



HAL
open science

Etude du phénomène de l'expansion sulfatique dans les bétons : comportement des enrobés de déchets radioactifs sulfatés

Guanshu Li

► **To cite this version:**

Guanshu Li. Etude du phénomène de l'expansion sulfatique dans les bétons : comportement des enrobés de déchets radioactifs sulfatés. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994. Français. NNT : . tel-00523043

HAL Id: tel-00523043

<https://pastel.hal.science/tel-00523043>

Submitted on 4 Oct 2010

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 pour obtenir le grade de docteur de

L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : Structures et Matériaux

par **LI Guanshu**

**ETUDE DU PHENOMENE D'EXPANSION
SULFATIQUE DANS LES BETONS :
COMPORTEMENT DES ENROBES
DE DECHETS RADIOACTIFS SULFATES**

Soutenue le 27 septembre 1994 à Paris

Devant le jury d'examen composé de MM :

*Micheline MORANVILLE-REGOURD
André RAHARINAIVO
Anne-Marie PAILLERE
Alain EHRLACHER
Jacques GRANDET
Patrick LE BESCOP*

*Président et rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur*

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé dans la Section d'Etude des Matériaux (SEM), au sein du Service d'Etude des Stockages des Déchets (SESD) du C.E.A. Je tiens à présenter mes remerciements aux différents responsables du SESD et de la SEM qui se sont succédés au cours de ma thèse, pour tous les moyens qu'ils m'ont accordés pour mener à bien cette étude.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur M. BUIL, le premier initiateur de cette étude, ainsi qu'à Monsieur P. LE BESCOP qui fut tout au long de ce travail mon principal conseiller et interlocuteur. Ils m'ont accordé toute leur sympathie et fait profiter de leurs compétences et conseils.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame A.M. PAILLÈRE pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant la responsabilité de la direction de ma thèse malgré sa lourde charge de travail.

Je suis très reconnaissant à Madame M. MORANVILLE-REGOURD, d'avoir si aimablement accepté de juger ce travail et de présider le jury de ma soutenance. Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur A. RAHARINAÏVO pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'être le rapporteur de cette thèse. La qualité de leurs travaux de chercheurs a été pour moi une précieuse source d'inspiration.

Je tiens à remercier sincèrement Messieurs A. EHRLACHER et J. GRANDET pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je tiens à présenter particulièrement tous mes remerciements à Madame E. REVERTEGAT et Monsieur J.M. TORRENTI, responsables successifs du Laboratoire de Recherches sur les Bétons (LRB) de la SEM, qui ont fait tous les efforts pour que ma thèse se déroule dans des conditions normales. Leur humanisme et leur aide ont beaucoup contribué à l'avancement de mes travaux.

Je souhaite remercier également Messieurs P. LOVERA et F. ADENOT, qui à travers nos nombreuses discussions, m'ont permis de profiter de leurs connaissances scientifiques.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs H. HORNAIN et N. RAFAI, du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux (LERM), qui ont réalisé les observations en microscopie électronique.

Je profite de cette occasion unique qui m'est offerte pour saluer toutes les personnes qui m'ont encouragé par leur amitié et leur contribution particulière et avec qui j'ai partagé de très bons moments, plus particulièrement Messieurs R. JUNCA, E. ZWIANZEK, P. REYTIER, A. BERNARD, C. IMBERT et V. ZINGARELLI.

RESUME

Le problème d'attaque des bétons par sulfates demeure d'actualité dans le domaine du stockage des déchets radioactifs, parce que certains déchets contiennent des sulfates. Le présent rapport contribue à l'étude des mécanismes de dégradation des enrobés de déchets radioactifs par sulfate.

Les systèmes expansifs $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sans et avec alcalins ont été étudiés. Dans le système sans alcalins, c'est la formation de l'ettringite secondaire par apport d'eau externe qui conduit à l'expansion importante par effet stérique. Dans le système avec alcalins, les comportements d'expansion sont complètement différents. Un nouveau minéral baptisé "phase U", de type AFm incorporant du sodium, a été mis en évidence. Il semble être le responsable de l'expansion observée. Les conditions de formation, le produit de solubilité, les méthodes de synthèse et les distances interréticulaires de la phase U ont été discutés.

Les différentes configurations des enrobés réels ont été ensuite étudiés, le comportement étant lié notamment à la phase U, très peu étudiée jusqu'à présent en milieu de ciment. Nous avons retenu comme mécanismes expansifs possibles soit la formation de la phase U secondaire, soit la transformation de la phase U en ettringite, soit la transformation de la thénardite en mirabilite.

La première hypothèse a été validée sur un système simplifié, la modélisation de toutes les configurations des enrobés par les bilans massique et volumique nous permet de déterminer théoriquement la répartition massique des hydrates et d'estimer l'expansion par formation de la phase U secondaire. La deuxième hypothèse a été aussi parfaitement vérifiée : l'observation de l'expansion et l'analyse minéralogique des échantillons contenant la phase U et subissant la lixiviation dans différentes solutions nous permettent de supposer que l'expansion est provoquée par la répulsion électrique interparticulaire d'ettringite colloïdale, issue de la transformation de la phase U initiale et formée en présence de chaux. La cinétique de transformation de la phase U en ettringite a été suivie expérimentalement et analysée avec la théorie de la diffusion. La troisième hypothèse n'a pas été validée.

En conclusion, la phase U peut provoquer une expansion par deux principaux mécanismes se manifestant individuellement ou simultanément : la formation de la phase U secondaire et la transformation de la phase U en ettringite colloïdale en présence de chaux. Le présent travail constitue une première étape importante et nécessaire pour prédire la durabilité d'une structure du stockage de déchets radioactifs sulfatés.

Mots clefs : expansion, sulfate, alcalins, ettringite, phase U, mécanismes, enrobé

ABSTRACT

Sulphate attack is one of the major degradation processes of concrete. It is especially important in storing cemented radioactive wastes containing sulphate. In this thesis, we have thoroughly investigated the degradation mechanisms of cemented radioactive wastes by sulphate.

The $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ systems with and without alkalis are studied. For the system without alkalis, experimental results show that it is the formation of a secondary ettringite under external water supply by steric effect that causes the expansion. For the system with alkalis, the ettringite doesn't appear while a new mineral called "U", a sodium-substituted AFm phase is detected. This phase is shown to be responsible for the expansion and destruction of the specimens. The conditions for the formation, the product of solubility and many means of its synthesis are discussed, and a complete list of the inter-reticular distances file is given.

The behaviour of the different types of cemented wastes containing sulphate are then studied with a special focus on the U phase on entity which was heretofore very little understood. The following three hypothetical mechanisms of sulphate expansion are proposed: the formation of the secondary U phase, the transformation of the U phase to the ettringite and the topochemical hydration of thenardite into mirabilite.

Experiments on a simplified system have demonstrated clearly that the formation of the secondary U phase can induce enormous expansion by steric effect, this justifying the first assumption. Simulation by the mass and volume balances is carried out thereafter and enables us to estimate the expansion induced by the formation of the secondary U phase in the cemented wastes. The second assumption is also well verified by a series of leaching tests in different solutions on mixtures containing the U phase. On the basis of the analysis of the specimens under leaching, it has been assumed that the expansion is associated with the interparticulate electric repulsion of colloidal ettringite formed from the transformation of the phase U and in presence of the lime. The kinetics of the transformation process is analysed based upon the diffusion theory. The transformation from thenardite to mirabilite is not justified.

In summary, the U phase can induce expansion mainly through two mechanisms which act individually or simultaneously: the formation of the secondary phase U and the transformation of the phase U to ettringite. This work constitutes the first step necessary for predicting the service life of the structures storing the cemented radioactive wastes.

Keywords: expansion, sulphate, alkalis, ettringite, phase U, mechanisms, cemented wastes

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	i
RESUME.....	ii
ABSTRACT	iii

NOTATIONS DE LA CHIMIE CIMENTIERE.....	1
--	---

INTRODUCTION GENERALE

.....	2
-------	---

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU PHENOMENE D'EXPANSION SULFATIQUE DANS LES BETONS

SOMMAIRE DE LA PREMIERE PARTIE.....	5
I. CIMENT ANHYDRE.....	7
II. HYDRATATION DU CIMENT.....	10
II.1. Hydratation des silicates de calcium - système CaO-SiO ₂ -H ₂ O.....	10
II.2. Hydratation des aluminates de calcium - système CaO-Al ₂ O ₃ -H ₂ O.....	12
II.3. Hydratation des aluminates de calcium en présence de gypse - système CaO-Al ₂ O ₃ -SO ₃ -H ₂ O.....	13
II.4. Hydratation du ciment	14
II.5. Hydratation des ajouts hydrauliquement actifs, surtout du laitier	16
II.6. Volume des produits d'hydratation.....	19
II.7. Structure de la pâte de ciment durcie	19
III. EFFET DES ELEMENTS ALCALINS DANS LE CIMENT HYDRATE.....	22
III.1. Origine des éléments alcalins	22
III.2. Evolution des concentrations en alcalins dans la phase interstitielle	23

III.3. Effets des alcalins sur l'hydratation du ciment	24
IV. ACTIONS DES SULFATES SUR LES BETONS.....	27
IV.1. Origine et nature des sulfates.....	27
IV.2. Dégradation du béton sous l'action des sulfates	28
IV.2.1. Attaque externe et attaque interne.....	28
IV.2.2. Manifestations classiques de l'altération sulfatique des bétons -	
Attaque externe.....	29
IV.2.2.a. Eaux souterraines sulfatées	29
IV.2.2.b. Eau de mer.....	29
IV.2.3. Manifestations spécifiques de l'altération sulfatique dans les	
enrobés - Attaque interne	31
IV.3. Mécanismes mis en jeu lors de l'expansion par les sulfoaluminates	
hydratés	32
IV.3.1. Caractéristiques des hydrates concernés.....	32
IV.3.1.a. Monosulfoaluminate de calcium hydraté.....	32
IV.3.1.b. Trisulfoaluminate de calcium hydraté (l'ettringite)	34
IV.3.2. Expansion par croissance cristalline de l'ettringite.....	36
IV.3.3. Expansion d'ettringite par adsorption d'eau	39
IV.3.4. Expansion d'ettringite par pression de cristallisation	41
IV.3.5. Expansion d'ettringite par effet osmotique.....	43
IV.3.6. Expansion par formation de monosulfoaluminate de calcium	
hydraté.....	44
IV.3.7. Rôle du gypse dans l'expansion sulfatique	45
IV.3.8. Bilan sur les théories en présence	45
IV.4. Modélisation de l'expansion par formation de l'ettringite.....	47
IV.5. Paramètres influençant l'expansion sulfatique.....	48
IV.5.1. Facteurs intrinsèques dans la composition minéralogique du	
ciment	48
IV.5.2. Effets des alcalins	50
IV.5.3. Influence de la granularité des ciments	51
IV.5.4. Amélioration de la résistance des bétons aux sulfates par	
addition des composés secondaires	51
V. CONCLUSIONS	53

**DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE DU
PHENOMENE EXPANSIF DANS LE SYSTEME $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$
ET DANS LE SYSTEME $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$**

SOMMAIRE DE LA DEUXIEME PARTIE	54
I. INTRODUCTION	56
II. ETUDE DU SYSTEME EXPANSIF $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$	58
II.1. Principe de l'étude	58
II.1.1. Bilans de volumes dans la réaction d'hydratation.....	58
II.1.2. Ettringite primaire et ettringite secondaire	59
II.2. Conception des essais pour le système expansif $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$	60
II.2.1. Choix du ciment et du sulfate	60
II.2.2. Détermination de la teneur en sulfate.....	61
II.2.3. Modes de conservation.....	64
II.2.4. Préparation des éprouvettes.....	64
II.3. Moyens d'investigation	65
II.3.1. Mesure de l'expansion	65
II.3.2. Identification des hydrates formés.....	65
II.3.3. Analyse chimique	66
II.3.4. Mesure des contraintes d'expansion	67
II.3.5. Autres Moyens.....	68
II.4. Résultats et discussion	68
II.4.1 Expansion en fonction du temps et de la teneur en gypse dans différents milieux	68
II.4.2. Variations pondérales des éprouvettes	75
II.4.3. Caractérisation des hydrates formés par DRX et MEB.....	78
II.4.4. Etude de la solution interstitielle et la solution de conservation	80
II.4.5. Contraintes d'expansion.....	82
II.5. Conclusions.....	82
III. ETUDE DU SYSTEME EXPANSIF $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$.....	84
III.1. Conception et déroulement des essais.....	84
III.2. Résultats et discussion.....	85
III.2.1. Expansion en fonction du temps et de la teneur en Na_2SO_4 dans différents milieux.....	85

