultent de la lixiviation d'une pâte de CEM I de rapport E/C = 0,4.

Les flux de silicate et de sulfate lixiviés sont significatifs. Leur relâchement suit une loi linéaire en racine carrée du temps caractéristique d'un phénomène diffusif. Le flux d'ions silicate des pâtes bas pH est similaire à celui d'une pâte de CEM I, celui des ions sulfate est environ 4 fois plus faible. Cependant, ces flux sont à rapporter au flux de calcium lixivié qui est compris entre 2,4 et 4,7 mmol/dm²/jour^{1/2} pour les pâtes B, T1, T2 et T3 alors qu'il est de 14 mmol/dm²/jour^{1/2} pour la pâte de

CEM I étudiée par Adenot [ADE 92a]. Dans le cas des liants bas pH, au contraire de la pâte de CEM I, les ions silicate et sulfate jouent un rôle important pour assurer le maintien de l'électroneutralité de la solution.

Les nouveaux rapports entre les flux d'ions hydroxyle, sulfate et silicate et le flux de calcium sont, après correction, de 2,07 pour le liant B et 2,14 pour le liant T1.

2.3.2. Influence de l'âge de l'échantillon

La comparaison des études effectuées sur les pâtes T1 âgées de 3 mois ½ et 7 mois ½, nous permet de comprendre l'influence de l'âge du matériau cimentaire sur sa cinétique de dégradation (Figure IV - 13, Tableau IV - 8). Les flux lixiviés de Ca^{2+} et OH^- de l'échantillon âgé de 3 mois ½ sont supérieurs à ceux de l'échantillon âgé de 7 mois ½. La décalcification d'un matériau bas pH ralentit donc lorsque l'âge de ce dernier croît. Ceci pourrait provenir de l'évolution minéralogique (les C-S-H se sont enrichis en silice) et microstructurale (la porosité a vraisemblablement diminué, ainsi que les coefficients de diffusion) de la pâte au cours du temps.

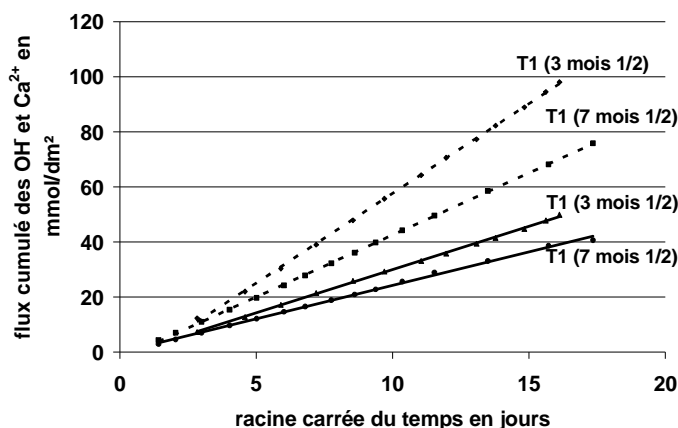


Figure IV - 13 : Evolution des flux lixiviés de calcium (droites pleines) et des ions hydroxyle (droites en pointillés) pour les pâtes T1 âgées de 3 mois ½ et 7 mois ½

	Flux cumulé de OH^- ($\text{mmol}/\text{dm}^2/\text{jour}^{0,5}$)	Flux cumulé de Ca^{2+} ($\text{mmol}/\text{dm}^2/\text{jour}^{0,5}$)
T1 (7 mois ½)	$4,51 \pm 0,01$	$2,44 \pm 0,03$
T1 (3 mois ½)	$6,51 \pm 0,04$	$3,14 \pm 0,03$

Tableau IV - 8 : Valeurs des flux cumulés des ions OH^- et Ca^{2+} pour la pâte de liant T1 âgée de 3 mois ½ et 7 mois ½

Afin de caractériser au mieux le comportement en lixiviation à long terme des pâtes bas pH, il semble donc nécessaire d'utiliser, durant les expérimentations, des matériaux aussi âgés que possible. Cette précaution est particulièrement importante avec ce type de liant où les réactions à long terme modifient significativement la minéralogie et la microstructure.

3. Récapitulatif

Vis-à-vis des tests de dégradation en eau pure, la comparaison des données expérimentales acquises sur les matériaux à base de CEM I et ceux à base de liant bas pH fait apparaître que :

- Le flux de calcium lixivié des pâtes bas pH est environ 4 fois plus faible que celui d'une pâte de CEM I de même rapport E/L.
- L'épaisseur dégradée des pâtes bas pH après 4 mois de lixiviation en eau pure est comprise entre 800 μm (ternaire contenant 47,5 % de laitier) et 1100 μm (binaire contenant 40 % de fumée de silice). Cette épaisseur dégradée est inférieure à celle obtenue avec un ciment Portland classique (1400 μm après 3 mois de lixiviation). Cette dernière pourrait davantage être comparée aux épaisseurs dégradées des liants B (1400 μm) et T3 (1500 μm) obtenues après 9 mois de lixiviation.
- Contrairement au cas du CEM I, les ions majoritairement lixiviés ne sont plus seulement Ca^{2+} et OH^- . Pour les liants bas pH, d'autres ions ne sont plus quantitativement « minoritaires » et ne peuvent plus être négligés dans le bilan d'électroneutralité, c'est notamment le cas des ions silicates et sulfates. Leur relâchement croît linéairement avec la racine carrée du temps.

Les différences de comportement entre les pâtes de CEM I et de liants bas pH ont une double origine :

- minéralogique : au contraire de la pâte de CEM I, les pâtes de liants bas pH contiennent peu, ou pas, de portlandite. Cet hydrate de solubilité élevée est en effet converti en C-S-H dont la décalcification est plus lente.
- microstructurale : les pâtes de liants bas pH possèdent une porosité affinée, ce qui devrait leur conférer une plus faible diffusivité.

Le laitier, présent dans les pâtes T2 et T3, n'est pas lixivié, contrairement au clinker et à la fumée de silice qui sont lixiviés quelle que soit la nature de l'échantillon.

Compte tenu de la difficulté à déterminer le front de dégradation dans les pâtes de liant bas pH (dans la plupart des cas : absence de portlandite), différentes techniques ont été étudiées. Deux méthodes semblent intéressantes et complémentaires : la détermination de l'évolution du rapport C/S de la surface dégradée vers le cœur sain grâce à des analyses EDS, et les contrastes chimiques obtenus à partir des électrons rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (méthode également utilisée par V. Matte [MAT 99] pour déterminer la position du front de dégradation sur des pâtes contenant seulement 2 % de portlandite).

Les études réalisées dans ce chapitre nous ont par ailleurs permis de déterminer les valeurs des rapports C/S des C-S-H des différentes pâtes bas pH âgées de 16 mois. Elles sont plus faibles que dans le cas d'une pâte de CEM I et sont comprises entre 1,5 et 1,1.

4. Lixiviation des bétons

La lixiviation de bétons constitués de granulats calcaires dans une eau déionisée à pH = 7 [PEY], pose plusieurs problèmes provenant sans doute de la dissolution des granulats :

- le flux de calcium lixivié n'est pas linéaire en fonction de la racine carrée du temps,
- les pentes à l'origine des flux de calcium de la pâte de CEM V Airvaut (E/C = 0,4) et du béton CEM V Airvaut (E/C = 0,43) sont plus ou moins parallèles et ne présentent donc pas le rapport 3,37 attendu si la quantité de calcium lixiviée était proportionnelle au volume de liant dans le matériau (Figure IV - 14).

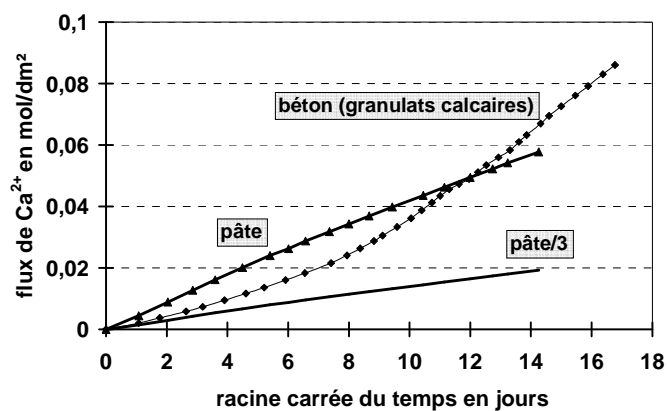


Figure IV - 14 : Comparaison des flux lixiviés de calcium d'une pâte de CEM V et d'un béton à base de CEM V dans une eau déionisée à pH 7 [PEY]

L'allure de la courbe du flux de calcium relâché par le béton laisse supposer une dissolution des granulats calcaires. Pour tenter de remédier à ce problème, une méthode exploratoire consistant à lixivier le matériau à pression atmosphérique dans une eau déionisée à pH 8,25 a été testée. Deux bétons à base de CEM V et à base du liant T1 ont été étudiés dans ces conditions (Figure IV - 15 et Tableau IV - 9).

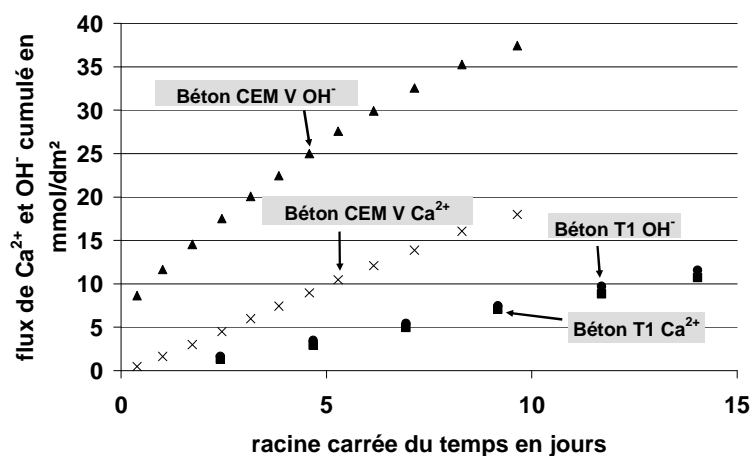


Figure IV - 15 : Flux d'ions Ca²⁺ et OH⁻ relâchés par les bétons T1 et CEM V lixiviés à pH 8,25

		OH ⁻	Ca ²⁺
T1	Pâte (E/L = 0,4)	4,5	2,4
	Béton (E/L = 0,4, L = 400 kg/m ³)	0,9	0,8
CEM V	Pâte (E/C = 0,4)	-	4
	Béton (E/L = 0,43, L = 400 kg/m ³)	2,8	1,7

Les flux cumulés concernant les bétons sont calculés en faisant l'hypothèse que les relâchements des ions Ca²⁺ et OH⁻ suivent une loi linéaire en fonction de la racine carrée du temps pour des temps de lixiviation courts. En effet, dans un premier temps, le phénomène diffusif est le plus important, pour des durées de lixiviation plus longues, les flux suivent une loi linéaire en fonction du temps et non plus en fonction de la racine carrée du temps.

Tableau IV - 9 : Récapitulatif des flux d'ions hydroxyle et calcium relâchés par les pâtes (lixiviées à pH 7) T1 et CEM V et les bétons (lixiviés à pH 8,25) correspondants

Considérons deux échantillons de pâte et de béton de volumes identiques. La fraction massique de ciment dans le béton 3,37 (liant CEM V) ou 3,17 (liant T1) fois plus faible que dans la pâte.

Nous constatons que le rapport entre les flux de calcium lixiviés sur pâtes et sur bétons s'écarte de ces valeurs de référence pour les matériaux CEM V (rapport 2,35) et T1 (rapport 3,0). Dans ce dernier cas, nous observons également que le rapport entre les flux d'ions hydroxyle et calcium lixiviés est égal à 1,88 pour la pâte, mais est réduit à 1,12 pour le béton. Ces résultats ont vraisemblablement une double origine :

- une modification de la microstructure, et donc des coefficients de diffusion, dans les bétons. Dans le cas du liant T1, cette hypothèse est confortée par le fait qu'à une même échéance, pâte et béton possèdent des solutions interstitielles de pH différents. Nous avons émis l'hypothèse que, lors du malaxage du béton, le cisaillement causé par les granulats casse les agglomérats de fumée de silice qu'est alors plus réactive (augmentation de sa surface spécifique),
- une dissolution partielle des granulats qu'explique la chute du rapport entre les flux d'ions hydroxyle et calcium lixiviés dans le cas du béton (les charges positives des ions calcium relâchés par les granulats sont contrebalancées par les ions carbonate).

Remarque : En toute rigueur, les flux d'ions hydroxyle déduits de la quantité d'acide ajoutée pour réguler le pH ne sont pas directement comparables dans les expériences sur pâte et sur béton puisque les valeurs de consigne sont respectivement égales à 7 et 8,25. cependant, un calcul montre que la quantité à ajouter pour ramener le pH de 8,25 à 7 est négligeable devant celle à ajouter pour neutraliser les ions hydroxyle lixiviés du matériau.

Le protocole exploratoire mettant en œuvre une lixiviation par de l'eau déionisée à pH 8,25 sous pression atmosphérique d'un béton constitué de granulats calcaires ne semble pas résoudre le problème de la dissolution de ces derniers rencontrés aussi dans les lixiviations à pH 7.