III.2.2 Variations pondérales des éprouvettes.....	89
III.2.3. Caractérisation des hydrates formés par DRX	90
III.3. Mise en évidence de la phase U	94
III.3.1. Historique.....	94
III.3.2. Composition chimique et structure cristalline de la phase U.....	95
III.3.3. Etude thermodynamique de la phase U.....	98
III.3.4. Méthode de synthèse de la phase U.....	102
III.3.5. Possibilité d'existence de la phase U en milieu de ciment.....	106
III.4. Révision des résultats du système expansif CaO-Al ₂ O ₃ -SO ₃ -Na ₂ O- H ₂ O	107
III.5. Conclusions	110
IV. CONCLUSIONS.....	111

TROISIEME PARTIE : ETUDE DU COMPORTEMENT DES ENROBES DE DECHETS RADIOACTIFS SULFATES

SOMMAIRE DE LA TROISIEME PARTIE.....	115
I. INTRODUCTION	117
I.1. Déchets liquides contenant des sulfates et leur gestion.....	117
I.2. Caractérisation du stockage	118
II. CARACTERISTIQUES DES ENROBES DE DECHETS SULFATES	119
II.1. Composition des enrobés.....	119
II.1.1. Composition chimique des liants hydrauliques	119
II.1.2. Composition des enrobés.....	120
II.2. Hydratation des enrobés	121
II.2.1. Evolution de la température interne	121
II.2.2. Minéralogie des enrobés conservés en sacs étanches	122
II.2.3. Composition du liquide interstitiel	126
II.3. Comportement des enrobés immergés.....	128
II.3.1. Observation expérimentale de dégradation des enrobés.....	128
II.3.2. Minéralogie des enrobés dégradés	130
II.3.3. Différents phénomènes expansifs possibles en face d'eau externe.....	132
II.3.3.a. Expansion par formation d'hydrates secondaires	132

II.3.3.b. Expansion par transformation de la phase U en ettringite....	132
II.3.3.c. Expansion par hydratation de la thénardite en mirabilite.....	132
II.4. Conclusions.....	133
III. DEGRADATION PAR FORMATION DE LA PHASE U SUPPLEMENTAIRE.	134
III.1. Mise en évidence de la formation de la phase U supplémentaire.....	134
III.1.1. Phase U primaire et phase U secondaire.....	134
III.1.2. Conception des essais.....	134
III.1.3. Résultats et discussion.....	137
III.2. Prévision de l'expansion par formation de la phase U dans les enrobés.....	141
III.2.1. Répartition massique des hydrates dans les enrobés.....	141
III.2.1.a. Modélisation préliminaire.....	141
III.2.1.b. Modélisation améliorée.....	146
III.2.2. Evaluation de l'expansion des enrobés par bilan volumique.....	152
III.3. Conclusions.....	153
IV. DEGRADATION PAR TRANSFORMATION DE LA PHASE U EN ETTRINGITE.....	155
IV.1. Conditions de la transformation de la phase U.....	155
IV.2. Mise en évidence de la transformation de la phase U en ettringite.....	156
IV.2.1. Conception des essais de lixiviation.....	156
IV.2.1.a. Formulation et préparation des éprouvettes.....	156
IV.2.1.b. Description des montages expérimentaux.....	158
IV.2.2. Résultats de la lixiviation.....	160
IV.2.2.a. Acide ajouté et analyse du lixiviat.....	160
IV.2.2.b. Variations massiques.....	162
IV.2.2.c. Suivi de l'expansion en continu.....	165
IV.2.2.d. Expansion liée au départ des alcalins.....	166
IV.2.3. Analyse théorique de la lixiviation liée à la stabilité des hydrates.....	167
IV.2.3.a. Théorie de diffusion en milieu isotrope.....	168
IV.2.3.b. Diffusion liée aux réactions chimiques dans la pâte ciment	168
IV.2.3.c. Cinétique de lixiviation et profil de concentrations.....	172
IV.2.4. Analyse expérimentale des échantillons après lixiviation.....	177
IV.2.4.a. Analyse semi-quantitative par DRX.....	177
IV.2.4.b. Etude microscopique par MEB.....	180
IV.2.4.c. Répartition minéralogique et observations morphologiques dans les échantillons ayant subi la lixiviation.....	180

IV.2.5. Réflexions sur les mécanismes de l'expansion liée à la transformation de la phase U en ettringite	188
IV.2.5.a. Aspect physique.....	188
IV.2.5.b. Aspect chimique.....	189
IV.2.5.c. Aspect dynamique	192
IV.2.5.d. Aspect mécanique.....	194
IV.3. Dégradation des enrobés par transformation de la phase U en ettringite.....	196
IV.4. Conclusions	198

V. DEGRADATION PAR HYDRATATION DE LA THENARDITE EN MIRABILITE.....	201
V.1. Hydratation de la thénardite en mirabilite et variation volumique.....	201
V.2. Discussion sur l'hydratation de la thénardite en mirabilite dans les enrobés	202
V.3. Conclusions.....	205
VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	206

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

..... 209

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

..... 212

ANNEXES

Annexe 2.01 : Diagrammes DRX des mélanges Fondu-Gypse à différente teneur (conservation dans sacs plastiques et dans l'eau distillée).....	219
Annexe 2.02 : Diagrammes DRX des mélanges Fondu- Na_2SO_4 à différente teneur (conservation dans sacs plastiques et dans l'eau distillée).....	221
Annexe 2.03 : Diagrammes DRX de différentes méthodes de synthèse de la phase U	223
Annexe 3.01 : Diagrammes DRX des séries CPA25, PLB25, PLC25	225
Annexe 3.02 : Comportement de lixiviation des ions (CPA25, PLB25, PLC25)	228

Annexe 3.03 : Caractéristiques physico-chimiques de différents composés 231

Annexe 3.04 : Equations de la modélisation préliminaire par bilan massique
(formation de la phase U supplémentaire dans les enrobés)..... 232

Annexe 3.05 : Equations de la modélisation améliorée par bilan massique
(formation de la phase U supplémentaire dans les enrobés)..... 233

Annexe 3.06 : Diagrammes DRX des échantillons contenant de la phase U et ayant subi une
lixiviation dans l'eau maintenue à pH = 7 et dans la solution saturée en chaux236

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

..... 239

NOTATIONS DE LA CHIMIE CIMENTIERE

La chimie des ciments faisant intervenir très souvent des oxydes, il est courant d'utiliser, dans l'industrie cimentière, les abréviations suivantes :

C pour CaO ,
 A pour Al₂O₃
 S pour SiO₂,
 F pour Fe₂O₃
 M pour MgO
 H pour H₂O
 \bar{S} pour SO₃
 N pour Na₂O

Nous donnons ci-après les formules chimiques abrégées et les dénominations des constituants anhydres et hydratés cités dans le rapport :

CA :	CaO.Al ₂ O ₃ Aluminate monocalcique
C ₃ A :	3CaO.Al ₂ O ₃ Aluminate tricalcique
CAH ₁₀ :	CaO.Al ₂ O ₃ .10H ₂ O Aluminate monocalcique hydraté
C ₂ AH ₈ :	2CaO.Al ₂ O ₃ .8H ₂ O Aluminate dicalcique hydraté
C ₃ AH ₆ :	3CaO.Al ₂ O ₃ .6H ₂ O Aluminate tricalcique hydraté
C ₄ AH ₁₃ :	4CaO.Al ₂ O ₃ .13H ₂ O Aluminate tétracalcique hydraté
C ₄ AF :	4CaO.Al ₂ O ₃ .13H ₂ O Aluminoferrite tétracalcique
C ₂ S :	2CaO.SiO ₂ Silicate bicalcique (bélite)
C ₃ S :	3CaO.SiO ₂ Silicate tricalcique (alite)
C-S-H :	xCaO.SiO ₂ .yH ₂ O Silicates de calcium hydratés
AH ₃ :	2Al(OH) ₃ Gibbsite

A noter que les formules chimiques abrégées sont également utilisées pour :

C ₄ A $\bar{3}$ \bar{S} :	4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃ Sulfoaluminate de calcium
C ₆ A $\bar{3}$ \bar{S} ₃ H ₃₂ (AFt) :	6CaO.3Al ₂ O ₃ .3SO ₃ .32H ₂ O Trisulfoaluminate de calcium hydraté (Ettringite)
C ₄ A $\bar{3}$ \bar{S} H ₁₂ (AFm) :	4CaO.Al ₂ O ₃ .SO ₃ .12H ₂ O Monosulfoaluminate de calcium hydraté
C \bar{S} H ₂ :	CaSO ₄ .2H ₂ O Gypse
N \bar{S} :	Na ₂ SO ₄ Thénardite
N \bar{S} H ₁₀ :	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O Mirabilite
CH :	Ca(OH) ₂ Hydroxyde de calcium
NH :	2NaOH Hydroxyde de sodium

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le béton est un matériau composite, sa structure est constituée de granulats, d'un liant résultant de l'hydratation du ciment et assurant la cohésion entre les granulats et d'une phase liquide interstitielle. Il constitue un système physico-chimique évolutif, siège d'échanges solide - liquide internes (système "fermé") ou internes et externes (système "ouvert"). Tout ceci fait du béton une sorte de "pierre vivante".

Le système "ouvert" est bien entendu la configuration de service des structures en béton, celle-ci étant généralement en contact avec un milieu extérieur avec lequel se produisent des échanges importants dans les deux sens (vapeur d'eau, gaz carbonique, solutions minérales, etc.). Certains de ces échanges internes et externes peuvent conduire à une dégradation, voire une destruction du béton à plus ou moins brève échéance. Les mécanismes fondamentaux d'altération des bétons par réactions chimiques, ainsi que leurs effets résultants sont représentés sur la figure 0.01 sous la forme du schéma synoptique (Mehta, 1986). On retrouve trois types de réaction : hydrolyse des hydrates de la pâte de ciment durcie, réactions d'échange entre le milieu agressif et les composés hydratés, enfin réactions entraînant la formation de produits expansifs.

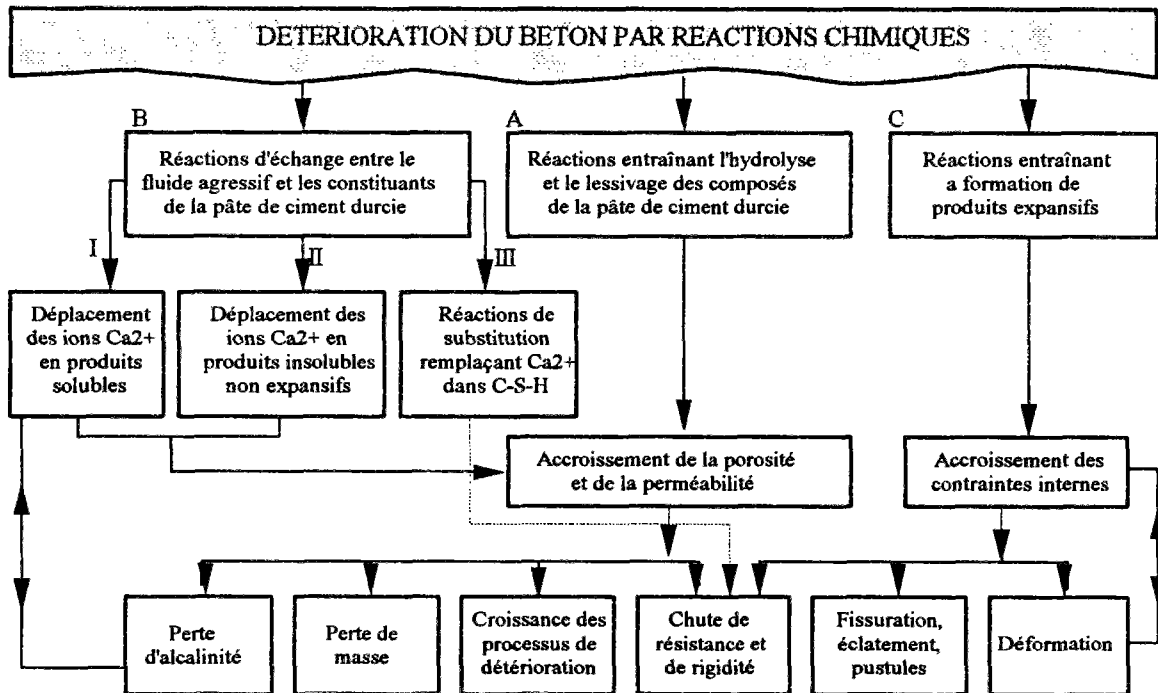


Figure 0.01 : Processus de détérioration du béton par les attaques chimiques (Mehta, 1986)

INTRODUCTION GENERALE

Les principaux phénomènes de dégradation des bétons par expansion sont d'origine chimique. C'est le cas de la réaction alcali-granulat qui correspond à des échanges internes liés toutefois aux conditions du milieu extérieur (température, humidité relative, sels etc.). C'est également le cas des produits de dégradation des aciers (bétons armé) et enfin de l'attaque sulfatique des ciments due principalement à des phénomènes d'expansion liée toujours à la formation de certains composés expansifs. Les sulfates représentent un risque majeur d'agression chimique car la conséquence de l'attaque est très grave, l'expansion entraînant souvent une fissuration ou même une destruction du béton.

Aujourd'hui, le problème de l'attaque du béton par sulfates réside non seulement au génie civil, mais aussi dans le domaine du stockage des déchets radioactifs à vie courte. La figure 0.02 représente la structure du stockage des déchets en surface. Le confinement des déchets repose sur une série de barrières constituées par l'enrobage, l'emballage, l'ouvrage du stockage et l'environnement géologique.

Dans ce type de structure, les matériaux bétons ou assimilés jouent un rôle prépondérant. Soumis à un lessivage par l'eau d'infiltration, ces matériaux vont subir des modifications de leur structure intime : changement de minéralogie, augmentation de la porosité, perte d'alcalinité, fissuration, etc.

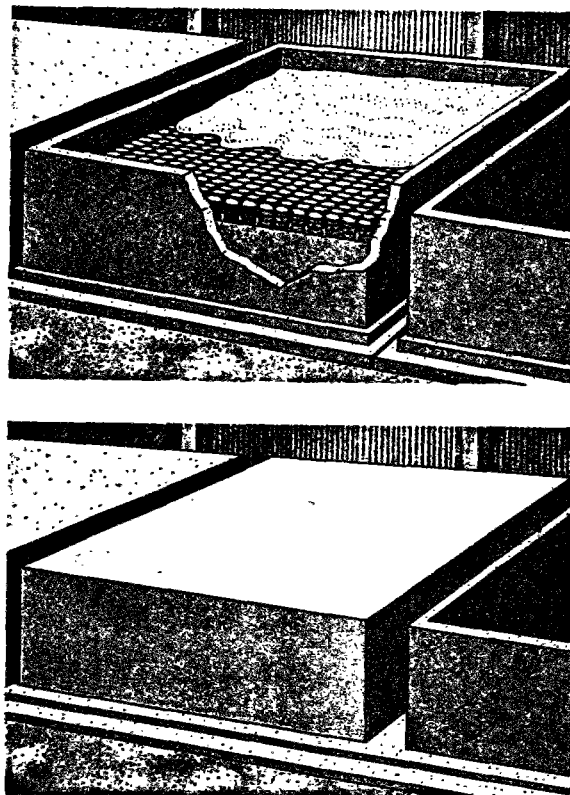


Figure 0.02 : Structure du stockage en surface des déchets radioactifs à vie courte

Or la sûreté d'un stockage de surface impose que les déchets soient isolés de la biosphère jusqu'à ce que la radioactivité du site soit comparable à la radioactivité naturelle (≈ 300 ans). Cela nécessite de la part de l'ouvrage la capacité de maintenir des bons comportements et performances pendant toute la période de surveillance. Sur une période aussi longue, la garantie du maintien des performances de la structure passe par une modélisation fondée notamment sur une parfaite connaissance des interactions chimiques et physico-chimiques mises en jeu dans le cas d'un système ouvert.

Depuis plusieurs années, le C.E.A. a engagé des programmes d'études sur les processus de dégradation des matériaux à base de liants hydrauliques (cinétique de dégradation, propriétés de transfert, etc.). Ces études s'inscrivent dans le cadre plus général de l'évaluation du comportement à long terme des stockages en surface des déchets radioactifs à vie courte. Dans ce cadre, la modélisation de la cinétique de dégradation des composés de la pâte de ciment durcie lors d'un lessivage par les eaux de ruissellement (Adenot, 1992) a permis de franchir une étape importante.

Pour évaluer la durabilité d'une structure à base de béton abritant des déchets sulfatés cimentés, la première étape nécessaire consiste à acquérir les données physico-chimiques caractéristiques des enrobés et analyser dans le détail l'action d'une source d'eau externe. Une analyse préliminaire menée au C.E.A. (Rapport C.E.A./SGN, 1991 et Le Bescop, 1991) a mis en évidence la dégradation importante des enrobés et l'importance de la bonne connaissance des mécanismes conduisant à la formation des minéraux expansifs.

L'objectif de notre travail est donc d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de l'expansion sulfatique dans les bétons, en vue d'une application à la durabilité des enrobés des déchets radioactifs sulfatés.

Nous allons d'abord rappeler dans la première partie les principaux processus d'altération des bétons par sulfates et les diverses théories en présence dans la littérature. Ensuite nous étudions les systèmes expansifs $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$. Dans cette étude fondamentale, nous allons mettre en évidence les différentes propriétés de la phase U, un minéral très peu étudié et surtout jamais observé en milieu de ciment. Enfin la dernière partie de notre étude est consacrée spécifiquement au problème de dégradation des enrobés de déchets radioactifs sulfatés, il s'agit de la caractérisation physico-chimique d'enrobés de sulfate de sodium cimentés et l'analyse du comportement de ces enrobés soumis à l'action d'une source d'eau externe, et d'éclairer les mécanismes d'expansion liés principalement aux propriétés de la phase U en nous basant sur les études des deux premières parties.

PREMIERE PARTIE:

***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU PHENOMENE
D'EXPANSION SULFATIQUE DANS LES BETONS***

SOMMAIRE DE LA PREMIERE PARTIE

I. CIMENT ANHYDRE.....	7
II. HYDRATATION DU CIMENT.....	10
II.1. Hydratation des silicates de calcium - système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	10
II.2. Hydratation des aluminates de calcium - système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$	12
II.3. Hydratation des aluminates de calcium en présence de gypse - système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$	13
II.4. Hydratation du ciment.....	14
II.5. Hydratation des ajouts hydrauliquement actifs, surtout du laitier.....	16
II.6. Volume des produits d'hydratation.....	19
II.7. Structure de la pâte de ciment durcie.....	19
III. EFFET DES ELEMENTS ALCALINS DANS LE CIMENT HYDRATE.....	22
III.1. Origine des éléments alcalins.....	22
III.2. Evolution des concentrations en alcalins dans la phase interstitielle.....	23
III.3. Effets des alcalins sur l'hydratation du ciment	24
IV. ACTIONS DES SULFATES SUR LES BETONS.....	27
IV.1. Origine et nature des sulfates	27
IV.2. Dégradation du béton sous l'action des sulfates	28
IV.2.1. Attaque externe et attaque interne.....	28
IV.2.2. Manifestations classiques de l'altération sulfatique des bétons - Attaque externe.....	29
IV.2.2.a. Eaux souterraines sulfatées	29
IV.2.2.b. Eau de mer.....	29
IV.2.3. Manifestations spécifiques de l'altération sulfatique dans les enrobés - Attaque interne	31
IV.3. Mécanismes mis en jeu lors de l'expansion par les sulfoaluminates hydratés.....	32
IV.3.1. Caractéristiques des hydrates concernés.....	32
IV.3.1.a. Monosulfoaluminate de calcium hydraté	32
IV.3.1.b. Trisulfoaluminate de calcium hydraté (l'ettringite).....	34
IV.3.2. Expansion par croissance cristalline de l'ettringite	36

IV.3.3. Expansion d'ettringite par adsorption d'eau	39
IV.3.4. Expansion d'ettringite par pression de cristallisation	41
IV.3.5. Expansion d'ettringite par effet osmotique.....	43
IV.3.6. Expansion par formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté.....	44
IV.3.7. Rôle du gypse dans l'expansion sulfatique	45
IV.3.8. Bilan sur les théories en présence.....	45
IV.4. Modélisation de l'expansion par formation de l'ettringite.....	47
IV.5. Paramètres influençant l'expansion sulfatique.....	48
IV.5.1. Facteurs intrinsèques dans la composition minéralogique du ciment	48
IV.5.2. Effets des alcalins	50
IV.5.3. Influence de la granularité des ciments	51
IV.5.4. Amélioration de la résistance des bétons aux sulfates par addition des composés secondaires.....	51
V. CONCLUSIONS	53

Dans cette première partie, nous nous consacrons à l'étude bibliographique pour acquérir au maximum les connaissances sur le phénomène d'expansion sulfatique. Nous allons d'abord présenter brièvement les composés du ciment ainsi que leur hydratation. Nous allons passer ensuite en revue les principaux processus d'altération des bétons par les sulfates et les diverses théories en présence dans la littérature. Enfin nous allons aborder les différents facteurs intrinsèques du béton qui peuvent avoir une influence sur le degré d'altération par les sulfates.

I. CIMENT ANHYDRE

Les ciments anhydres sont des liants hydrauliques composés de clinker, de gypse et de constituants secondaires.

Le clinker, constitué essentiellement 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, par cuisson à 1450°C d'un mélange intime d'argile et de calcaire. Les principaux constituants du clinker et leur composition approximative sont :

- le silicate tricalcique :	3CaO.SiO ₂ (C ₃ S)	50 ~ 70% ;
- le silicate bicalcique :	2CaO.SiO ₂ (C ₂ S)	15 ~ 30% ;
- l'aluminate tricalcique :	3CaO.Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	5 ~ 10% ;
- l'aluminoferrite tétracalcique :	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ (C ₄ AF)	5 ~ 15%.

Le silicate tricalcique est le constituant majeur et se présente sous forme de cristaux polygonaux de 20 à 50 µm de diamètre, le silicate bicalcique apparaît généralement sous forme de cristaux arrondis. Les cristaux de C₃A et de C₄AF apparaissent généralement comme étant plus ou moins finement enchevêtrés.

Le granule de clinker est un agglomérat de C₃S et de C₂S liés entre eux par une phase interstitielle composée de C₃A et C₄AF.

En fait, ces minéraux ne sont jamais purs et renferment toujours un faible pourcentage d'oxydes mineurs, ils sont alors respectivement nommés alite (C₃S), bélite (C₂S) et phase interstitielle (C₃A, C₄AF).

Les phases mineures associées à ces principaux minéraux sont la chaux libre CaO, l'oxyde de magnésium MgO et le sulfate de potassium K₂SO₄.

L'addition de gypse, à raison de 3% en moyenne, est nécessaire à la régulation de la prise; le mécanisme mis en jeu sera expliqué dans la suite.

En France, c'est au moment du broyage du clinker que sont ajoutés les constituants secondaires, choisis pour les propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques qu'ils développent lors de l'hydratation. Les constituants les plus utilisés sont :

- le laitier de haut fourneau broyé, sous-produit de l'élaboration de la fonte dont la composition chimique est approximativement 40 ~ 50% CaO, 26 ~ 32% SiO₂ et 12 ~ 20% Al₂O₃ et 5% MgO ;
- les cendres volantes silico-alumineuses, obtenues par combustion de la houille, elles contiennent moins de 10% CaO et sont pouzzolaniques ;
- les pouzzolanes volcaniques naturelles comportant les mêmes éléments de base que les laitiers, mais dans des proportions différentes : < 10% CaO, 45 ~ 70% SiO₂, 12 ~ 15% Al₂O₃ et < 10% de (MgO + Fe₂O₃).