En supposant que le comportement des granulats est identique dans le cas du béton T1 et du béton CEM V, le béton T1 présente des flux de calcium et d'hydroxyle relâchés plus faibles que le béton CEM V.

5. Lixiviation : modélisation chimique

Au cours de cette étude, le code de chimie transport HYTEC [VAN 97] développé par l'Ecole des Mines de Paris est utilisé.

La modélisation du comportement géochimique d'un système contenant à la fois une solution chimique complexe et des minéraux repose sur le module CHESS (Chemical Equilibrium with Species and Surface [VAN 98]). HYTEC associe à CHESS un module d'hydrologie (R2D2) concernant le transport.

Les évolutions physico-chimiques d'un matériau cimentaire soumis à une lixiviation par l'eau pure dépendent principalement des couplages chimie – transport. Dans le cas de la dégradation des matériaux cimentaires, il a été montré que la conséquence des évolutions chimiques sur les propriétés de transport est très importante. En plus de la résolution des processus de chimie – transport, HYTEC permet de modéliser la rétroaction des évolutions minéralogiques (ouverture ou fermeture de la porosité) sur les propriétés de diffusion ou de perméabilité. Les dissolutions et précipitations de minéraux vont changer le volume et la forme des pores, or comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe 4.2.3.2.), la microstructure du matériau influe sur ses propriétés de transport.

Le code numérique utilisé simule le transport (par advection, diffusion et dispersion) de solutés et des réactions chimiques telles que la dissolution / précipitation et la sorption, à l'équilibre ou avec un contrôle cinétique [DEW 07]. Le transport est couplé à la chimie selon l'équation suivante, correspondant à un bilan de matière pour l'espèce i dans un volume élémentaire :

$$\frac{\partial pC_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_d \nabla C_i - C_i U) - \frac{\partial pS_i}{\partial t}$$

p = porosité

C_i = concentration en phase liquide du constituant i

$D_d = D_e + mU$, D_e = coefficient de diffusion effectif, m = coefficient de dispersion, U = vitesse de Darcy (pour simuler l'advection)

S_i = concentration en phase solide du constituant i en mol/dm³ de liquide

Il est possible de simplifier cette équation en considérant exclusivement un transport diffusif dans une seule direction, x , puisque c'est le cas dans notre étude.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D_e}{p} \nabla C_i \right) - \frac{\partial S_i}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_e}{p} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial S_i}{\partial t} = D_{ap} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial S_i}{\partial t}$$

D_{ap} = coefficient de diffusion apparent = D_e/p

HYTEC permet de résoudre cette équation de diffusion couplée à des réactions chimiques.

Notre objectif est de réaliser une modélisation simplifiée de la dégradation des pâtes bas pH en contact avec de l'eau déionisée. Nous cherchons à reproduire l'avancée du front de dégradation et à décrire l'ensemble des flux lixiviés de calcium, silice et sulfate.

Toute modélisation réside sur un certain nombre d'hypothèses qui seront présentées et justifiées dans un premier paragraphe. Les résultats de la simulation seront exposés par la suite.

5.1. Données de base

A partir des compositions élémentaires du ciment anhydre, de la fumée de silice, des cendres volantes et du laitier (Tableau II -1), exprimées en grammes d'oxydes pour 100 g de matériau, il est possible de calculer la teneur des différents hydrates dans une pâte de liant de rapport E/L = 0,5 exprimée en mol/L de pâte. La première étape est de calculer le nombre de moles d'oxydes pour 150 g de pâte de ciment hydraté (Tableau IV - 10).

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O
B	0,724	0,861	0,018	0,018	2,775
T1	0,483	0,903	0,098	0,014	2,775

Tableau IV - 10 : Estimation, pour 150 g de pâte, du nombre de moles d'oxydes et d'eau

Ces composés sont supposés répartis de manière stoechiométrique dans les hydrates des pâtes de liant. De façon à déterminer la quantité (en nombre de mol/litre de pâte) d'hydrates dans les pâtes, deux d'entre eux ont été choisis : l'ettringite et les C-S-H. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les déterminations expérimentales de la minéralogie réalisées précédemment (cf. chapitre 2).

Les hypothèses suivantes sont faites :

- tout les sulfates sont précipités sous forme d'ettringite ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$), en effet nous n'avons pas noté en DRX la présence de monosulfoaluminate de calcium hydraté dans les pâtes bas pH âgée de 6 mois,
- le calcium résiduel forme des C-S-H ($1,5CaO.SiO_2.3H_2O$ pour le liant B et $1,1CaO.SiO_2.2,2H_2O$ pour le liant T1). Les rapports C/S des C-S-H ont été déterminés dans le chapitre IV par les microanalyses au MEB.
- la silice résiduelle est considérée comme un matériau inerte.

La prise en compte des amas de fumée de silice (identifiée sous le nom de « silice résiduelle ») est importante car elle joue un rôle lors du calcul de la porosité du matériau cimentaire.

Remarque : La faible quantité de portlandite dans le liant B à l'échéance d'un an (environ 2 %) n'est pas prise en compte dans la modélisation car nos résultats expérimentaux laissent supposer qu'elle est isolée de la solution interstitielle (pH = 12,2) et n'intervient pas pour le contrôle de la chimie de cette dernière.

A partir des quantités de liant et d'eau utilisées pour la confection des pâtes et de la composition en oxydes de ces liants (Tableau IV - 10), il est possible, en utilisant les hypothèses formulées plus haut, de calculer les quantités des principaux hydrates de

la pâte ainsi fabriquée et d'estimer la porosité correspondante (Tableau IV - 11). Ce calcul suppose que l'hydratation de la pâte est complète. Ce calcul est basé sur une quantité de pâte de 150 g, soient 87,17 mL pour le liant B et 89,97 mL pour le liant T1.

		mol/L de pâte	mol/L de solution interstitielle	Volume molaire en L/mol	Volume des minéraux en L/L de pâte
C-S-H	B	5,2669	14,8836	0,088	0,4635
	T1	4,6006	11,4820		0,4049
Ettringite	B	0,0677	0,1914	0,725	0,0491
	T1	0,0506	0,1263		0,0367
SiO₂ résiduelle	B	4,6047	-	0,029	0,1335
	T1	5,4409	-		0,1578
Porosité = 1 - Σ V_{hydrates et silice}	B	35,39 % (31 % à 2 ans)			
	T1	40,07 % (34 % à 2 ans)			

Les porosités totales des pâtes B et T1 mesurées expérimentalement par intrusion de mercure (valeurs entre parenthèse) sont inférieures à celles données par le calcul. Le modèle comptabilise tous les vides alors que la porosimétrie par intrusion de mercure n'accède qu'à la porosité connectée. Cette différence de résultat semble donc logique.

Tableau IV - 11 : Teneurs en minéraux et porosité pour la simulation HYTEC

Les valeurs de porosité calculées sont assez proches de celles mesurées expérimentalement.

Le Tableau IV - 12 récapitule les compositions des solutions interstitielles des pâtes B et T1 âgées d'un an.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
B	3,1	2,7	5,4	0,3
T1	4,5	1,9	1,6	1,4

Tableau IV - 12 : Compositions en mmol/L des solutions extraites sur des pâtes de liant âgées d'un an

Remarque 1 : Les données d'entrée dans le modèle de chimie – transport HYTEC sont les quantités de minéraux exprimées en mol/L de solution interstitielle. On passe de la quantité exprimée en mol/L de pâte à cette même quantité exprimée en mol/L de solution interstitielle en divisant cette première par la porosité. En effet les échantillons étant saturés, nous considérons que la porosité est remplie par la solution interstitielle ($V_{\text{porosité}} = V_{\text{solution interstitielle}}$).

Remarque 2 : Les données d'entrée dans le logiciel sont les teneurs en ettringite et en C-S-H (en mol/L de solution interstitielle) ainsi que la porosité. Grâce à ces trois données, le logiciel considère la fraction restante (la silice résiduelle) comme faisant partie des inertes.

5.2. Paramètres de modélisation

Le volume étudié présente les dimensions suivantes : section d'échantillon en contact avec la solution de 1 mm sur 1 m (soit une surface de 0,1 dm²), profondeur 2 mm (Figure IV - 16).

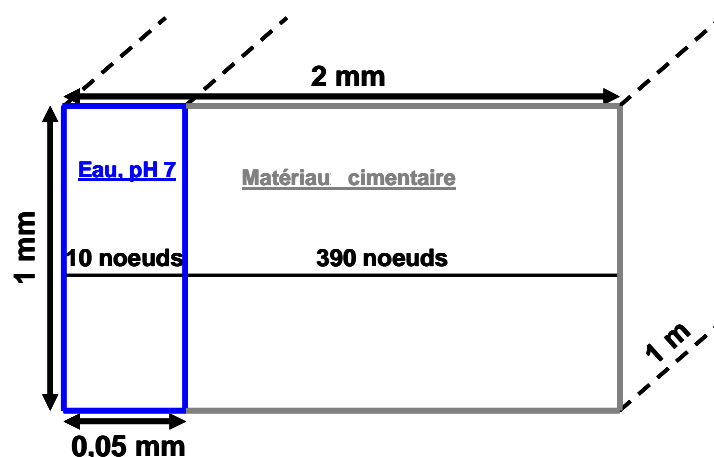


Figure IV - 16 : Schéma illustrant le domaine étudié en modélisation

Le domaine choisi est composé d'une zone externe qui constitue la solution d'eau déionisée (pH = 7) et la zone matrice qui constitue le matériau cimentaire.

La zone externe est un film d'une épaisseur de 0,05 mm (et de 1 mm de hauteur), la zone matrice constitue le reste du domaine.

La zone externe est constituée de 10 nœuds.

La zone matrice comprend 390 nœuds répartis de manière uniforme sur une ligne de 0,05 mm de hauteur.

Il a été choisi de modéliser 120 et 270 jours de dégradation (durées correspondant aux échéances expérimentales) avec 1 point de rendez-vous par jour.

La zone externe est constituée par de l'eau à pH 7 et de chimie constante. Le coefficient de diffusion de cette zone est fixé à 10^{-2} m²/s. Ce coefficient est très supérieur à la réalité. En effet, le coefficient de diffusion d'une espèce X dans l'eau est environ égal à 10^{-9} m²/s. Ce choix est fait pour simuler une solution externe agitée de façon continue.

Afin de modéliser au mieux les conditions expérimentales, deux données d'entrée supplémentaires ont été ajoutées : les concentrations en Na⁺ et en K⁺ de la solution interstitielle.

La base de données utilisée est la même que pour les calculs précédents, au formalisme de la base près ; elle se situe en annexe 1. Les C-S-H sont décrits dans la base de données au moyen de 9 stoechiométries (rapports CaO/SiO₂ = 0,5 – 0,8 – 1 – 1,1 – 1,2 – 1,3 – 1,4 – 1,5 – 1,65) (Figure IV - 17). Les constantes thermodynamiques qui les caractérisent sont situées en annexe 1.

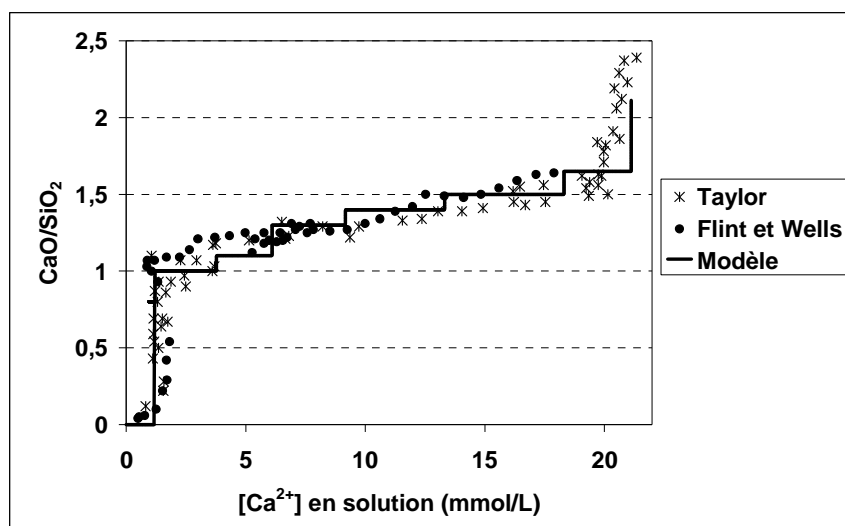


Figure IV - 17 : Résultat de la modélisation des C-S-H à 25°C. Les données expérimentales proviennent de Flint et Wells [FLI 34] et Taylor [TAY 50]

Les modélisations sont ajustées à l'aide de deux paramètres : l'exposant α de la loi d'Archie et le coefficient de diffusion apparent (qui n'a pu être déterminé expérimentalement). Ces deux valeurs sont fixées de façon à reproduire le flux de calcium lixivié.