Dans les catégories des ciments, selon la proportion du clinker et les constituants utilisés, on distingue principalement :

- les ciments Portland artificiels (CPA) contenant au moins 97% de clinker et les ciments Portland à constituants secondaires (CPJ) contenant plus de 65% de clinker, donc moins de 35% de constituants secondaires.
- les ciments de haut fourneau (CHF) contenant 40 ~ 75% de laitier ;
- les ciments de laitier au clinker (CLK) contenant moins de 20% de clinker et plus de 80% de laitier.
- les ciments au laitier et aux cendres (CLC) contenant 25 ~ 60% de clinker, 20 ~ 45% de cendres et 20 ~ 45% de laitier.

Les ciments alumineux constituent une autre catégorie de liants hydrauliques. Ils sont fabriqués par fusion de bauxite et de calcaire et constitués essentiellement d'aluminates de calcium. Les propriétés principales du ciment alumineux Fondu seront présentées dans la deuxième partie du présent rapport.

Le diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃ permet de visualiser de façon simplifiée les domaines de composition des liants hydrauliques (figure 1.01).

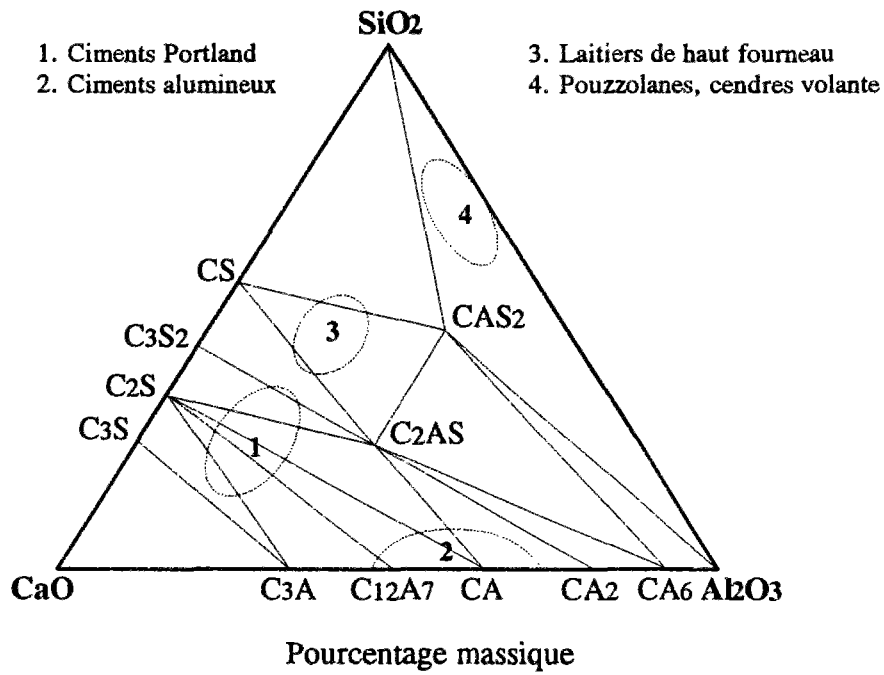


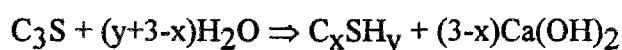
Figure 1.01 : Diagramme ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ - domaines de composition des liants hydrauliques

II. HYDRATATION DU CIMENT

L'hydratation du ciment s'opère par réactions des différents minéraux du ciment avec l'eau. Dans le présent paragraphe, nous donnons un aperçu général sur les réactions des minéraux individuels et les systèmes correspondants.

II.1. Hydratation des silicates de calcium - système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

L'hydratation des silicates de calcium anhydres, surtout du C_3S , a une importance particulière du fait que leurs produits d'hydratation sont à l'origine d'une grande partie des propriétés du ciment hydraté. Les réactions forment le silicate de calcium hydraté C-S-H dont la structure élémentaire est une structure en feuillets, s'accompagnant de portlandite Ca(OH)_2 sous forme de fine plaquettes hexagonales :

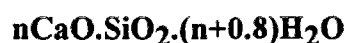


L'hydratation du silicate bicalcique (C_2S) donne les mêmes produits d'hydratation que C_3S , mais la cinétique est beaucoup plus lente et le bilan d'hydratation relève une plus faible libération de chaux. On croit que le silicate tricalcique influence principalement la résistance à court terme ainsi que la prise finale et que le silicate bicalcique est responsable à long terme.

Les C-S-H forment la structure de base de la pâte de ciment, ce sont eux qui confèrent au béton sa résistance et qui sont responsables de la prise. La portlandite contribue peu à la prise et à la résistance ultérieure de la matrice, il s'agit cependant d'un composé dont dépendent bien des aspects de la durabilité du béton, par exemple, la portlandite est particulièrement vulnérable lorsque le béton est en contact avec des solutions agressives.

L'hydratation des silicates de calcium dans une solution en équilibre peut être considérée comme le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ représenté schématiquement dans le diagramme triangulaire exploité par Taylor et al. (1984) (figure 1.02). En effet, le rapport C/S dans le C-S-H varie en fonction de la concentration de calcium dans la solution (Steinour, 1954) (figure 1.03).

Selon l'étude de Fujii et Kondo (1981), la composition du gel C-S-H peut être représentée comme une solution solide de Ca(OH)_2 et d'un gel de silice de formule approximative suivante :



où n varie de 0.8 jusqu'à 1.8 et dépend en effet largement de la nature du ciment. Dans le cas

des ciments qui ne produisent pas de portlandite (CLK, ciments à forte teneur en cendres volantes ou pouzzolanes), le rapport C/S est nettement plus faible que dans le cas des ciments portland. Il est généralement admis que n pourrait prendre la valeur 1.7 pour le ciment Portland, la valeur 1.3 pour le ciment au laitier et la valeur inférieure à 1.0 pour le ciment pouzzolanique.

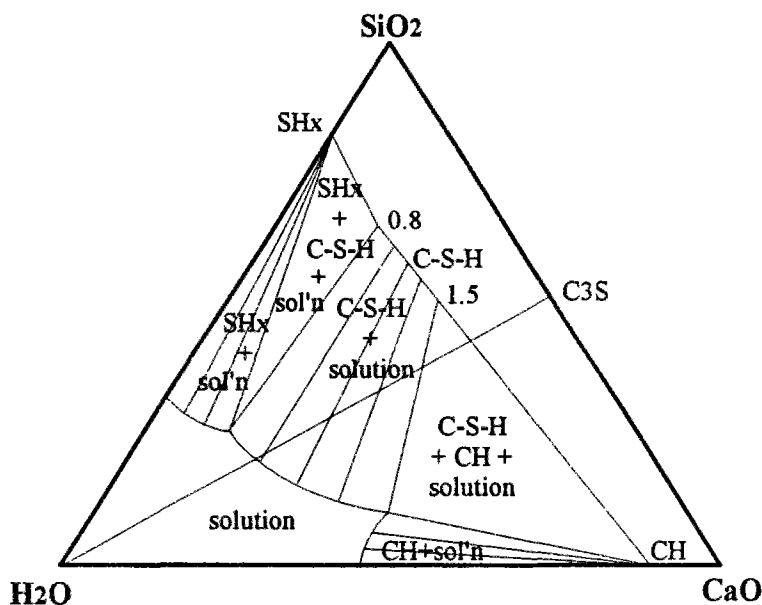


Figure 1.02 : Diagramme d'équilibre du système CaO-SiO₂-H₂O à température ambiante (Taylor et al., 1984)

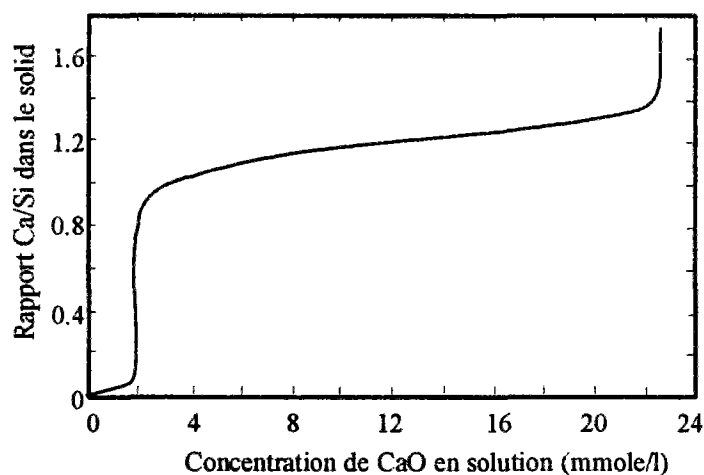


Figure 1.03 : Variation du rapport C/S dans le C-S-H en fonction de la concentration en Ca²⁺ dans la solution (Steinour, 1954)

II.2. Hydratation des aluminates de calcium - système CaO-Al₂O₃-H₂O

L'aluminate tricalcique C₃A est le constituant le plus réactif du clinker. En l'absence de gypse, il réagit très rapidement avec l'eau dès les premières minutes en entraînant la formation d'un gel puis la cristallisation de C₂AH₈ et C₄AH₁₃ en plaquettes hexagonales et enfin l'apparition de cristaux cubiques de C₃AH₆.

La précipitation immédiate des aluminates bloquerait l'hydratation des autres constituants du clinker et du C₃S en particulier si l'on n'ajoutait pas le régulateur de prise qu'est le gypse.

L'aluminoferrite tétracalcique C₄AF donne les mêmes hydrates que C₃A, par simple substitution Al→Fe, mais il réagit moins vite que C₃A.

La figure 1.04 représente l'équilibre des phases dans le système CaO-Al₂O₃-H₂O à 25°C étudié par Jones et Roberts (1962). Selon les auteurs, la courbe CY correspond à C₄AH₁₉, la courbe TT' à C₂AH₈ et la courbe YT à une solution solide de C₄AH₁₉ avec C₂AH₈ dont le rapport C/A prend la valeur entre 2 à T et 2.4 à Y, mais Dosch et Keller (1976) ne sont pas d'accord avec la conclusion d'existence d'une solution solide sur la courbe YT. De toute façon, ces phases métastables se transformeront définitivement en phases stables C₃AH₆, Gibbsite AH₃ et portlandite Ca(OH)₂.

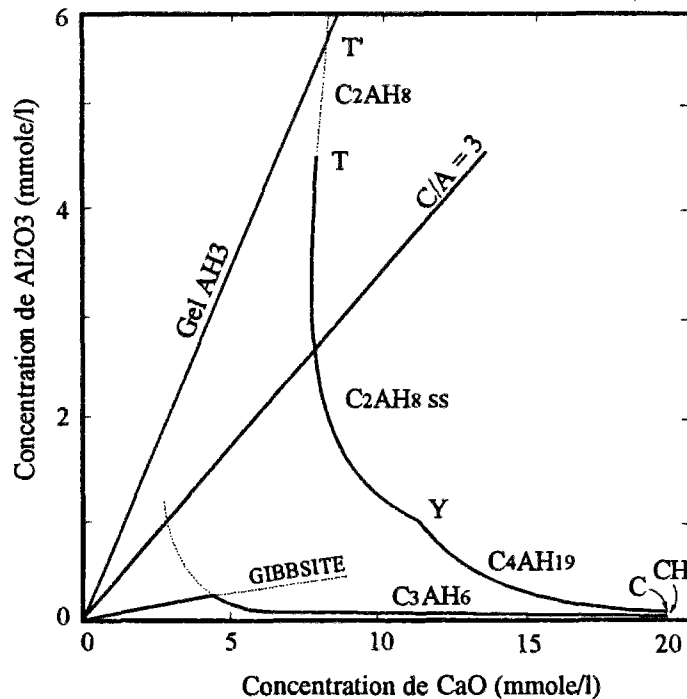
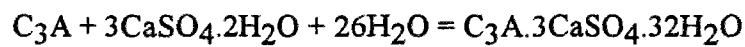


Figure 1.04 : Diagramme d'équilibre du système CaO-Al₂O₃-H₂O (Jones et Roberts, 1962)

II.3. Hydratation des aluminates de calcium en présence de gypse - système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O

Pour éviter la fausse prise du blocage de l'hydratation des constituants du clinker, surtout du C₃S, par la précipitation immédiate des aluminates, on ajoute une quantité modérée du gypse dans le clinker pour régulariser la prise du ciment. En effet, l'addition de gypse provoque la formation d'une série de sulfoaluminates, le trisulfoaluminate ou ettringite très finement cristallisé recouvre les grains anhydres, surtout les particules de C₃A, d'une couche protectrice et ainsi ralentit la réaction.



Cette ettringite cristallise ensuite en aiguilles prismatiques, puis se dissout et apparaissent alors des plaquettes hexagonales de monosulfoaluminate au fur et à mesure de la diminution de la concentration en sulfate. Le C₄AF donne aussi, dans ce cas, les mêmes hydrates que C₃A en substituant Al par Fe, mais la cinétique d'hydratation est plus lente.

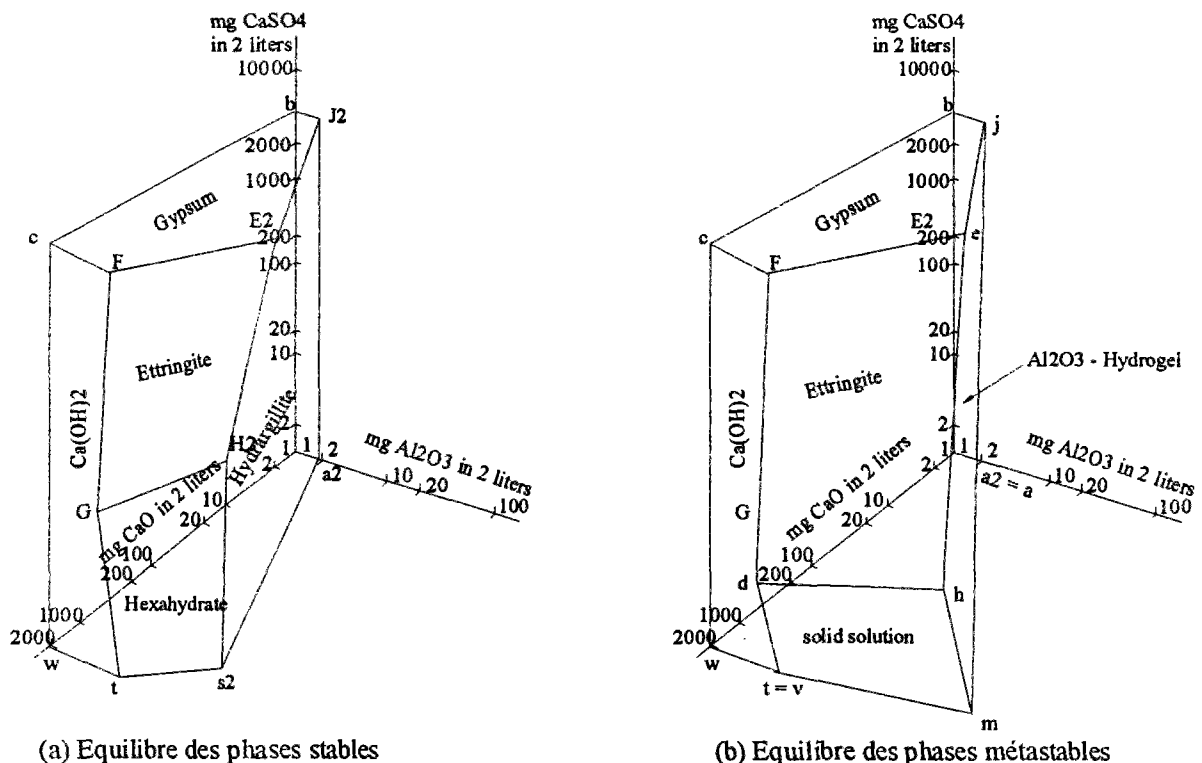
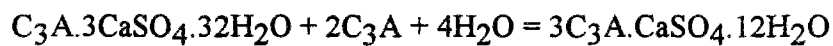


Figure 1.05 : Diagramme d'équilibre du système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O (Eitel, 1957)

L'importance de relations entre les différentes phases du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ est donnée non seulement dans l'hydratation du ciment, mais aussi dans l'attaque du béton par sulfate. Ce système a été étudié par Jones (1944) et par D'Ans et Eick (1953), et c'est sur la base de l'étude de D'Ans et Eick que la plupart des approches ultérieures se font pour améliorer, préciser et modéliser le diagramme (Eitel, 1957 ; Brown, 1986 ; Dron et Brivot, 1986 ; Damidot et Glasser, 1993). La figure 1.05 représente le diagramme d'équilibre reconstitué par Eitel à partir des résultats de D'Ans et Eick.

Les phases présentes dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sont l'ettringite (AFt) $3\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate hydraté $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ à l'état stable ; l'ettringite, une solution solide composée par le monosulfoaluminate et le C_4AH_{19} , le gypse, la portlandite et des gels d'alumine ou hydragillite (AH_3) à l'état métastable.

II.4. Hydratation du ciment

Le système réel du ciment - eau comporte les systèmes élémentaires que nous avons décrits précédemment, mais il est évidemment beaucoup plus compliqué, car les différents systèmes élémentaires interagissent entre eux mêmes et la formation d'hydrates métastables compliquent la situation. En plus les ciments contiennent de nombreux constituants mineurs tels que les alcalins Na_2O et K_2O , MgO etc. Ces constituants peuvent engendrer des hydrates spécifiques ou ils entrent dans la composition des principaux hydrates sous forme de solutions solides.

Le mécanisme de l'hydratation du ciment fait l'objet de nombreuses études dès la naissance du ciment. Les théories les plus connues et plus fondamentales sont celles de Le Chatelier et de Michaelis. Les deux théories s'accordent sur la dissolution des aluminates et sur le rôle prépondérant du silicate tricalcique. Elles diffèrent essentiellement par l'appréciation du rôle joué par la silice. Pour Le Chatelier, elle se dissout en formant avec les ions calcium un premier hydrate, plus soluble que l'hydrate final. Pour Michaelis, la silice reste dans le constituant solide car elle est insoluble dans une solution de chaux même faiblement concentrée. La réaction progressive vers le centre du cristal qui s'entoure d'une couche d'hydrate de plus en plus compacte. Cette réaction topochimique s'effectue par hydrolyse suivie d'une réorganisation du solide.

L'hydratation du ciment dépend essentiellement de celles du C_3S et du C_3A . Les théories actuelles admettent que C_3A s'hydrate suivant un mécanisme de dissolution - cristallisation, mais divergent sur l'hydratation précoce du C_3S . La théorie la plus admise actuellement de

Regourd et al. (1980) suppose (figure 1.06) :

- la dissolution congruente de C_3S dès son contact avec l'eau,
- la précipitation d'un hydrate primaire de rapport $C/S \cong 1$, dans les premières secondes,
- la formation d'un hydrate secondaire de rapport $C/S \cong 2$ par chimisorption des ions Ca^{2+} de la solution et du C_3S sous-jacent. Cette étape très longue, qui s'étend de la fin de la première minute jusqu'à la quatrième heure, correspond à ce que l'on appelle la "période dormante" ou période d'induction,
- la précipitation d'un hydrate ternaire après réorganisation structurale de l'hydrate secondaire.

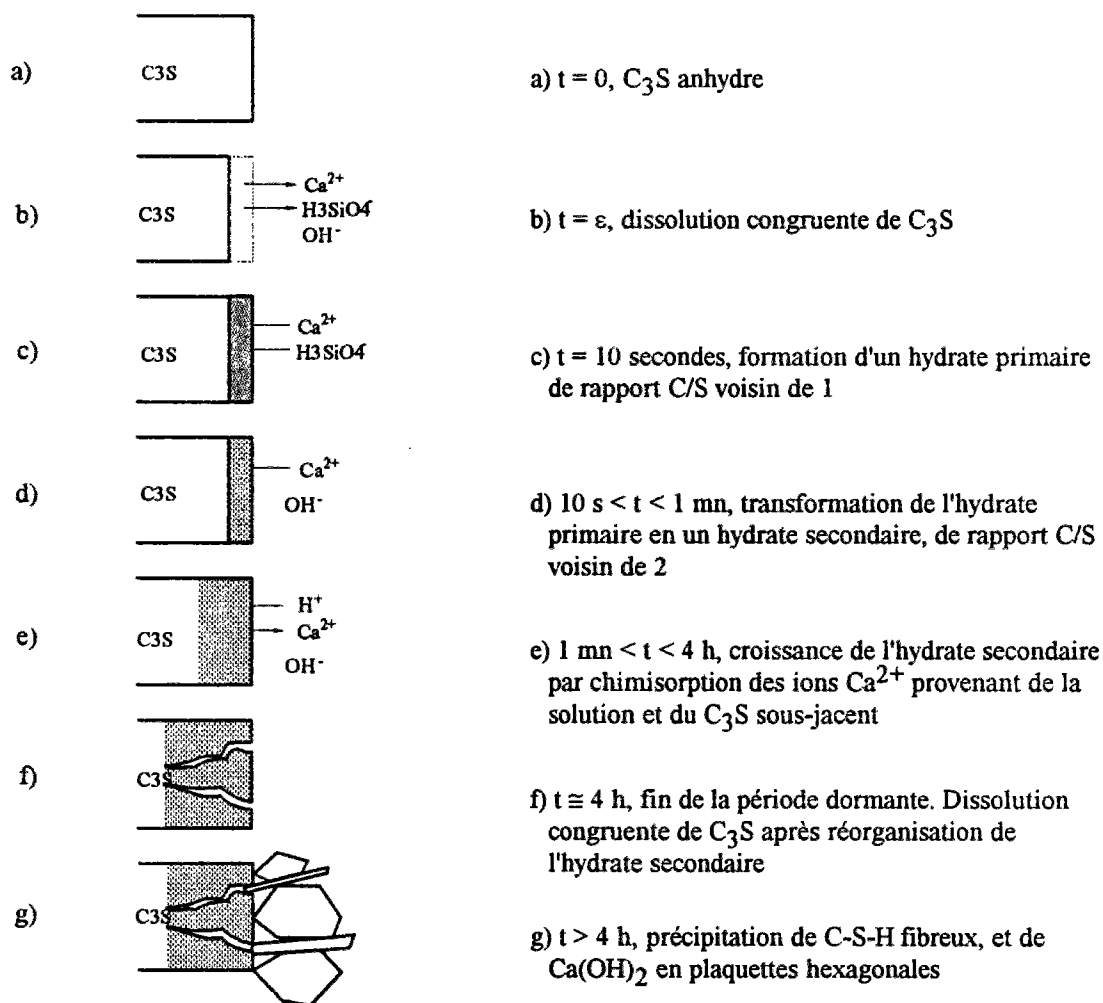


Figure 1.06 : Schéma d'un modèle de l'hydratation initiale de C_3S (Regourd et al., 1980)

La cinétique d'hydratation des ciments ne résulte pas de la simple juxtaposition des cinétiques d'hydratation des différents anhydres pris indépendamment car les minéraux du ciment présentent des vitesses d'hydratation différentes et il existe des interactions très fortes entre ces minéraux. L'état d'avancement de l'hydratation du ciment ne peut être jugé que globalement. On divise généralement le processus d'hydratation en cinq étapes :

- période préinduction d'une durée de quelques minutes et correspond au grand dégagement de chaleur qui survient dès les premiers instants de contact du ciment avec l'eau,
- période dormante ou période d'induction, quelques minutes après la période pré induction, l'activité chimique diminue de façon marquée pour une durée de quelques heures,
- période d'accélération, coïncidant approximativement avec le début de prise, cette phase correspond à la croissance des hydrates à partir des germes formés pendant la phase 2,
- période de décélération correspond à la formation progressive de la microstructure du liant, les produits d'hydratation ralentissent la réaction par un effet de barrière poreuse,
- période finale qui se prolonge plusieurs années et qui correspond à la densification progressive du ciment hydraté.