La loi d'Archie [LAG 00] permet de recalculer dans chaque maille, à chaque pas de temps, le coefficient de diffusion effectif en fonction de l'évolution de la porosité du matériau, elle-même calculée par un bilan volumique sur les espèces solides :

$$D_e(p) = D_e(p_0) \left(\frac{p - p_c}{p_0 - p_c} \right)^\alpha$$

D_e = coefficient de diffusion effectif

p = porosité

p_0 = porosité initiale

p_c = porosité critique (ou valeur de la porosité pour laquelle la diffusion est stoppée (il est pris égal à 0))

α = coefficient d'Archie

5.3. Résultats de la simulation

5.3.1. Pâte B

5.3.1.1 Durée de lixiviation : 4 mois

Flux lixiviés

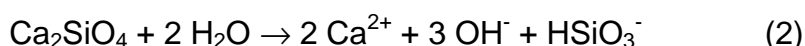
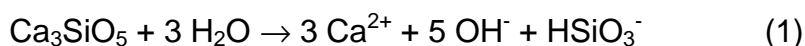
Les résultats de la modélisation sont présentés sous forme d'un tableau comparant les flux de calcium, d'ions hydroxyle, de silice et de sulfate lixiviés en $\text{mmol/dm}^2/\text{jour}^{1/2}$ modélisés et expérimentaux (Tableau IV - 13).

Flux en mmol/dm ² /jour ^{1/2}	Ca ²⁺	OH ⁻	HSiO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Electroneutralité
Résultats modélisés	4,63	8,03	0,78	0,12	0,22
Résultats expérimentaux	4,71	8,74	0,76	0,13	-0,35

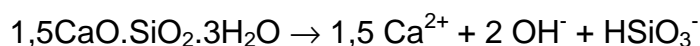
**Tableau IV - 13 : Comparaison des flux lixiviés modélisés et expérimentaux pour le liant B
(paramètres ajustés : $\alpha = 5$, $D_{ap} = 5.10^{-12}$ m²/s)**

Après ajustement du coefficient de diffusion apparent et de l'exposant α de la loi d'Archie pour obtenir le flux de calcium expérimental, la correspondance entre les résultats simulés et expérimentaux est excellente pour HSiO₃⁻ et SO₄²⁻, et un peu moins bonne pour les ions OH⁻. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène :

- Nous avons négligé la présence de la portlandite (dans les données d'entrée), pourtant détectée expérimentalement. La sous-estimation dans le code HYTEC, des quantités d'ions OH⁻ lixiviés peut donc provenir de l'absence de considération de portlandite.
- Une fraction des ions calcium lixiviés proviendrait en fait de la dissolution des phases anhydres résiduelles (amas de clinker observés au MEB, décroissance des pics de C₃S et C₂S dans les profils DRX)



Ces réactions produisent plus de moles d'ions OH⁻ par mole de calcium lixiviée (1,67 pour la réaction (1), 1,5 pour la (2)) que la réaction de dissolution des C-S-H de rapport 1,5 (1,33 mol).

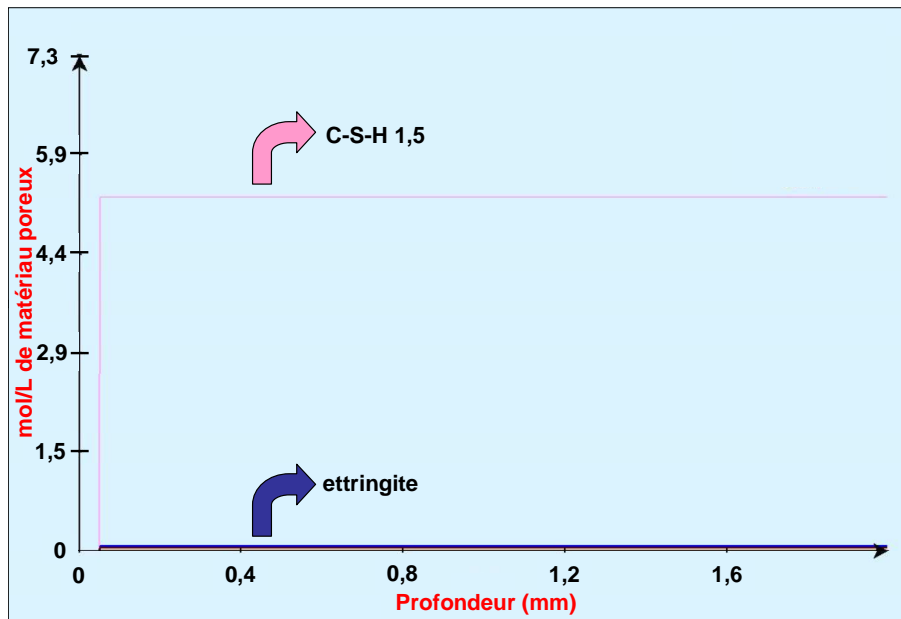


Epaisseur dégradée

Dans cette partie les résultats modélisés sont présentés sous la forme d'un graphique donnant les profils des concentrations des différentes espèces minérales considérées en fonction de la profondeur. Deux graphiques seulement sont présentés : l'un à $t = 0$ (Figure IV - 18) qui représente l'état initial du système considéré dans la modélisation, et l'autre à $t = 4$ mois (Figure IV - 19).

La Figure IV - 19 appelle plusieurs commentaires.

- Nous notons une décalcification des C-S-H du cœur sain (rapport C/S = 1,5) vers la surface dégradée. Les rapports C/S des C-S-H diminuent progressivement et prennent les valeurs de 1,4 ; 1,3 ; 1,1 ; 1 et 0,5 en se rapprochant de la surface attaquée par l'eau déionisée.
- L'épaisseur dégradée, déterminée ici par la position du front de dissolution du C-S-H 1,5, est de 1200 μm . Cette valeur est proche de celle détectée expérimentalement : 1000 μm à partir des contrastes sur les images BSE et 1100 μm selon les profils de C/S en fonction de la profondeur.
- L'ettringite disparaît dans la simulation à une profondeur un peu inférieure (650 μm) à celle identifiée expérimentalement ([850 – 1050] μm).
- On note la présence de C₃ASH₄ dans le résultat de la simulation. Cependant cette phase n'est pas observée expérimentalement.



Au début de la simulation, nous trouvons la zone externe constituée par le film d'eau d'une épaisseur de 0,05 mm, puis la zone matrice (le cœur sain, à $t = 0$) constituée de C-S-H (14,88 mol/L de solution interstitielle, soient 5,23 mol (car la porosité est égale à 0,35)) et d'ettringite (0,1914 mol/L de solution interstitielle, soient 0,54 mol). Ces deux phases représentent le cœur sain.

Figure IV - 18 : Simulation du cœur sain du liant B avant la dégradation ($t = 0$)

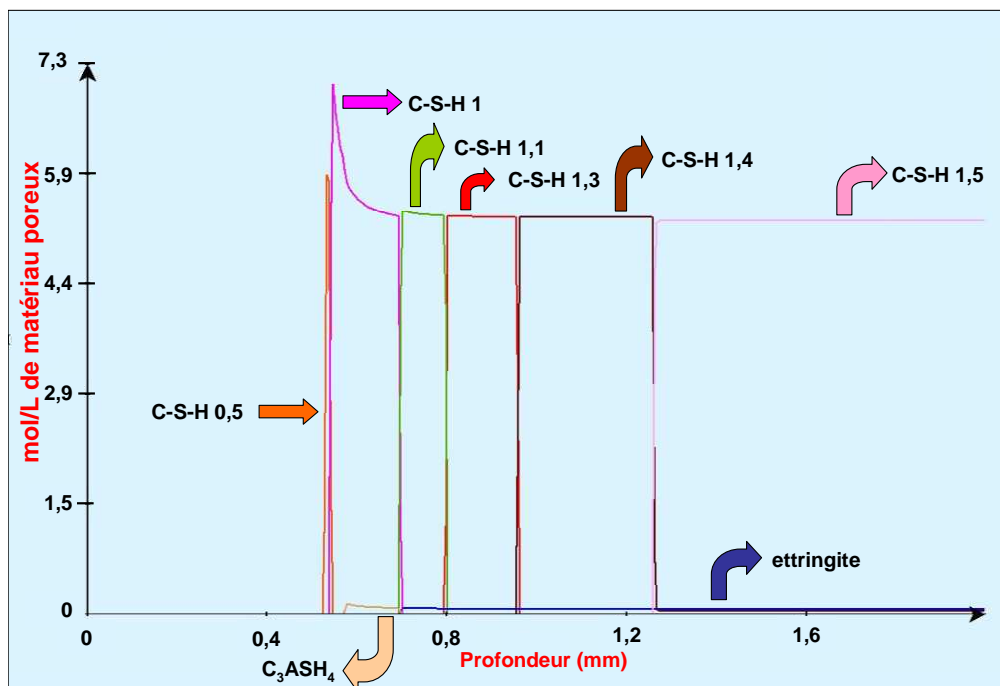


Figure IV - 19 : Résultat de la simulation de la dégradation du matériau B après 4 mois de lixiviation par de l'eau déionisée (pH = 7)

- Le dernier minéral précipité lors de la simulation de la dégradation est le C-S-H de rapport C/S égal à 0,5. La précipitation de la silice, minéral ultime de la

dégradation des silicates de calcium hydratés, n'est pas observée dans la zone superficielle. Cette zone, ou zone « d'inertes », est une zone poreuse, diffusive sans réactivité chimique qui correspond à une zone superficielle très dégradée où les phases majoritaires de la matrice initiale ont été dissoutes. Elle a une épaisseur de 470 μm après 4 mois de lixiviation. Expérimentalement, cette zone a une épaisseur de 375 μm , donc assez proche de celle modélisée.

- Le C-S-H de rapport C/S égal à 1 présente un pic de concentration. Ce phénomène est dû à la diffusion de la silice à la fois vers le milieu extérieur et vers le matériau. Le milieu étant sur-saturé, il y a précipitation d'un silicate de calcium hydraté. Afin de mettre en évidence la diffusion de la silice à l'intérieur du matériau lors de la propagation du front de dégradation, nous avons, grâce à HYTEC, calculé le flux de HSiO_3^- à l'intérieur de la matrice cimentaire à une profondeur de 0,2 mm (Figure IV - 20).

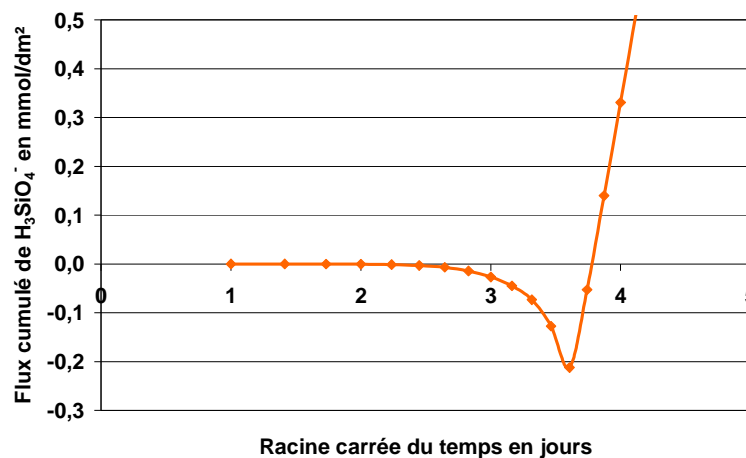


Figure IV - 20 : Flux cumulé de HSiO_3^- en mmol/dm² en fonction de la racine carrée du temps dans la matrice cimentaire à l'abscisse 0,2 mm

Le front de dégradation atteint l'abscisse 0,2 mm après 13 jours de lixiviation. A ce moment là, la diffusion de la silice vers l'intérieur du matériau est maximale (flux négatif), ce qui engendre une précipitation de silicates de calcium hydratés.

Remarque : Le couple ($\alpha = 5$, $D_{ap} = 5 \cdot 10^{-12}$ m²/s) semble être adapté pour modéliser le comportement du liant B durant un test de lixiviation en eau pure de 4 mois. Soulignons toutefois que c'est l'association de ces deux valeurs qui est pertinente, et non la valeur de chacun des deux paramètres.

5.3.1.2 Durée de lixiviation : 9 mois

Une modélisation de la lixiviation du matériau B a été effectuée sur une durée de 9 mois pour pouvoir la comparer avec la deuxième échéance expérimentale (Figure IV - 21).

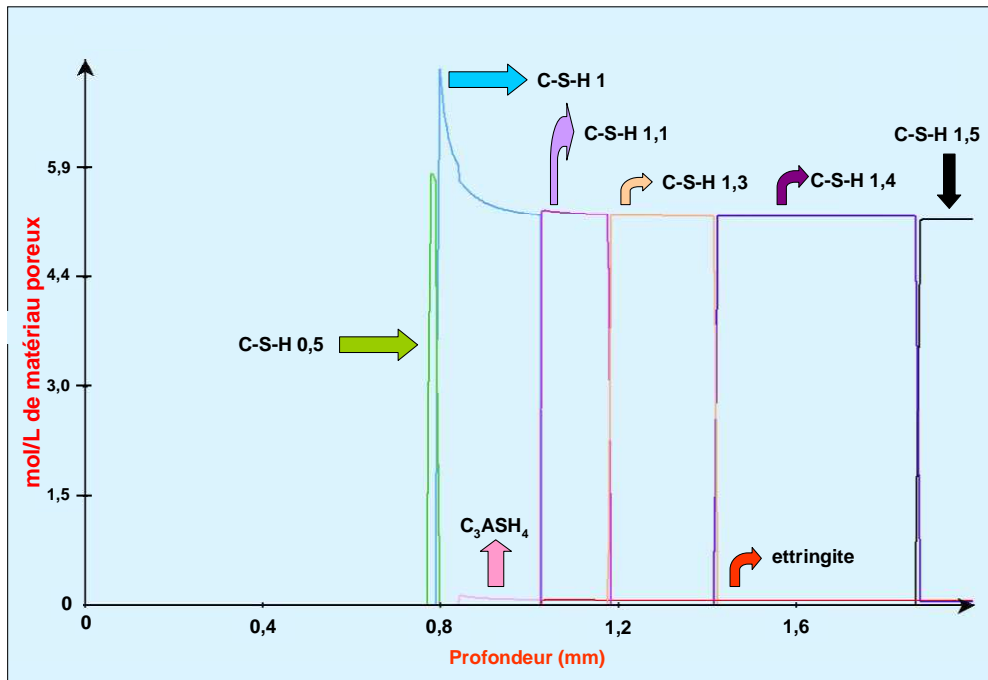


Figure IV - 21 : Résultat de la simulation de la dégradation du matériau B après 9 mois de lixiviation par de l'eau déionisée (pH = 7)

L'épaisseur dégradée simulée du liant B après 9 mois de lixiviation est de 1800 μm . Cette valeur est supérieure à celle mesurée expérimentalement : 1400 μm d'après les profils C/S et 1300 μm d'après les images BSE. Ceci pourrait provenir d'une mauvaise description du cœur sain. Matte [MAT 99] a étudié la lixiviation de pâtes de ciment contenant de la fumée de silice (10 à 25 %) et présentant de faibles rapports E/L (0,2). Elle conclut que la majeure partie du flux de calcium provient de la dissolution du clinker (et non de la décalcification des C-S-H). Or nous savons (Figure IV - 8) que les pâtes bas pH lixiviées contiennent du clinker résiduel. Les flux de calcium expérimentaux et ajustés seraient donc surestimés s'ils étaient comparés à la seule lixiviation des hydrates, et entraîneraient une décalcification plus importante que celle réellement subie par le matériau.

D'autres hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette différence entre épaisseur dégradée mesurée et simulée par HYTEC. Il faut noter la difficulté de positionner expérimentalement la frontière entre la zone dégradée et la zone saine (en effet, le régime de recul du front n'est pas en racine carrée du temps alors que les flux le sont). Il s'agit donc d'améliorer expérimentalement la détermination de la position du front de dégradation.

Remarquons que la moins bonne adéquation entre expérience et modèle à l'échéance de 9 mois était prévisible. Nous avons noté au paragraphe 4.2.2.3 que l'avancée expérimentale du front de dégradation n'augmente pas de façon linéaire avec la racine carrée du temps. Au contraire dans la modélisation, le front de dégradation se propage à la vitesse constante de 0,11 mm/jour^{1/2}.

Les flux lixiviés modélisés restent identiques après 4 et 9 mois de dégradation.

La zone d'inertes a une épaisseur de 720 μm , expérimentalement cette zone a une épaisseur de 790 μm . Ces valeurs étant proches, nous pouvons penser qu'aucun recul significatif de l'interface n'est intervenu au cours de la lixiviation de l'échantillon.

5.3.2. Pâte T1

5.3.2.1 Durée de lixiviation : 4 mois

☞ Flux lixiviés

Le Tableau IV - 14 récapitule les valeurs des flux lixiviés modélisés ($\alpha = 5,5$ et $D_{ap} = 6.10^{-12}$ m²/s) et déterminés expérimentalement.

Flux en mmol/dm ² /jour ^{1/2}	Ca ²⁺	OH ⁻	HSiO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Electroneutralité
Résultats modélisés	2,39	3,92	0,51	0,10	0,15
Résultats expérimentaux	2,44	4,51	0,51	0,10	-0,34

Tableau IV - 14 : Comparaison des flux lixiviés modélisés et expérimentaux pour le liant T1

Comme dans le cas du liant B, la correspondance entre les flux lixiviés expérimentaux et modélisés est très bonne pour les ions HSiO₃⁻ et SO₄²⁻, et un peu moins bonne pour les ions OH⁻ (se référer aux explications données dans le paragraphe 5.3.1.1., mais ne pas tenir compte de celle relative à la portlandite)

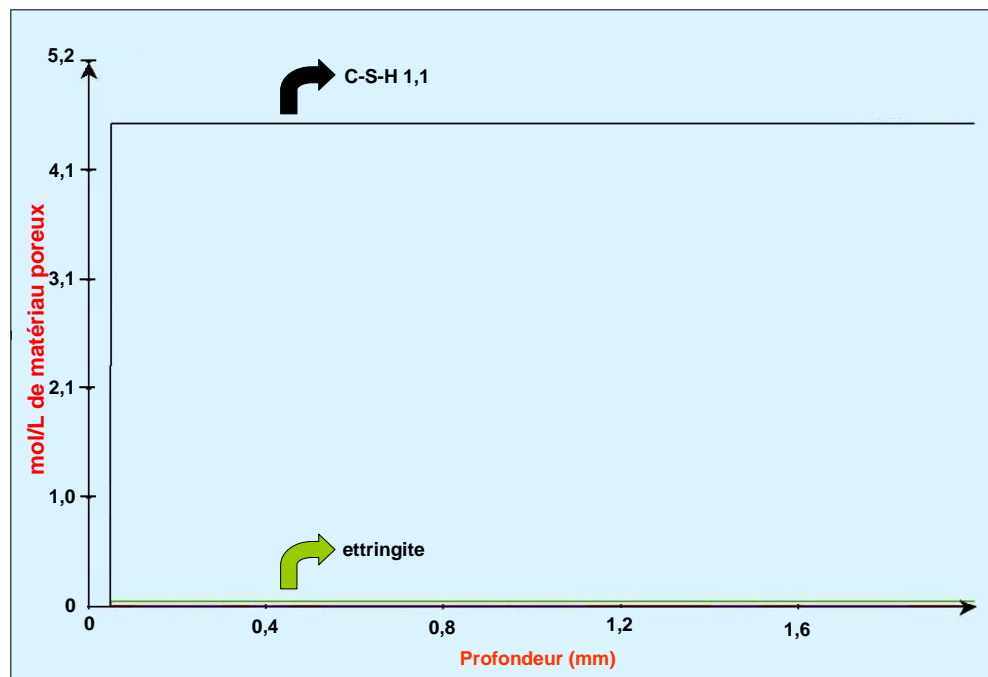
☞ Epaisseur dégradée

Nous présentons les résultats obtenus à t = 0 (Figure IV - 22) et à t = 4 mois (Figure IV - 23).

Plusieurs remarques, similaires au cas précédent de l'échantillon B, peuvent être effectuées.

- Après 4 mois de lixiviation, l'épaisseur dégradée modélisée est de 920 μ m. Cette valeur peut être comparée à l'épaisseur dégradée déterminée expérimentalement par microscopie électronique à balayage (image BSE) : environ 1000 μ m. La correspondance est donc plutôt bonne.
- L'ettringite disparaît plus tôt en modélisation (720 μ m) qu'expérimentalement (zone d'apparition de l'ettringite déterminée par les profils DRX comprise entre 800 et 1000 μ m).
- Nous notons toujours la décalcification des C-S-H (rapports C/S variant de 1,1 pour le cœur sain à 0,5 pour la partie la plus dégradée).
- Expérimentalement, nous n'avons pas détecté le minéral C₃ASH₄, alors qu'il apparaît en modélisation.
- La zone « d'inertes » a une épaisseur de 400 μ m. Celle mesurée expérimentalement est un peu plus large : 580 μ m.
- Il existe le même phénomène de diffusion d'ions silicate dans le matériau lorsque le front de dégradation se propage dans le liant T1. Il atteint l'abscisse 0,2 mm après 16 jours de lixiviation.

Le modèle rend bien compte d'une épaisseur dégradée plus importante pour le liant B (1200 μ m) que pour le liant T1 (920 μ m).



A $t = 0$, nous distinguons deux zones : la zone externe d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ constituée par le film d'eau et la matrice cimentaire constituée par des C-S-H de rapport C/S = 1,1 (4,6 mol dans la solution porale) et de l'ettringite (0,05 mol).

Figure IV - 22 : Simulation du cœur sain du liant T1 avant la dégradation ($t = 0$)

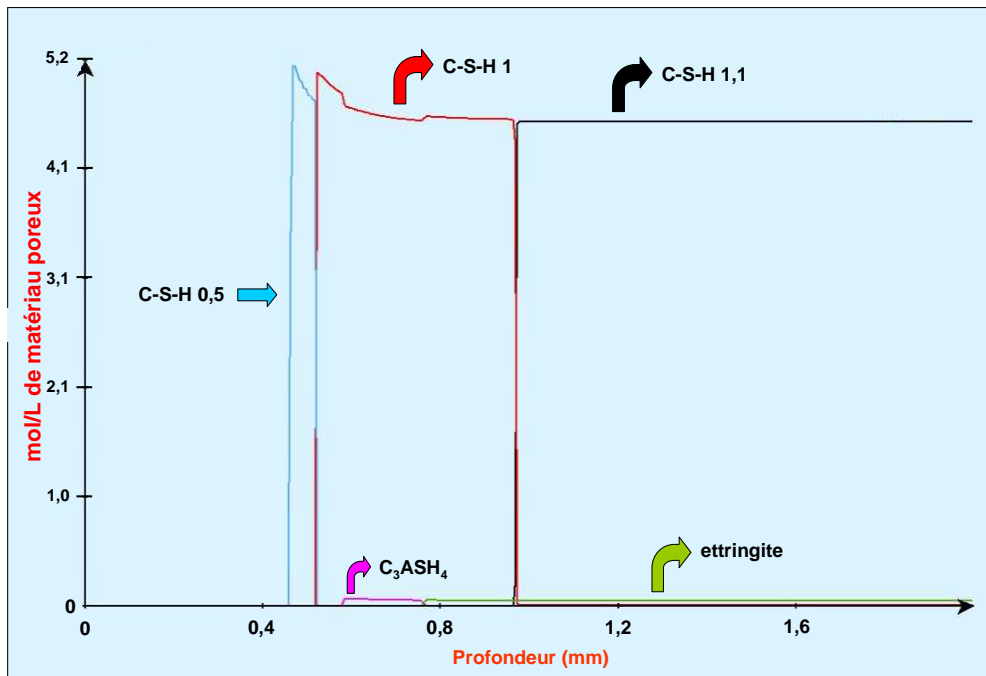


Figure IV - 23 : Résultat de la simulation de la dégradation du matériau T1 après 4 mois de lixiviation par de l'eau déionisée ($\text{pH} = 7$)

5.3.2.2 Durée de lixiviation : 9 mois

La Figure IV - 24 présente les résultats obtenus pour la modélisation de la lixiviation du liant T1 pendant 9 mois.

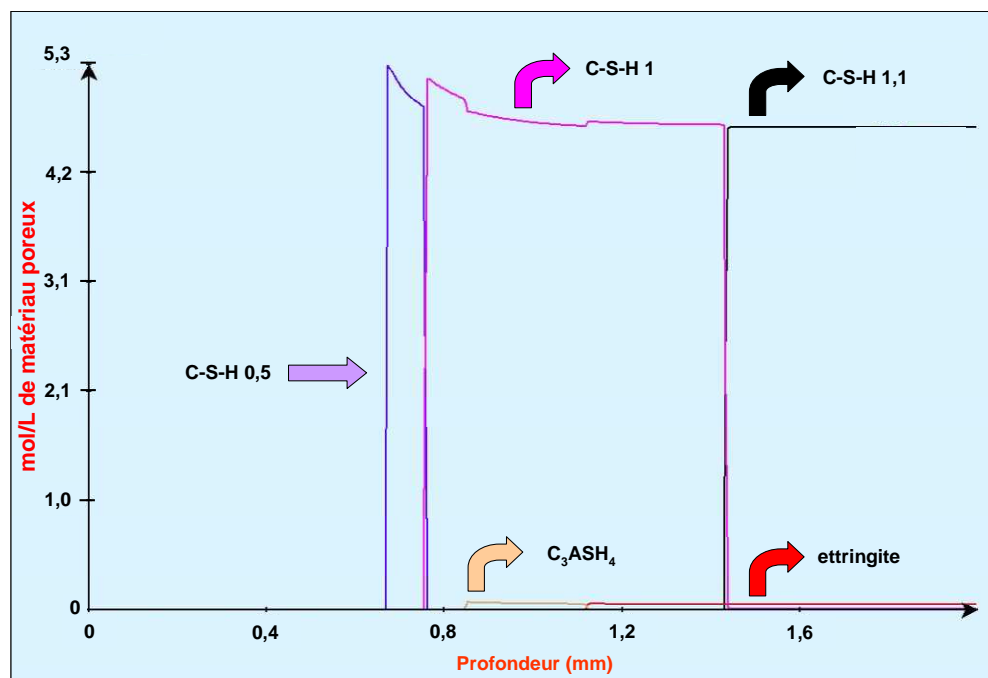


Figure IV - 24 : Résultat de la simulation de la dégradation du matériau T1 après 9 mois de lixiviation par de l'eau déionisée (pH = 7)

La zone saine, déterminée par la présence du C-S-H 1,1 et de l'ettringite apparaît à la profondeur de 1380 μm . Comme dans le cas du liant B, cette épaisseur est supérieure à celle mesurée expérimentalement : 1150 μm à partir des profils C/S et 1100 μm à partir des images BSE.

L'explication de ce phénomène est similaire à celle évoquée concernant le liant B.