II.5. Hydratation des ajouts hydrauliquement actifs, surtout du laitier

Par rapport aux constituants du clinker, le laitier est un produit hydraulique, les cendres volantes peuvent être activées par les activants chimiques. Ces activants peuvent être les sulfates dans le ciment (essentiellement le sulfate de calcium), les bases fortes telles que les hydroxydes de sodium ou de potassium (solution interstitielle) et l'hydroxyde de calcium produit par l'hydratation du clinker. La nature des phases hydratées des ajouts actifs dépend de l'activant utilisé. Les différentes activations du laitier ont été étudiées et résumées par Regourd et al.(1976) comme suivante :

- **l'activation alcaline**, le laitier donne du C-S-H, de l'aluminate tétracalcique hydraté C_4AH_{13} et de la gehlénite hydratée C_2ASH_8 , tous deux en cristaux hexagonaux.

Le même résultat aurait été obtenu si au lieu de laitier on était parti de cendres volantes ou de pouzzolanes mais il aurait fallu ajouter une certaine quantité de chaux ou une quantité équivalente de clinker qui donne la même composition (figure 1.07, Dron 1974).

- **l'activation calcique** conduit à la formation de C-S-H et C_4AH_{13} . La gehlénite hydratée n'apparaît pas en présence de $Ca(OH)_2$. Cette activation se produit par une addition

de chaux dans l'hydratation du laitier ou dans le cas des ciments au laitier. En effet, deux activants sont présents dans les ciments : le gypse et la chaux libérée par l'hydratation des silicates de calcium du clinker, mais la réaction d'hydratation du laitier est lente et dans les ciments contenant plus de 5% de C_3A , le gypse est consommé par le clinker avant que le laitier ne réagisse, l'action est alors plus calcique que sulfatique. Nous pouvons voir sur le figure 1.07 que le point représentatif du laitier est ramené dans le domaine I.

L'activation alcaline et calcique du laitier a été profondément étudiée par Dron (1974). En se basant largement sur la considération des produits de solubilité, Dron a proposé un diagramme d'équilibre du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (figure 1.08). Le diagramme indique la coexistence métastable de CH, C-S-H et C_4AH_{13} , mais la gehlénite hydratée ne peut pas coexister avec CH dans ce système. Sur le diagramme, le point L correspond à l'activation alcaline et le point K à l'activation calcique.

- **l'activation sulfatique**, obtenue par addition de gypse mais également par le soufre présent dans le laitier, forme du C-S-H, de l'ettringite $3C_3A.3CaSO_4.32H_2O$ et de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Le diagramme modifié est présenté dans la figure 1.09 (Dron et Voinovitch, 1982).

- **l'activation mixte** en présence de gypse et de chaux ou de gypse sodé, l'alumine est totalement transformé en ettringite $3C_3A.3CaSO_4.32H_2O$. Le sodium se retrouve sous forme de sulfate et il se forme toujours du C-S-H bien entendu.

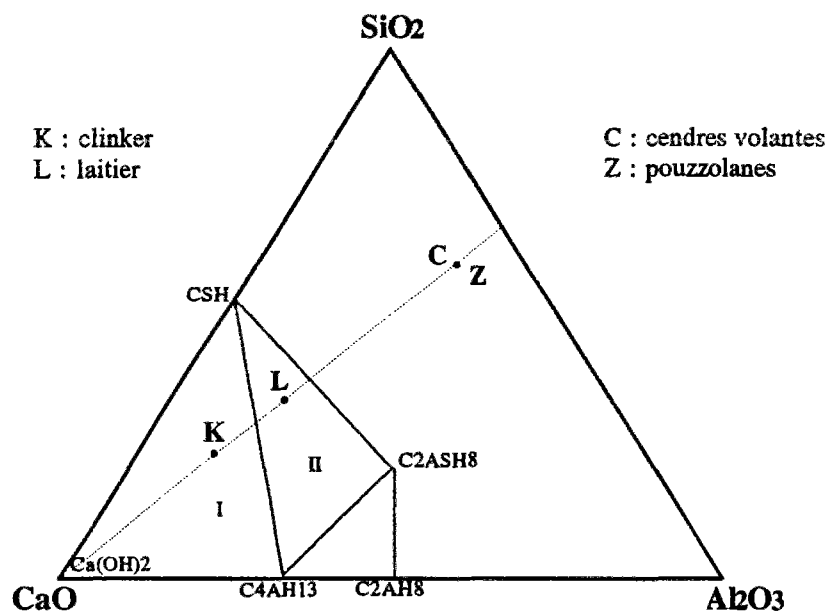


Figure 1.07 : Domaines d'hydratation des liants du système $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (Dron, 1974)

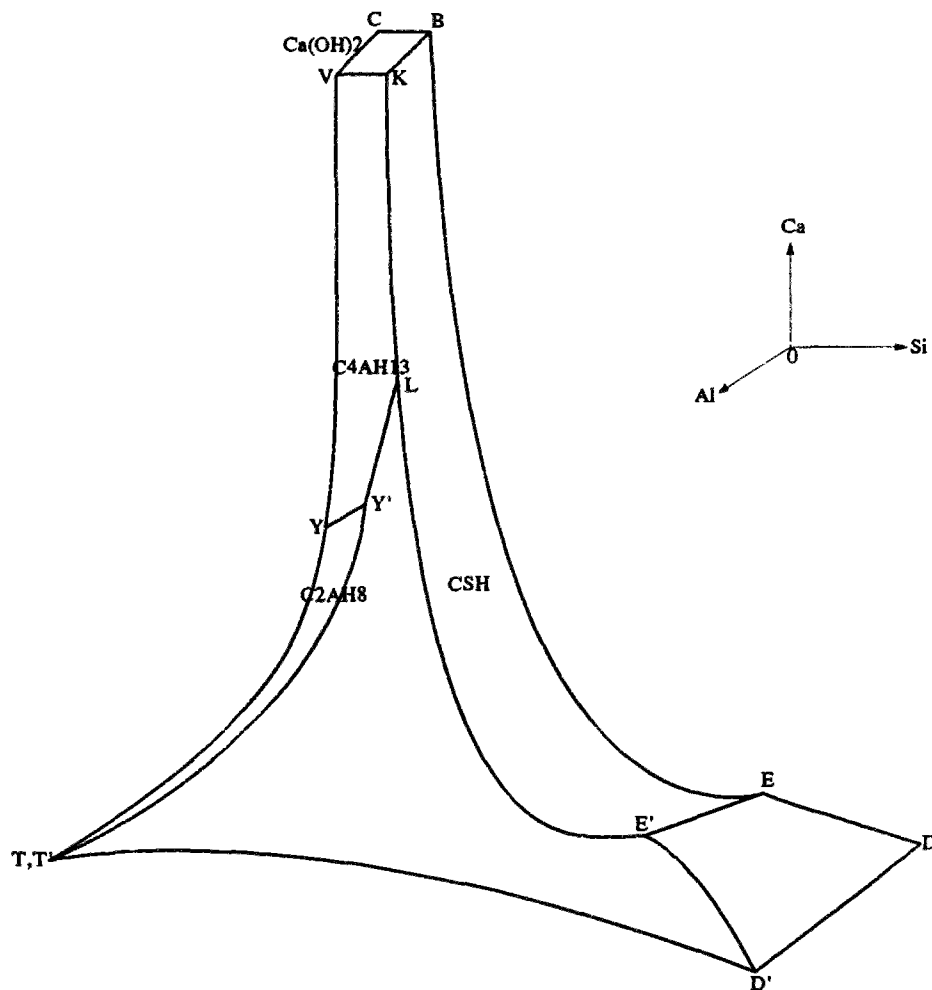


Figure 1.08 : Système CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O (Dron, 1974)

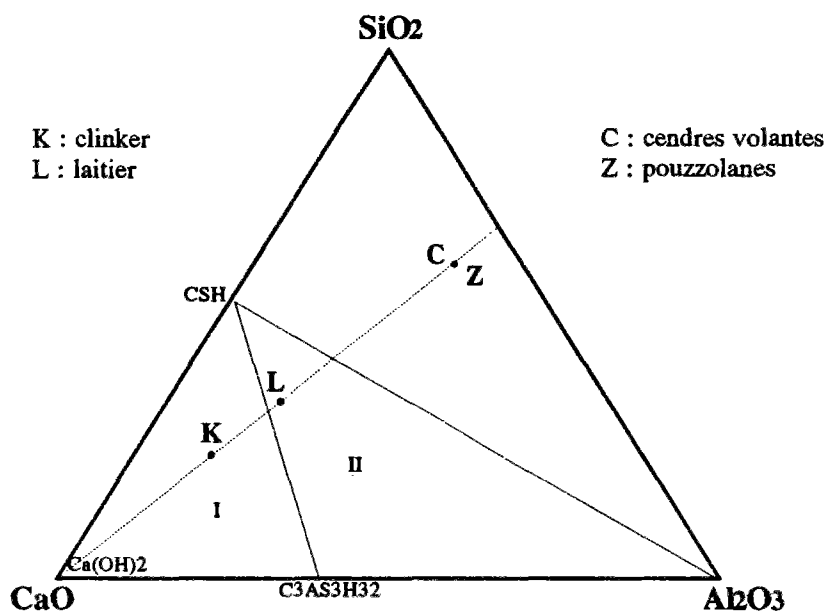


Figure 1.09 : Domaines d'hydratation des liants du système CaO - Al₂O₃ - SO₃ - SiO₂ (Dron et Voinovitch, 1982)

II.6. Volume des produits d'hydratation

Dans la réaction d'hydratation du ciment, le volume absolu des hydrates formées est inférieur à la somme des volumes absolus des constituants initiaux (eau et ciment anhydre). On appelle ce phénomène la contraction Le Chatelier. Selon Regourd (1982), une pâte de ciment Portland avec $E/C = 0.5$ est constituée, lorsque l'hydratation est complète, de 86% d'hydrates, 7% d'eau (capillaire) et 7% de vide. L'évolution de volume en fonction de l'avancement des réactions d'hydratation est illustrée à la figure 1.10 (Neville, 1963).

L'hydratation complète du ciment exige une quantité d'eau plus importante que celle liée chimiquement par les hydrates car ces hydrates immobilisent une certaine quantité d'eau dans leurs micropores en plus. Sur la figure 1.11, on constate que l'hydratation du ciment est incomplète et l'éprouvette contient du ciment anhydre lorsque le rapport E/C est inférieur à un seuil. Ce seuil se situe vers 0.38 pour un E/C exprimé en rapport des masses dans le cas des ciments Portland ordinaires.

II.7. Structure de la pâte de ciment durcie

La pâte de ciment, qui est initialement une suspension des grains de ciment dans l'eau, se structure au cours de l'hydratation et il se forme un corps poreux comprenant évidemment les phases solides et les vides. Ces cavités, qui constituent la porosité de la pâte de ciment durcie, sont plus ou moins emplis d'eau provenant de l'eau de gâchage ou du milieu extérieur. L'eau dans les pores en équilibre avec les solides de la pâte constitue la phase liquide (interstitielle).

Dans les phase solides, trois composants assurent la cohésion du matériau ; ce sont dans l'ordre décroissant d'importance : les silicates de calcium hydratés C-S-H, l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et la série des aluminates (aluminates, mono et tri-sulfoaluminates, carboaluminates). Les proportions dépendent de la nature et la composition chimique du liant. A titre d'exemple, pour le ciment Portland, l'abondance relative (massique) des principaux hydrates est approximativement la suivante :

C-S-H : 70% ; $Ca(OH)_2$: 20% ; Phases AFm et AFt : 10%.

C-S-H apparaît sous la forme d'amas à la texture mal définie, la portlandite apparaît généralement sous forme de cristaux hexagonaux massifs et les aluminosulfates sous forme d'aiguilles (ettringite) ou de fines plaquettes (AFm). Il reste éventuellement encore des grains résiduels non hydratés dans la pâte de ciment durcie.

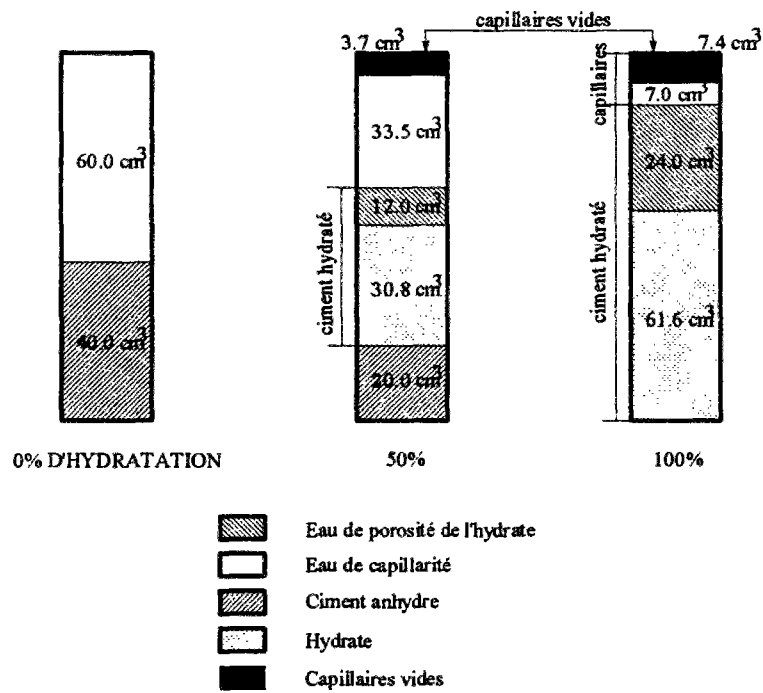


Figure 1.10 : Evolution de volume en fonction de l'avancement d'hydratation (Neville, 1963)

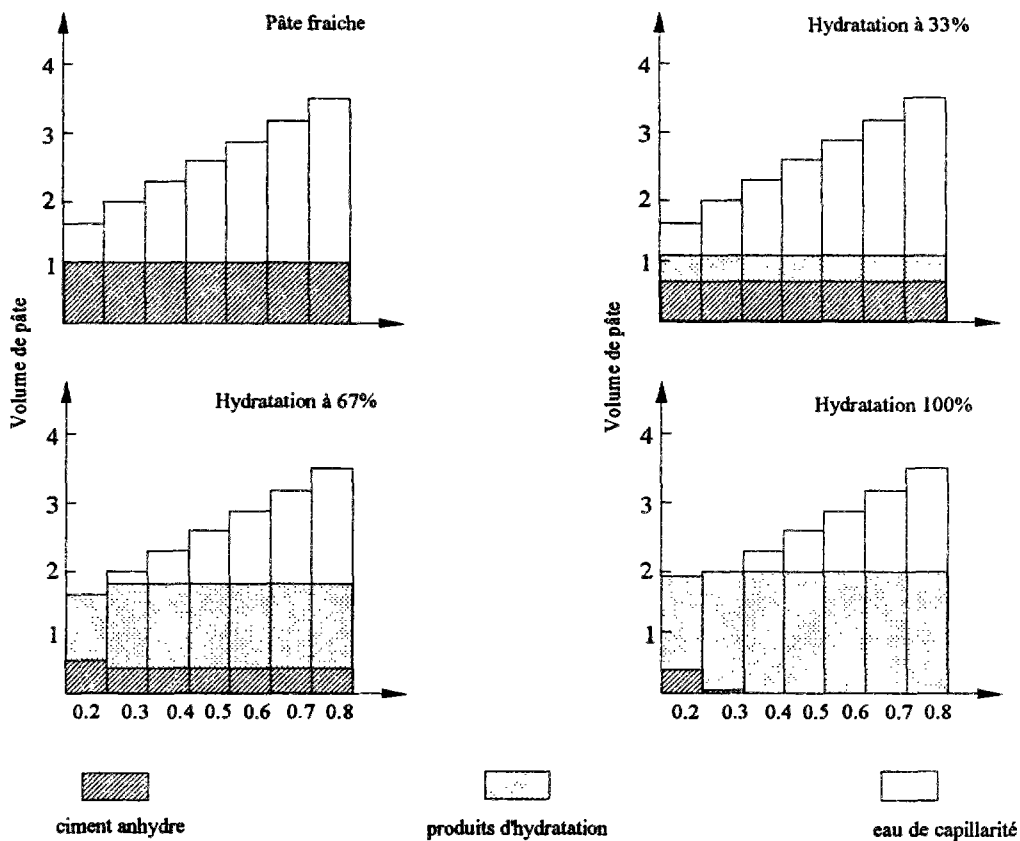


Figure 1.11 : Composition de la pâte de ciment à différentes étapes de l'hydratation (Powers, 1958)

Pour la porosité, on distingue deux catégories de pores : les capillaires qui sont les "vestiges" des espaces intergranulaires de la pâte de ciment fraîche et les micropores qui constituent la porosité interne des hydrates. Les pores capillaires forment évidemment au départ un réseau continu, ils représentent alors tout l'espace entre les grains de ciment. Mais à mesure que les produits de l'hydratation se forment et se déposent dans les capillaires, la dimension de ces pores diminue. Après un certain temps de l'hydratation, le réseau de capillaires devient complètement discontinu. Le volume global des capillaires dépend fortement du rapport E/C et de l'âge de la pâte alors que les micropores sont peu affectés par le rapport E/C car ils sont une caractéristique intrinsèque des hydrates formés.

L'eau interstitielle est distribuée de manière plus ou moins homogène dans les pores de la pâte de ciment. En utilisant une méthode d'extraction par compression (Longuet en 1974, Zelwer et Buil en 1989), on peut déterminer les concentrations en ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Al^{3+} , OH^- de la phase liquide. Ces ions sont libérés principalement lors de l'hydratation du ciment mais peuvent être renforcés par d'autres apports internes comme certains ajouts (granulats et adjuvants) ou externes comme l'eau de mer. Les concentrations de la solution interstitielle évoluent et leurs rapports sont modifiés au cours du temps et selon le milieu de conservation.

III. EFFET DES ELEMENTS ALCALINS DANS LE CIMENT HYDRATE

III.1. Origine des éléments alcalins

En général, le terme "alcalin" indique tous les éléments occupant la première colonne dans la table périodique, c'est à dire Li, Na, K, Rb et Cs. En fait, ceux présents dans les ciment et les bétons sont seulement Na et K.

La première source quasi-inévitable des alcalins est le clinker lui-même. Les alcalins présents dans le clinker proviennent des matières premières utilisées pour la fabrication : matériaux argileux, impurétés dans les roches calcaires, charbon etc. Une étude faite par Divet (1991) montre que la teneur en $\text{Na}_2\text{O}\%$ équivalent, avoisine 0.8% mais peut dépasser 1.0%, dans les CPA produits en France vers les années 70.

Les alcalins ont une grande influence sur le ciment, il convient toutefois de faire une nette distinction entre les alcalins totaux et les alcalins actifs qui sont solubles dans l'eau, ce sont ces derniers qui sont déterminants. Les alcalins solubles se retrouvent principalement sous forme de sulfates alcalins solubles présents en petites quantités . Skalny et Maycock (1974) ont montré par observation sous MEB que les sulfates de potassium se trouvent en précipités de cristaux fins (quelques micronmètres au maximum) sur la surface de grains d'alite et de bélite. Les membres de la série continue potassium-sodium sulfate (aphthitalithes, $\text{NK}_4\bar{\text{S}}_5$, $\text{NK}_5\bar{\text{S}}_6$ etc.) ont été aussi trouvés ; et un autre constituant $\text{KC}_2\bar{\text{S}}_3$ (langbeinite de calcium) a parfois été détecté dans les clinkers riches en calcium (Pollitt et Brown, 1969).

Les alcalins beaucoup moins solubles se retrouvent souvent en solutions solides dans le silicate bicalcique, aluminates tricalciques et aluminoferrite tétracalcique. La forme la plus générale du silicate substitué par alcalin est $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ et $\text{NC}_{23}\text{S}_{12}$ et la solution solide de ces deux substances a été aussi trouvée. Les phases NC_8A_3 , KC_8A_3 ou la solution solide intermédiaire peuvent exister si la teneur des alcalins est assez élevée (Pollit et Brown, 1969). Les alcalins sous forme de sulfate sont très solubles dans l'eau alors que la dissolution des alcalins substitués dans les phases de silicates et d'aluminate dépend en particulier de l'avancement d'hydratation de ces phases.

Les alcalins peuvent aussi provenir des ajouts secondaires dans les ciments composés (les pouzzolanes naturelles et les cendres volantes alcalines par exemple) et du granulat dans les bétons (feldspath, roches basiques ignées) ; il faut prendre aussi en compte la contribution de l'eau de gâchage qui comporte souvent des alcalins. L'utilisation de certains adjuvants à base de lignosulfonates ou de mélamines sodiques constitue également une source d'alcalins.

Remarque : dans le cas particulier de la cimentation des déchets radioactifs liquides, ces déchets sont utilisés en tant que solution de gâchage du matériau. Ils sont souvent constitués de saumures concentrées (borates, nitrates, sulfates de sodium).

III.2. Evolution des concentrations en alcalins dans la phase interstitielle

Les alcalins se trouvent sous différentes formes dans les ciments. Lors de l'hydratation du ciment, ils se dissolvent progressivement dans la phase interstitielle. La concentration en alcalins est l'un des paramètres suivis pour l'étude de la cinétique d'hydratation et de l'équilibre des phases car elle est souvent très élevée dans la solution interstitielle bien que la quantité totale d'alcalins dans le ciment soit relativement faible.

Une étude particulièrement intéressante est celle effectuée par Longuet et al. (1974). Ils ont pu analyser la phase aqueuse du ciment hydraté E/C = 0.40 sur des temps échelonnés de 10 minutes à 2 ans en utilisant une méthode d'extraction par compression. On remarque que la concentration en alcalins est très élevée et augmente au cours du temps. La concentration totale des Na₂O et K₂O est déjà plus de 0.1 mole / kg pendant les premières minutes. Elle augmente significativement à partir de 5 heures et atteint plus de 0.3 mole / kg à 7 jours.

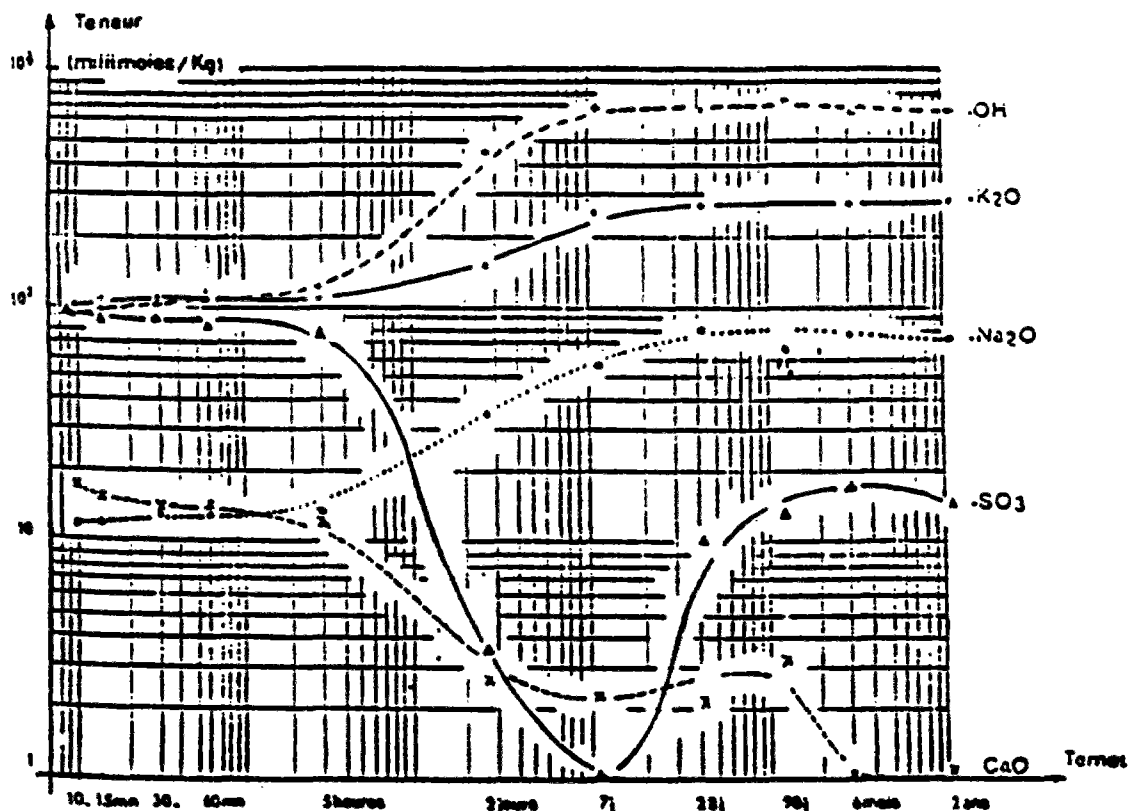


Figure 1.12 : Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse (Longuet et al., 1974)

Il est généralement admis que les ions Na^+ et K^+ peuvent avoir, à travers la relation d'électroneutralité et la force ionique, une grande influence sur les concentrations d'équilibre des autres espèces ioniques. Sur la figure 1.12, on remarque que la concentration en K^+ et Na^+ est directement corrélative avec celle des ions OH^- dans la solution interstitielle. Dès les premières minutes (à dix minutes sur la figure par exemple), la concentration des OH^- atteint 0.10 qui correspond au $\text{pH} = 13.0$ et à 7 jours, elle atteint 0.7 mole / kg environ qui correspond au $\text{pH} = 13.8$ environ. Il faut noter que la concentration du calcium en solution est très faible car $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devient très peu soluble dans la solution interstitielle très basique.