La matrice d'inertes modélisée a une épaisseur de 620 μm , celle déterminée expérimentalement, 550 μm . Même si cette dernière valeur est légèrement inférieure à celle prévue par le modèle, il ne semble pas y avoir de recul de l'interface de l'échantillon T1 lixivié.

La vitesse de propagation du front de dégradation modélisé est égale à 83,9 $\mu\text{m}/\text{jour}^{1/2}$.

6. Récapitulatif

Le code de chimie transport HYTEC a permis de modéliser une partie des résultats expérimentaux obtenus en lixiviation sur les pâtes B et T1.

Après ajustement (grâce au coefficient de diffusion et à l'exposant α de la loi d'Archie) du flux de calcium lixivié, la modélisation reproduit correctement les flux d'ions silicate et sulfate. L'accord est un peu moins bon en ce qui concerne les ions

hydroxyle. Une hypothèse serait la non-prise en compte dans le calcul de la lixiviation des phases anhydres.

Les épaisseurs dégradées simulées par le logiciel après 4 mois de lixiviation sont très comparables à celles mesurées expérimentalement (différence d'une centaine de micromètres environ). Nous notons cependant qu'à l'échéance de 9 mois, les épaisseurs dégradées simulées sont supérieures (de 200 μm pour le liant T1 et de 400 μm pour le liant B) à celles mesurées expérimentalement. Nous avons pensé en première approche à un possible recul de l'interface des échantillons lixiviés. La proximité des épaisseurs des zones d'inertes modélisées et déterminées expérimentalement après 9 mois de lixiviation rend cette hypothèse peu probable. Ce sont dans les travaux de Matte [MAT 99] que nous avons trouvé une possible explication. Le flux d'ions calcium lixiviés aurait une double origine : la dissolution des hydrates et la dissolution des anhydres. Seul le premier phénomène est pris en compte dans notre modèle et il est surestimé pour rendre compte de la valeur de flux mesurée expérimentalement. En conséquence, l'épaisseur dégradée est elle aussi surestimée.

Enfin, la modélisation a permis de mettre en évidence que la diffusion des ions silicate se produit vers le milieu extérieur mais aussi vers l'intérieur du matériau au contact de l'eau déionisée, ce qui conduit à une reprécipitation de silicates de calcium hydratés dans le matériau à proximité de la surface.

Bibliographie

- [ADE 92a] Adenot F., Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, Thèse de l'Université d'Orléans, 1992
- [ADE 92b] Adenot F., Buil M., Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water, *Cement and Concrete Research*, vol. 22, 1992, p. 489-495
- [ADE 97] Adenot F., Maury J., Richet C., Long-term prediction of concrete durability in radioactive waste management: influence of the pH of the aggressive solution, dans Al-Manaseer A., Nagataki S., Joshi R.C. (Eds.), *Int. Conf. On Eng. Mat.*, Ottawa, Canada, vol. 2, 1997, p. 117-128
- [BUI 92] Buil M., Revertegat E., Oliver J., A model of the attack of pure water or undersaturated lime solutions on cement, dans T.M. Gilliam, C.C. Wiles (Eds.), *ASTM STP-1123*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 1992; p. 227-241
- [DEW 07] De Windt L., Badreddine R., Lagneau V., Long-term reactive transport modelling of stabilized / solidified waste : from dynamic leaching tests to disposal scenarios, *Journal of Hazardous Materials*, vol. B139, 2007, p. 529-536
- [FLI 34] Flint E.P., Wells L.S., Study of the system CaO-SiO₂-H₂O at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates, *Journal of Research – National Bureau of Standards*, vol. 12, 1934, p. 751-783
- [LAG 00] Lagneau V., Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux ; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 21 décembre 2000
- [MAT 99] Matte V., Durabilité des bétons à ultra hautes performances : Rôle de la matrice cimentaire, Thèse de l'ENS Cachan et de l'Université de Sherbrooke, 1999
- [PEY] Peycelon H., Communication personnelle
- [RIC 04] Richet C., Le Bescop P., Gallé C., Peycelon H., Béjaoui S., Pointeau I., L'Hostis V., Bary B., Dossier de synthèse sur le comportement à long terme des colis : dossier de référence phénoménologique « colis béton » 2004, RT-DPC/SCCME 04-679-A
- [Tay 50] Taylor H.F.W, Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures, *Journal of Chemical Society*, 1950, p. 3682-3690

- [VAN 97] Van Der Lee J., Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence des colloïdes, Thèse de l'Ecole Normale Supérieure des Mines de Paris, 1997, p. 200
- [VAN 98] Van Der Lee J., Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Technical Report LHM/RD/98/39, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, 1998, p.99

CONCLUSION GENERALE

Conclusions

L'objectif de ce travail était de développer un matériau cimentaire qui présente des caractéristiques physico-chimiques compatibles avec un environnement argileux : pH de la solution interstitielle proche de 11 et échauffement durant l'hydratation inférieur à 20 °C. Les bétons doivent également être de type hautes performances (résistance en compression supérieure à 70 MPa), présenter des retraits modérés et posséder une ouvrabilité plastique.

La plupart des objectifs qui nous ont été fixés ont été atteints durant cette étude.

Après s'être focalisée sur les ciments silico-calciques, l'étude bibliographique a permis de comprendre comment le pH de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire peut être diminué grâce à l'ajout de pouzzolanes (cendres volantes et fumée de silice) et de laitier (liant hydraulique plus riche en silice que le clinker Portland).

L'ajout de pouzzolanes à des ciments Portland classiques présente en effet plusieurs avantages :

- la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formée lors de l'hydratation du ciment Portland est en partie responsable du pH élevé de la solution interstitielle (tampon à pH ~12,5). Elle peut être convertie en silicates de calcium hydratés $(\text{CaO})_x-(\text{SiO}_2)_y-(\text{H}_2\text{O})_z$ ou C-S-H par réaction pouzzolanique,
- le rapport Ca/Si des C-S-H décroît, ce qui a pour conséquence de diminuer leur pH d'équilibre et d'augmenter leur capacité de sorption des cations (donc des alcalins, très solubles et responsables des valeurs les plus élevées du pH des solutions interstitielles),
- le clinker est dilué par les ajouts ce qui peut mener à une diminution des chaleurs dégagées lors de l'hydratation.

La fumée de silice présente la plus grande réactivité pouzzolanique et a donc été systématiquement introduite dans les liants étudiés.

Plusieurs systèmes réactionnels prometteurs ont été identifiés à partir de la littérature.

- Les liants binaires CEM I / fumée de silice : la fumée de silice présente une forte activité pouzzolanique au jeune âge. Selon la bibliographie, sa teneur dans le liant doit être supérieure à 20 % pour consommer en totalité la portlandite formée par hydratation du clinker [HON 02]. Ce résultat montre que la teneur en fumée de silice à mettre en œuvre pour atteindre l'objectif fixé est très supérieure aux valeurs usuelles (inférieures ou égales à 10 % de la masse du liant). Les ciments commerciaux ne peuvent donc pas être utilisés.

Ce composé améliore par ailleurs certaines propriétés des matériaux obtenus en provoquant une limitation du ressuage, un affinement de la porosité, une réduction de la porosité et des coefficients de diffusion ainsi qu'une augmentation des résistances mécaniques. Plusieurs difficultés sont toutefois prévisibles :

- ☞ problème de mise en œuvre lié à la forte demande en eau de la fumée de silice,
- ☞ retrait endogène élevé des formulations à faible rapport eau / liant suite à l'affinement du réseau poreux,
- ☞ dispersion difficile de la fumée de silice au sein du matériau, ses grains ayant une forte tendance à l'agglomération.

- Les liants ternaires CEM I / fumée de silice / cendres volantes et CEM I / fumée de silice / laitier : l'utilisation d'un liant ternaire constitué de ciment Portland et de deux composés, l'un à cinétique rapide (fumée de silice), l'autre à cinétique lente (cendres volantes ou laitier), devrait permettre de résoudre certaines des difficultés attendues avec les liants binaires suite à une réduction du dosage en fumée de silice.

L'étude des matériaux bas pH développés au Canada, au Japon, en Suède et en Finlande nous a permis de mettre en évidence les paramètres importants pour la formulation d'un béton bas pH, haute résistance et faible chaleur d'hydratation. Les teneurs en liant et en eau des bétons doivent faire l'objet d'un compromis (Tableau C - 1). Par ailleurs, l'ajout de superplastifiant aux formulations semble inévitable.

	Faible teneur en liant	Faible teneur en eau
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Peu de portlandite produite • Faible échauffement 	<ul style="list-style-type: none"> • Résistance en compression élevée
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Faible résistance en compression 	<ul style="list-style-type: none"> • Mauvaise ouvrabilité • Taux d'hydratation limité

Tableau C - 1 : Influence des teneurs en liant et en eau sur les propriétés des bétons bas pH

Le premier chapitre s'est terminé par la sélection de cinq liants pour la suite de l'étude : un binaire, trois ternaires et un quaternaire (Tableau C - 2).

	CEM I	CEM V	Fumée de silice	Cendres volantes	Laitier
B	60 %	-	40 %	-	-
T1	37,5 %	-	32,5 %	30 %	-
T2	37,5 %	-	32,5 %	-	30 %
T3	20 %	-	32,5 %	-	47,5 %
Q	-	60 %	40 %	-	-

Tableau C - 2 : Composition des liants bas pH étudiés dans ce travail

Des bétons ont ensuite été préparés à partir de ces liants. Malgré leur forte teneur en ajouts, ils ont pu être mis en œuvre avec les outils classiques du génie civil. Ils présentent des résistances en compression supérieures à 70 MPa après 90 jours de cure, des retraits modérés de l'ordre de – 500 $\mu\text{m}/\text{m}$, des échauffements en cours d'hydratation inférieurs à 20 °C (mesurés sur mortiers normalisés en conditions semi-adiabatiques) et des affaissements supérieurs à 10 cm au cône d'Abrams. Les valeurs des pH des solutions interstitielles des bétons B, T1 et T2 âgés de 20 mois et du béton T3 âgé de 7 mois sont comprises entre 10,7 et 11,6. Même si le pH cible n'a pas été atteint pour toutes les formulations, il est fortement réduit par rapport à celui d'un béton de ciment Portland (environ 13,5).

Dans la mesure où les granulats ne sont pas réactifs, l'évolution chimique du béton n'est gouvernée que par celle de la pâte. L'étude de l'hydratation de ces matériaux bas pH a donc été effectuée sur pâtes.

Les pâtes bas pH présentent des différences par rapport à un témoin à base de CEM I :

- porosité totale supérieure, mais structure poreuse affinée,
- chaleur d'hydratation limitée par l'ajout de pouzzolanes,
- teneur en portlandite nulle (T1, T2, T3 et Q) ou diminuée d'un facteur 4 (B) à l'échéance de deux ans,
- pH de la solution interstitielle compris entre 11,7 et 12,2 après un an de cure, réduit d'au moins une unité par rapport à celui d'un ciment Portland. Cette forte

baisse de pH est due à la réduction de la teneur en alcalins de leur solution interstitielle d'un facteur 20 à 200 ainsi qu'à une diminution des rapports CaO/SiO₂ de leur C-S-H (1,1 à 1,5).

Nous notons que les valeurs de pH obtenues sur pâtes sont supérieures à celles mesurées sur bétons. Cet écart peut provenir d'une meilleure dispersion de la fumée de silice dans les bétons suite à une augmentation du cisaillement lors du malaxage en raison de la présence de granulats. Nous avons en effet observé au MEB la persistance de nombreux amas de fumée de silice de plusieurs centaines de micromètres dans les pâtes, réduits dans les bétons.

Nous avons montré que le pH de la solution interstitielle des pâtes bas pH est gouverné par l'équilibre de dissolution des silicates de calcium hydratés. A partir de ce résultat, nous avons développé une méthode permettant d'estimer simplement le pH de leur solution interstitielle sans procéder à une extraction sous forte pression : le pH est mesuré sur des suspensions cimentaires préparées à partir de pâte broyée et d'eau déminéralisée (rapport volume d'eau / masse de ciment = 9 mL/g) et agitées pendant 24 heures.

La dernière partie du chapitre III a permis de montrer que la sorption des alcalins par la matrice cimentaire des liants bas pH est réversible, mais leur relâchement dans le temps est étalé.

Le dernier chapitre avait pour objectif d'étudier la durabilité des pâtes bas pH lorsqu'elles sont immergées dans de l'eau désionisée. Les quatre pâtes B, T1, T2 et T3 lixiviées présentent des flux de calcium relâchés environ quatre fois plus faibles qu'une pâte de CEM I. Ainsi, le flux est de seulement 2,4 mmol/dm²/jour^{1/2} pour les pâtes T1 et T3, au lieu de 13 mmol/dm²/jour^{1/2} pour une pâte de ciment Portland.

Dans le cas des pâtes bas pH, le relâchement des ions calcium est équilibré non seulement par les ions OH⁻, mais aussi par les ions silicate et sulfate.

Les pâtes bas pH possèdent peu (T2, B) ou pas (T1, T3) de portlandite au moment de la mise en lixiviation dans l'eau désionisée. L'absence de portlandite est d'ordinaire, pour les pâtes de ciment Portland, un très bon indicateur de la dégradation. Différentes techniques ont donc été testées pour tenter de déterminer malgré tout la position du front de dissolution. Deux d'entre elles semblent complémentaires et donnent des résultats similaires : le contraste des images obtenues à partir des électrons rétrodiffusés lors d'analyse au microscope électronique à balayage, et la détermination de l'évolution des rapports C/S depuis la surface exposée jusqu'au cœur sain par analyse EDS. Les échantillons bas pH présentent des épaisseurs dégradées plus faibles que celles observées sur une pâte de CEM I. Les valeurs minimales sont obtenues pour les pâtes T1 et T2.

La modélisation de la dégradation a été réalisée à l'aide du logiciel HYTEC couplant chimie et transport. Deux paramètres (le coefficient de diffusion et son évolution avec la porosité) ont été ajustés de façon à rendre compte du flux de calcium lixivié. Dans ces conditions, le modèle reproduit correctement les flux d'ions silicate et sulfate lixiviés par les pâtes B et T1 après 4 mois de lixiviation ainsi que les épaisseurs dégradées. L'accord est un peu moins bon en ce qui concerne les épaisseurs dégradées à 9 mois. Ce phénomène pourrait provenir du fait que dans le modèle, il est considéré que le flux de calcium lixivié ne provient que de la dissolution des hydrates alors qu'en réalité il existerait également une contribution liée à la dissolution du clinker.

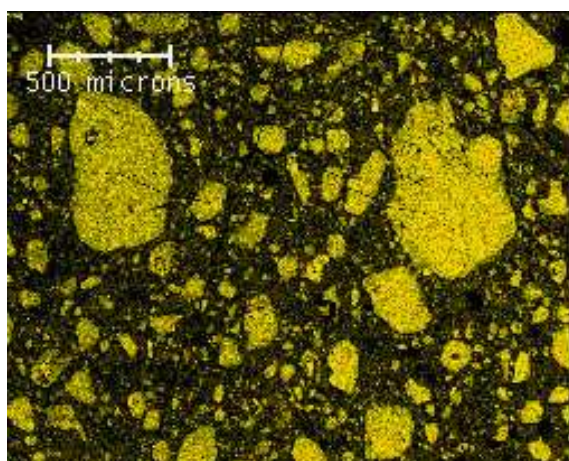
Perspectives

Nous pourrions distinguer les perspectives à court terme et celles à long terme.

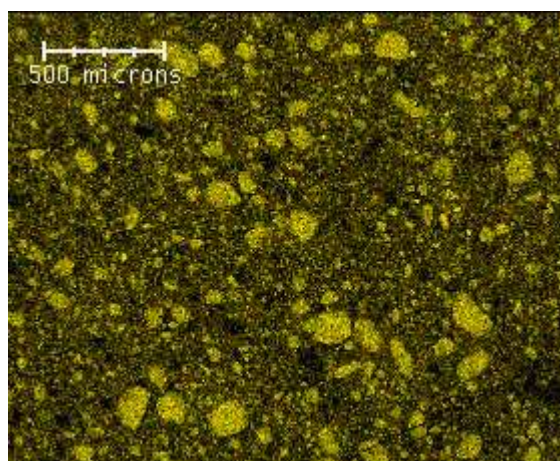
Nous avons constaté que la dispersion de la fumée de la silice dans les pâtes de liants bas pH est hétérogène, et qu'à l'échéance d'un an, des amas de plusieurs centaines de micromètres subsistent encore. Cette mauvaise dispersion, moins marquée dans les bétons, semble être à l'origine de différences de comportement entre ces derniers et les pâtes, dont la plus notable est le pH des solutions interstitielles. Il paraît donc nécessaire de formuler des pâtes dans lesquelles la fumée de silice serait mieux dispersée.

Un stage effectué par Nicolas Maubec est en cours au L2ED au CEA de Marcoule sur la dispersion de la fumée de silice dans les pâtes de ciment.

Différentes voies seront comparées dans le but d'améliorer la dispersion de la fumée de silice au sein de la pâte : introduction de la fumée de silice sous forme de slurry, cobroyage avec les autres constituants du liant, traitement acide de la fumée de silice avant utilisation, modification des conditions de malaxage, défloculation à l'aide de tensio-actifs. D'ores et déjà, des résultats prometteurs ont été obtenus avec une fumée de silice densifiée Condensil de granulométrie plus fine que la fumée de silice Chryso Silica (Figure C - 1).



Fumée de silice Chryso Silica



Fumée de silice Condensil

Figure C - 1 : Cartographies élémentaires de silicium réalisées sur des pâtes contenant 40 % de fumée de silice et 60 % de CEM I (E/L = 0,5) âgées de 16 mois (gauche) et 28 jours (droite)

La quantité de portlandite a été mesurée dans une pâte formulée à partir du binaire B, mais en utilisant la fumée de silice Condensil. La teneur en portlandite est de 1,7 % après 28 jours d'hydratation soit 3 fois moins importante que dans le même matériau formulé avec de la fumée de silice Chryso Silica.

Compte-tenu de la difficulté de préparer une pâte modèle de la phase liante des bétons, il serait judicieux d'effectuer une étude plus poussée des bétons : détermination du rapport CaO/SiO_2 des C-S-H, de l'évolution de la teneur en portlandite au cours du temps, étude par DRX de la pâte. Ces résultats nous permettront peut être d'expliquer les différences de pH mesurées entre les pâtes et les bétons. Il pourrait aussi être intéressant de reformuler des bétons en utilisant des

granulats siliceux et d'observer l'impact sur les propriétés mécaniques, chimiques et microstructurales du matériau.

La fraction d'alcalins relâchée dans la solution interstitielle représente 20 % dans le cas d'une pâte de CEM I, 7 % dans celui d'une pâte de CEM V, et moins de 1 % dans les matériaux bas pH. Il semble que les ajouts permettent de retenir dans la matrice cimentaire une grande quantité d'alcalins. Cependant, leur localisation au sein des hydrates reste à préciser. Plusieurs phases pourraient jouer un rôle important : les amas résiduels de fumée de silice, les C-S-H et, dans le cas des ciments contenant du laitier, les silicates de magnésium hydratés ainsi qu'un composé de type hydrotalcite. Les cendres volantes et le laitier présents en forte teneur dans les ciments bas pH apportent par ailleurs dans le système des ions Al^{3+} capables de se substituer de façon isomorphe au silicium Si^{4+} des sites tétraédriques des C-S-H. L'impact de cette substitution, et du déficit de charge qu'elle engendre, sur les propriétés de sorption de ces hydrates est donc posé. Par ailleurs, le type de rétention mis en œuvre est à déterminer. Ces éléments sont primordiaux pour juger de la capacité effective des liants bas pH à réduire le panache alcalin qui pourrait être relâché ans le stockage. Une thèse, menée par Idir Rachida, sur l'étude des mécanismes de fixation des alcalins par les C-S-H est en cours au LMDC de Toulouse.

La modélisation des essais de lixiviation doit être étendue aux formulations T2 et T3. Une description plus approfondie du cœur sain des pâtes étudiées est nécessaire pour résoudre le problème de la surestimation par le modèle de l'épaisseur dégradée.

Par ailleurs, le coefficient de diffusion du cœur sain des pâtes ainsi que des bétons bas pH reste à déterminer ainsi que son évolution avec la porosité.

Dans un second temps, il serait intéressant d'effectuer des lixiviations avec une eau plus représentative de celle du site de stockage que l'eau désionisée utilisée jusqu'à présent et très agressive vis-à-vis des matériaux (Tableau C - 3) [GAU 06].

Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	pH
30	34	32	7,1	15	14	7

Tableau C - 3 : Composition de la solution souterraine dans le massif Callovo Oxfordien de Bure (mmol/L) [GAU 06]

Enfin, dans l'hypothèse où l'utilisation des bétons bas pH serait étendue au stockage des déchets de haute activité thermogènes, il conviendrait d'étudier l'impact d'une évolution de température jusqu'à 80°C sur l'évolution physico-chimique de ces matériaux.

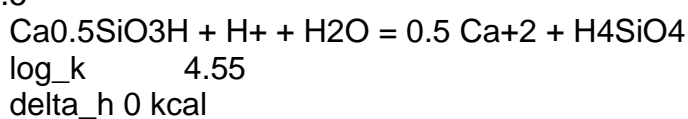
- [HON 02] Hong S-Y., Glasser F.P., Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina, *Cement and Concrete Research.*, vol. 32, 2002, p. 1101-1111
- [GAU 06] Gaucher E., Blanc P., Bardot F., Braibant G., Buschaert S., Crouzet C., Gautier A., Girard J-P., Jacquot E., Lassin A., Negrel G., Tournassat C., Vinsot A., Altmann S., Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale, *Comptes Rendus Geoscience*, vol. 338, 2006, p. 917-930

ANNEXES

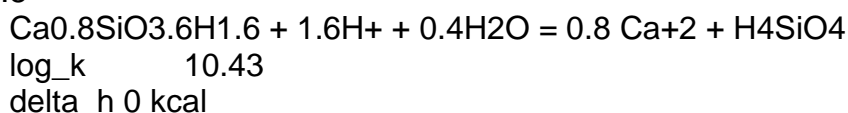
Annexe 1

Base de données des constantes thermodynamiques des phases cimentaires utilisées par le logiciel PHREEQ (la base de données utilisée par le logiciel Chess est la même au formalise près)

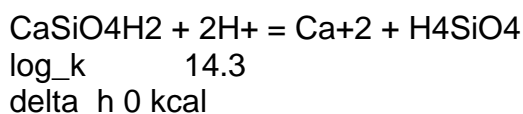
CSH0.5



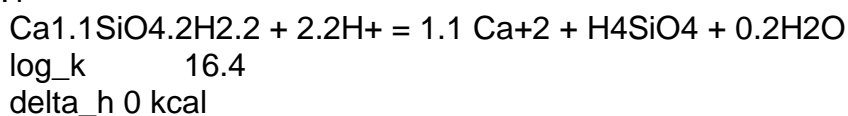
CSH0.8



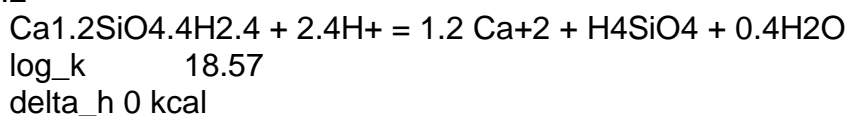
CSH1



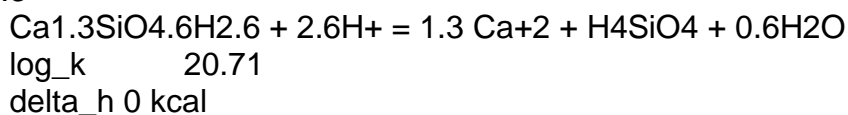
CSH1.1



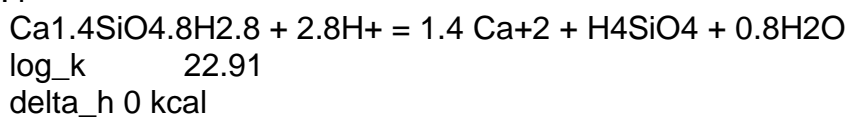
CSH1.2



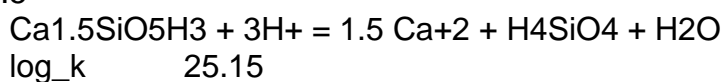
CSH1.3



CSH1.4

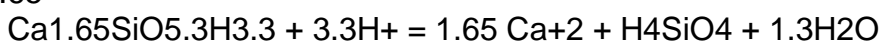


CSH1.5



delta_h 0 kcal

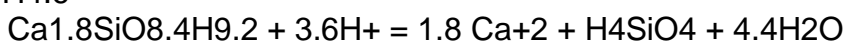
CSH1.65



log_k 28.56

delta_h 0 kcal

C1.8SH4.6



log_k 33.33

delta_h 0 kcal

Ettringite



log_k 55.19

delta_h -80.32 kcal

Monosulfo



log_k 71.34

delta_h -120.0 kcal

Monocarbo



log_k 69.57

delta_h 0 kcal

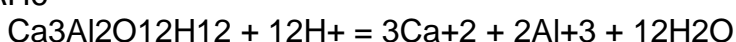
Hemicarbo



log_k 85.41

delta_h 0 kcal

C3AH6



log_k 78.65

delta_h -137.0 kcal

HGSiLow



log_k 76.11

delta_h 0 kcal

HGSiHigh



log_k 72.63

delta_h 0 kcal

C2ASH8



log_k 49.58
delta_h 0 kcal

C2AH8

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}\text{H}_{16} + 10\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 13\text{H}_2\text{O}$
log_k 59.48
delta_h 0 kcal

CAH10

$\text{CaAl}_2\text{O}_{14}\text{H}_{20} + 8\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 14\text{H}_2\text{O}$
log_k 37.65
delta_h 0 kcal

C4AH13

$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{20}\text{H}_{26} + 14\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 20\text{H}_2\text{O}$
log_k 103.76
delta_h 0 kcal

Portlandite

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$
log_k 22.880
delta_h -30.69 kcal

M4AH10

$\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_{17}\text{H}_{20} + 14\text{H}^+ = 4\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 17\text{H}_2\text{O}$
log_k 73.26
delta_h 0 kcal

M6AH13

$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}\text{H}_{26} + 18\text{H}^+ = 6\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 22\text{H}_2\text{O}$
log_k 105.0
delta_h 0 kcal

Gypsum

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$
log_k -4.59
delta_h -0.109 kcal
-analytic 68.2401 0.0 -3221.51 -25.0627

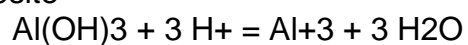
Al(OH)₃(a)PQ

$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
log_k 10.38
delta_h -27.045 kcal

Al(OH)₃(a)DD

$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
log_k 8.12
delta_h -27.045 kcal

Gibbsite



log_k 7.15

delta_h -22.800 kcal

Calcite

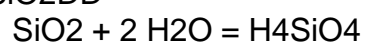


log_k -8.480

delta_h -2.297 kcal

-analytic -171.9065 -0.077993 2839.319 71.595

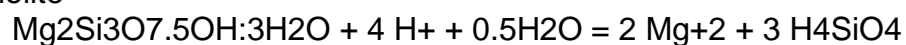
amSiO2DD



log_k -2.85

delta_h 3.340 kcal

Sepiolite



log_k 15.760

delta_h -10.700 kcal

Annexe 2

Profils DRX des matériaux bas pH étudiés en lixiviation

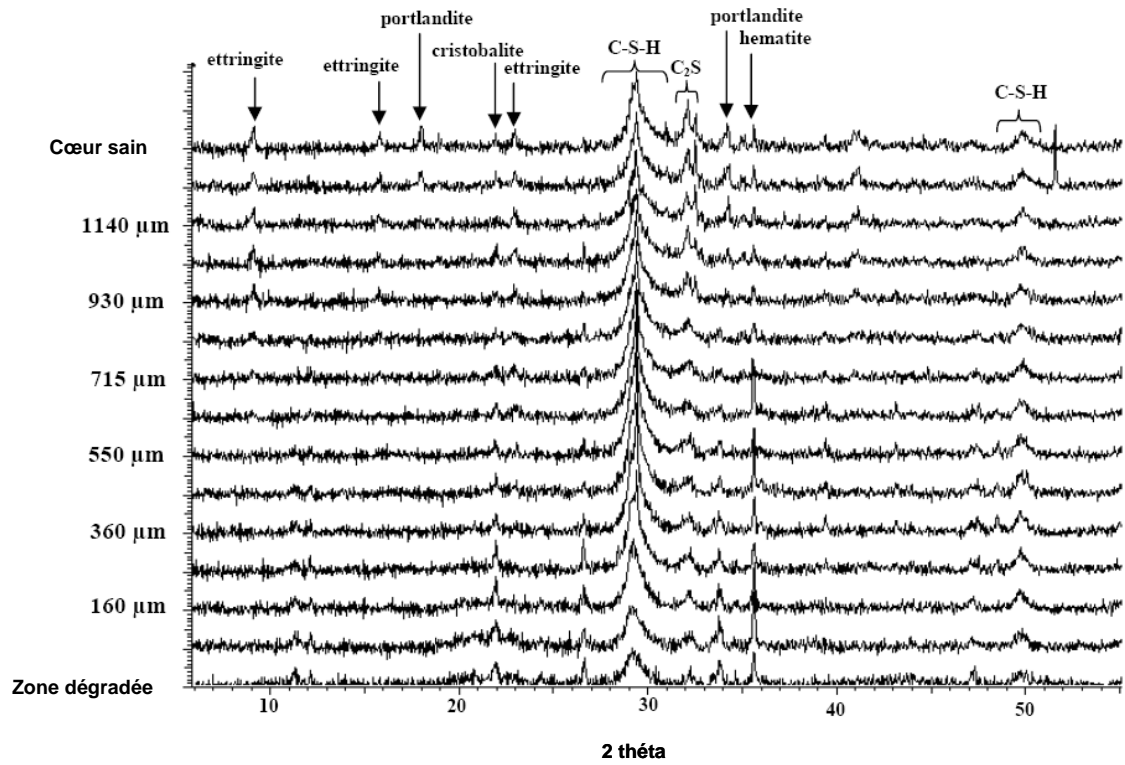


Figure A - 1 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant B lixiviée pendant 4 mois

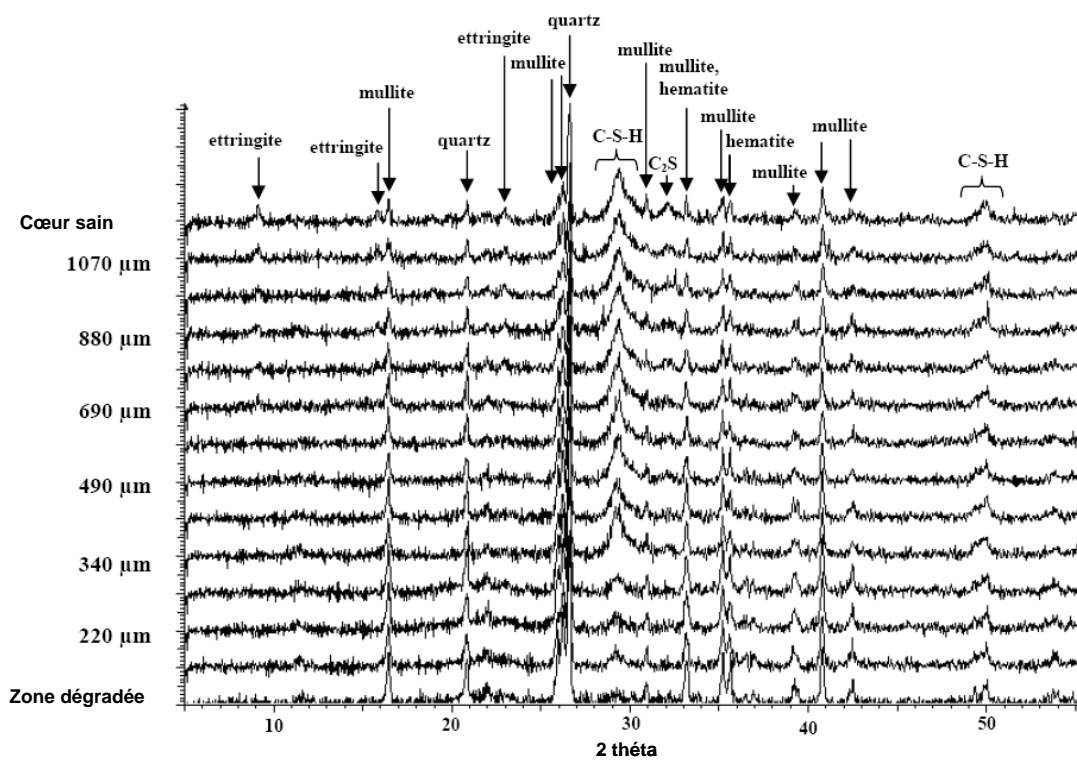


Figure A - 2 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T1 lixiviée pendant 4 mois

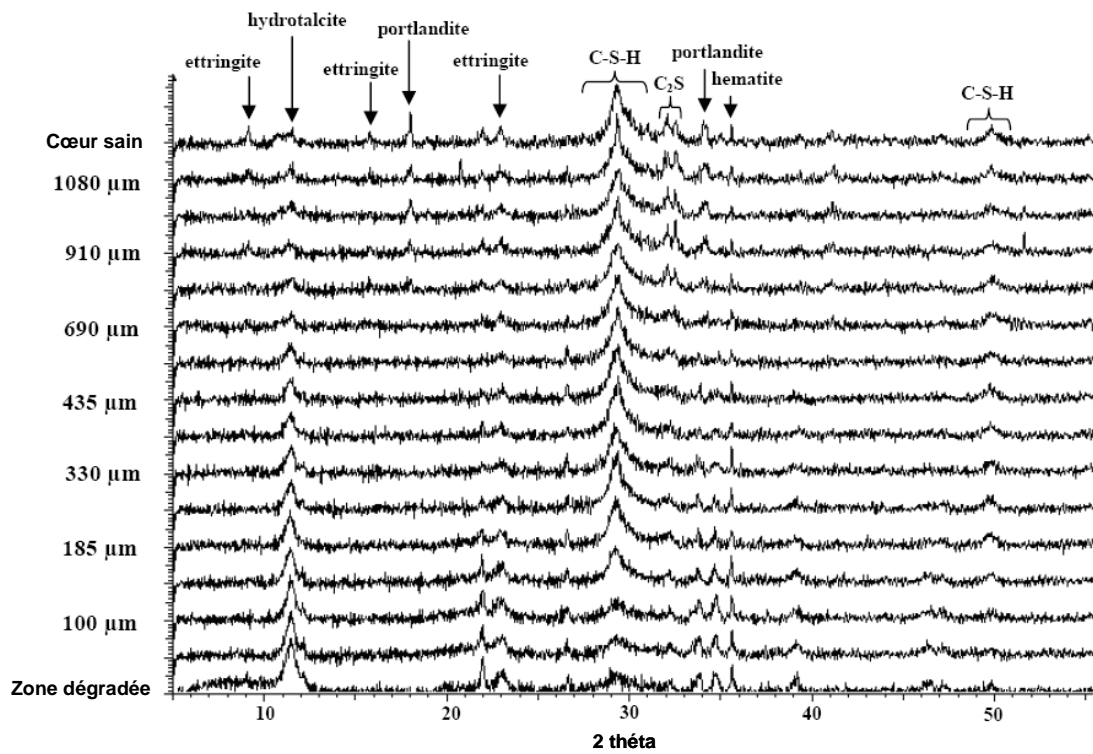


Figure A - 3 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T2 lixiviée pendant 4 mois

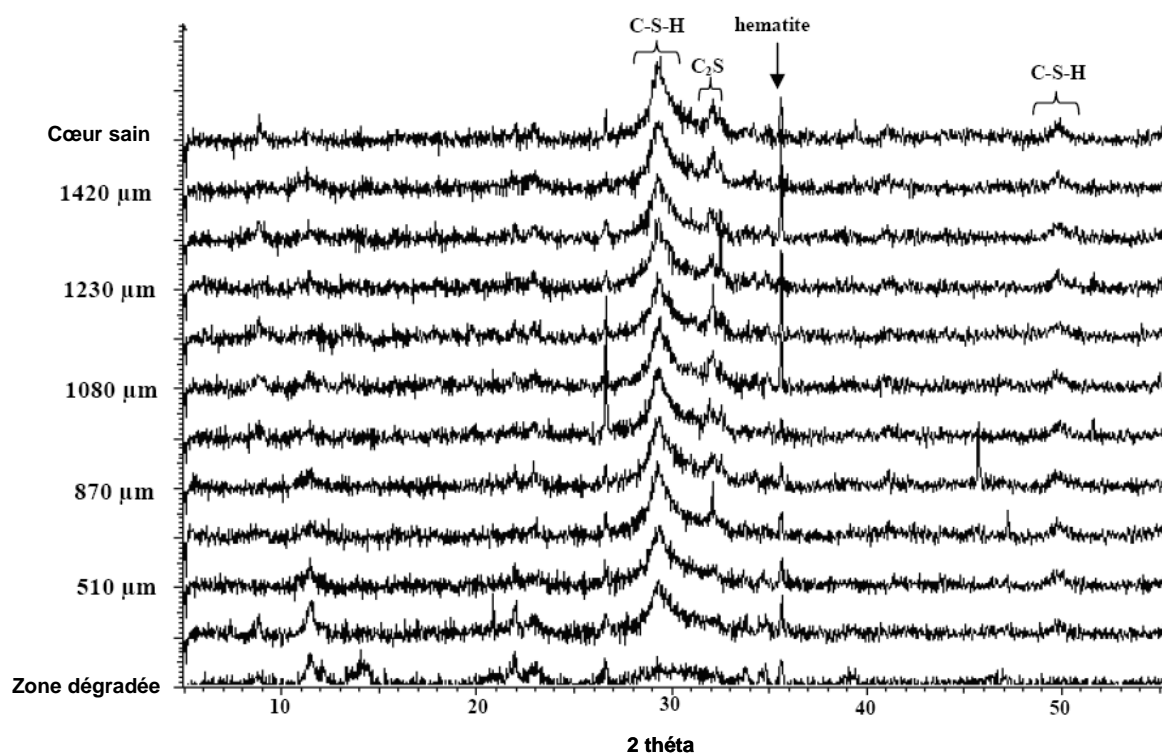


Figure A - 4 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T3 lixiviée pendant 4 mois

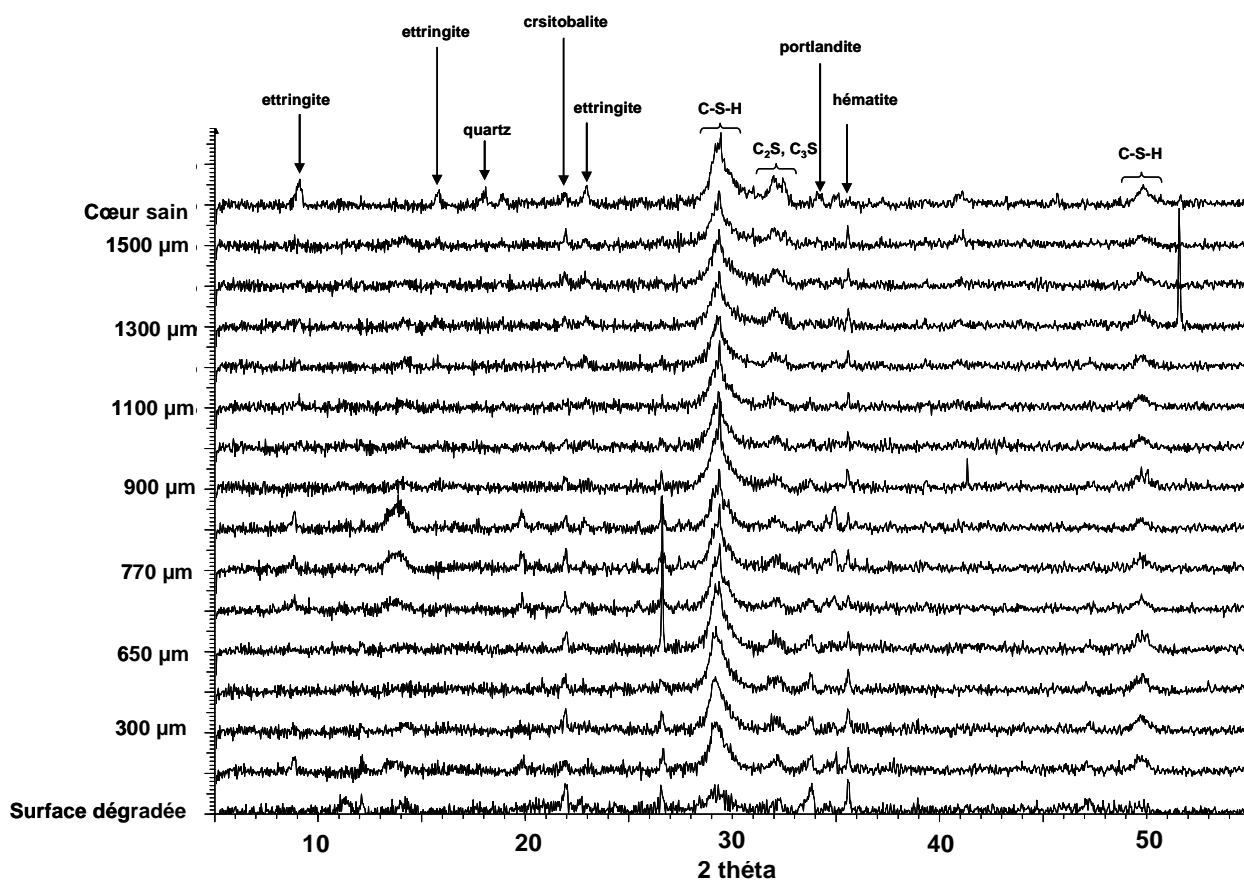


Figure A - 5 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant B lixiviée pendant 9 mois

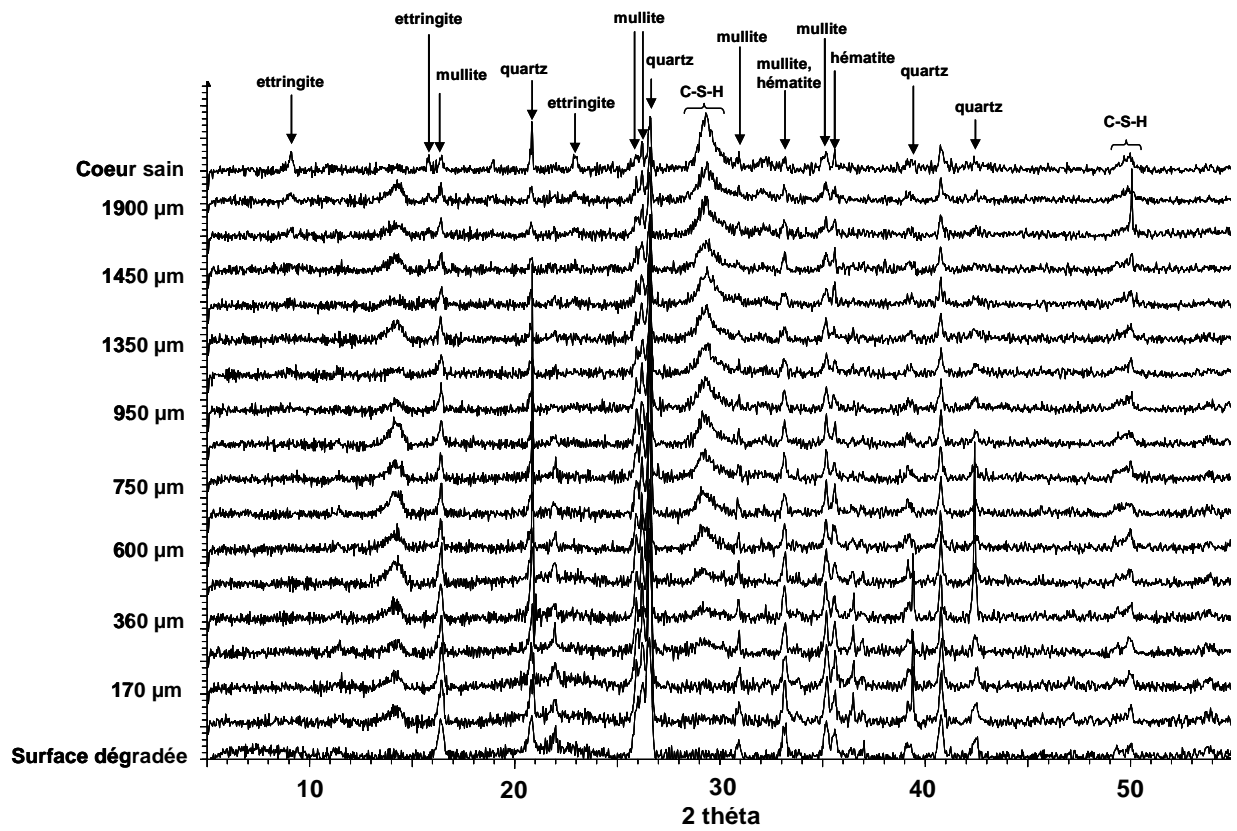


Figure A - 6 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T1 lixiviée pendant 9 mois

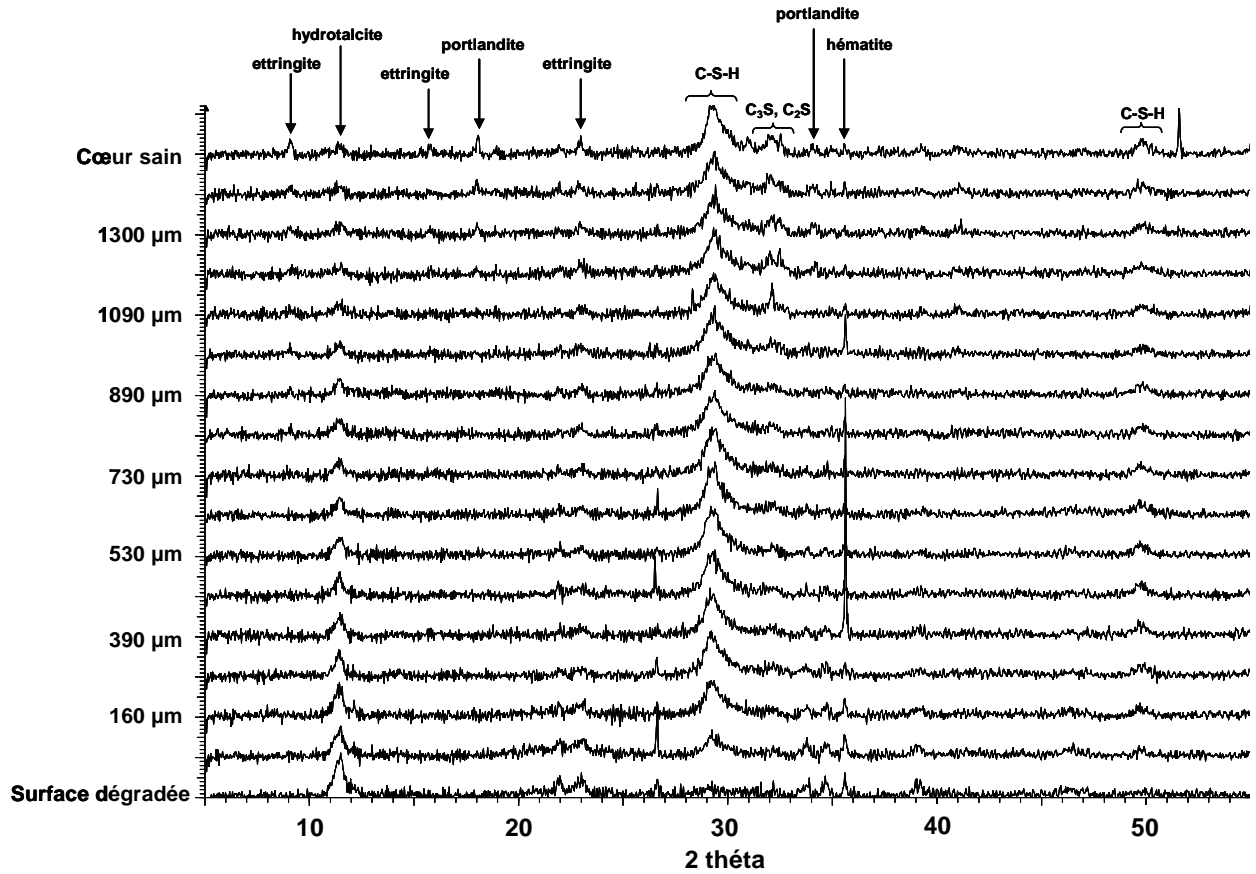


Figure A - 7 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T2 lixiviée pendant 9 mois

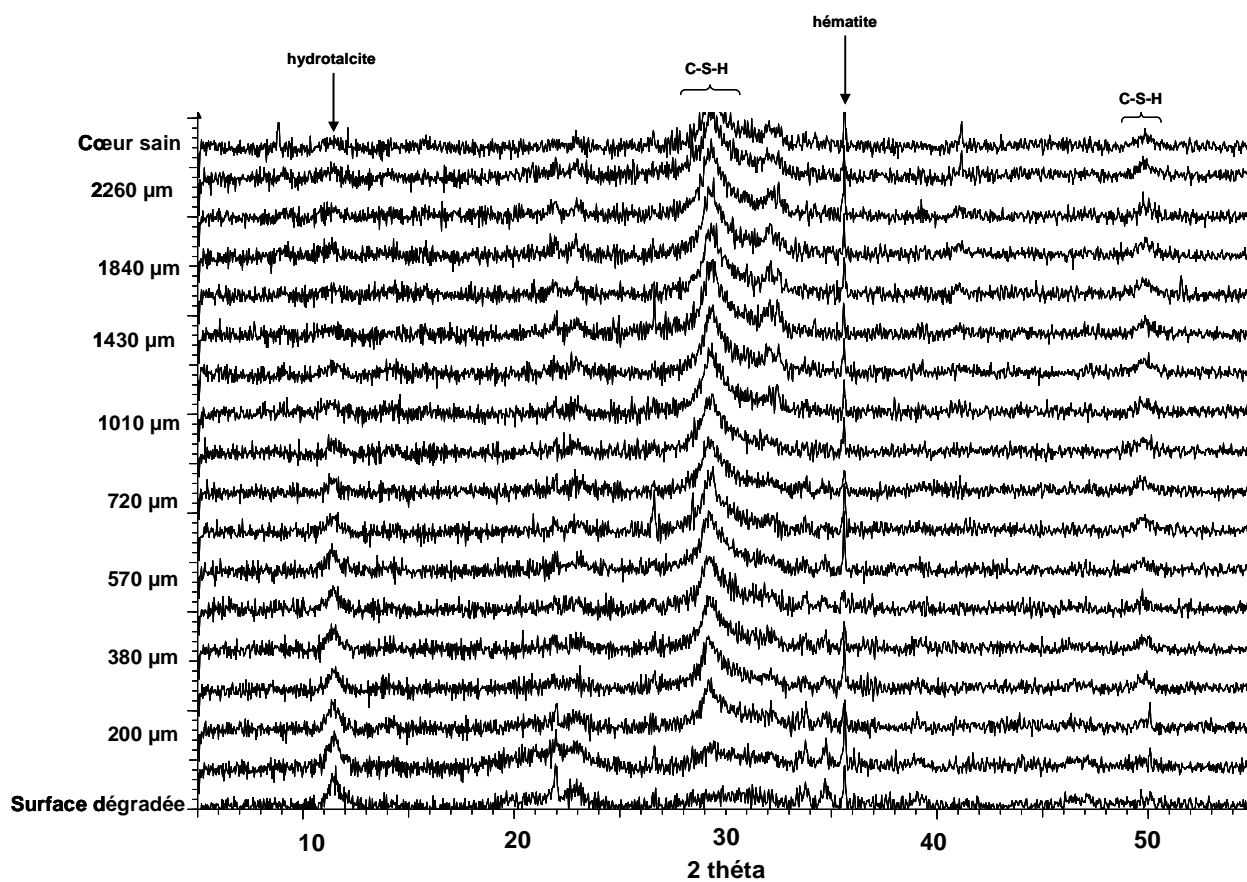


Figure A - 8 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de liant T3 lixiviée pendant 9 mois