III.3. Effets des alcalins sur l'hydratation du ciment

Dans une synthèse bibliographique sur les alcalis dans le ciment, Jawed et Skalny (1978) ont résumé de nombreuses études sur les effets des alcalins sur l'hydratation et la performance du ciment. Nous rapportons les points essentiels de cette synthèse en accentuant l'hydratation des aluminates en présence du sulfate et des alcalins. Ces points seront complétés par des études plus récentes.

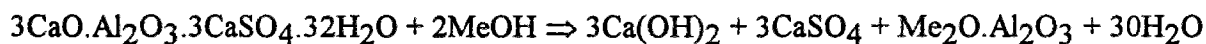
Mori et al. (1974) ont étudié l'effet des alcalins sur l'hydratation des silicates de calcium. Il apparaît que le C_3S s'hydrate plus rapidement dans une solution d'hydroxyde de sodium que dans l'eau pure. Ils ont indiqué que les particules de C-S-H formés à partir de solutions alcalines possèdent de 2 à 5 couches au lieu de 2 à 3 couches en l'absence d'alcalins. L'épaisseur accrue des feuillets des C-S-H résulte probablement d'une amélioration de la cristallinité induite par la présence de sodium. Et ils ont trouvé que le C-S-H possède le rapport C/S plus élevé en présence de Na_2SO_4 qu'en présence de NaOH ou Na_2CO_3 .

La modification de la composition des C-S-H, dont le rapport C/S décroît en fonction de la proportion de sodium, a été observée par Kalousek (1954). L'augmentation de la cristallinité et le changement de morphologie des C-S-H formés dans une solution riche en sodium ont été décrits par Greening et Seligman (1968).

L'effet de Na_2O sur l'hydratation du C_3A a été étudié par Stein et Spierings (1976, 1977). A partir des études sur suspension, ils ont conclu qu'à partir d'une concentration en NaOH supérieure à 0.1N, la réaction d'hydratation du C_3A est modifiée de façon suivante : l'alumine située à la surface du C_3A est solubilisée, l'équilibre des charges à la surface du solide est assuré par les ions OH^- qui réagissent avec l'alumine restante pour la formation d'ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, les ions Ca^{2+} présents précipitent avec $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sous la forme d'aluminates de calcium hydratés hexagonaux à la surface du solide. L'expérimentation analogue sur les alcalins-substituant C_3A ont montré que les alcalins dans la phase liquide déterminent

davantage le degré de réaction que les alcalins incorporés dans la phase solide.

En présence de sulfate, l'hydratation du C₃A donne naissance à de l'ettringite qui est la phase relativement plus importante. L'étude de Berger et al. (1974) sur les effets des alcalins sur l'ettringite indique que l'ettringite se décompose dans les solutions de 2.7% Me₂O (Me = Na, K, Li) selon la réaction suivante :



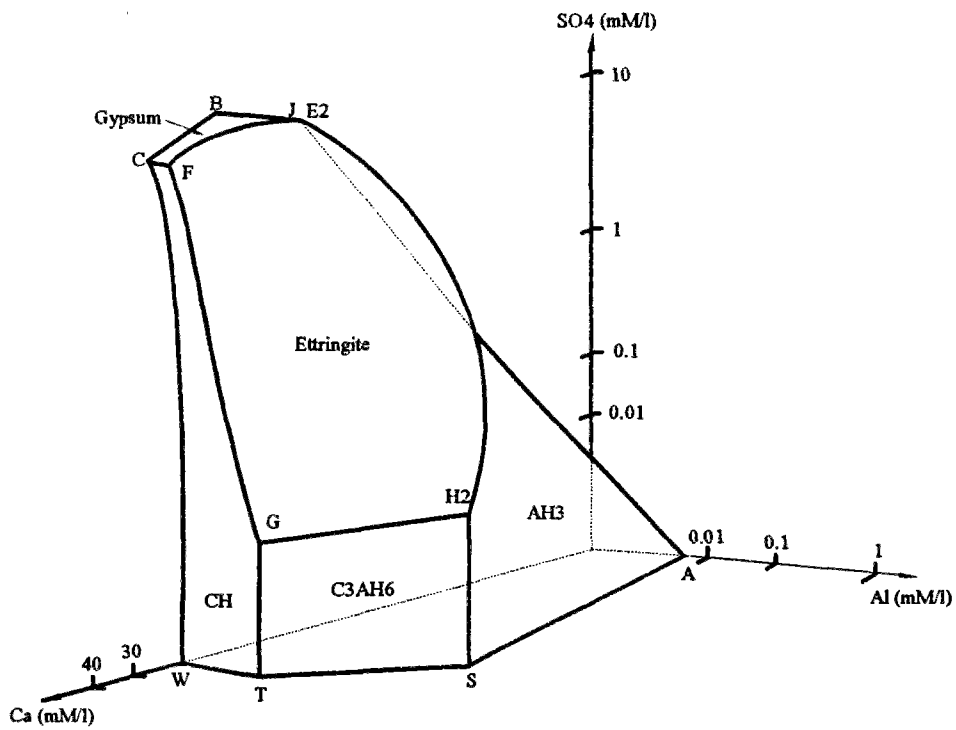
Cette réaction conduirait à la libération du sulfate dans la solution, comme Brown et Shi (1992) l'ont observé. De même, C₃AH₆ se décompose également dans ces solutions alcalines. Malheureusement, les auteurs n'ont pas identifié les nouvelles phases formées. Selon Ghorab et al. (1980), la bayerite polymorphe de Al₂O₃·3H₂O se forme dans ce cas.

Dans une étude de Way et Shayan (1989) sur les effets de NaOH sur l'hydratation du ciment Portland, le ciment est hydraté respectivement dans l'eau, 0.5 M NaOH, 1.0 M NaOH, 2.0 M NaOH et 4.5 M NaOH avec un rapport E/C = 1.0. Ils ont constaté que la concentration élevée en alcalins ne favorise pas la formation de l'ettringite et observé la formation d'une phase type AFm incorporant du sodium au lieu de l'ettringite pour les solutions plus alcalines.

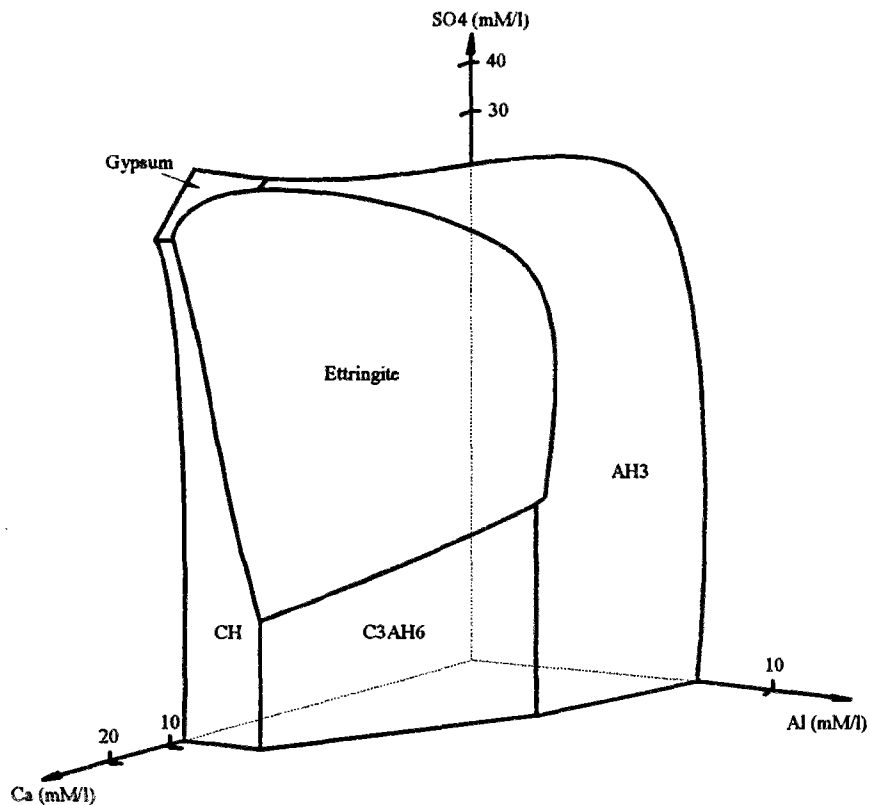
L'hydratation du ciment est souvent représentée par le système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O. L'équilibre de ce système fait l'objet de nombreuses études. Damidot (1990) a mis en évidence la coexistence de l'ettringite, Ca(OH)₂ et C₃AH₆ dans les solutions plus de 0.25M. Il a été montré que le domaine stable de l'ettringite dépend étroitement de la présence de NaOH. En se basant sur la connaissance des produits de solubilité des différentes phases habituelles, Damidot et Glasser (1993) ont établi les diagrammes du système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O en l'absence et en présence des ions sodium, les résultats calculés correspondent parfaitement à ceux expérimentalement obtenus par D'Ans et Eick (1953) et Jones (1944). Selon les auteurs, le monosulfoaluminate (AFm) est métastable à température ambiante par rapport à l'ettringite et C₃AH₆. La transformation de l'ettringite en AFm à la faible concentration en sulfate pendant l'hydratation du ciment est expliqué par l'état intermédiaire très long dans le système ciment avant d'atteindre l'état d'équilibre, le point invariant de ce système intermédiaire à l'état métastable semble être C₄AH_x-AFm-CH. Le modèle proposé par les auteurs ne distingue pas la différence entre Na₂O et K₂O (le double sel se forme lorsque la concentration en K₂O est supérieure à 200 mM/l), les résultats calculés par le modèle en remplaçant Na₂O par K₂O sont très proches de ceux expérimentalement obtenus de Jones (1944) avec K₂O (178 mM/l).

Cependant, dans une étude récente concernant les effets de KOH et de la température sur la stabilité de l'ettringite, Brown et Bothe (1993) ont montré que la présence de KOH joue un rôle majeur dans l'inhibition de la formation de l'ettringite de manière que les espèces actives

d'aluminate et du sulfate entrent dans les C-S-H formés, les essais étant conduits sur le mélange de C₃A+ gypse (rapport molaire 1:3), hydraté par des solutions KOH de 0.5, 1.0, 1.5 et 2.0M.



(a) Equilibre du système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O



(b) Equilibre du système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O en présence des ion Na⁺ (0.05 M/l)

Figure 1.13 : Equilibre du système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O sans et avec Na₂O (Damidot et Glasser, 1993)

IV. ACTIONS DES SULFATES SUR LES BETONS

Dans ce chapitre, nous nous attachons aux processus chimiques de la dégradation des liants hydrauliques par les sulfates. Nous allons passer d'abord en revue les manifestations classiques de l'altération sulfatique des bétons ainsi que les réactions chimiques provoquant de l'expansion, puis les mécanismes, les théories en présence et les modèles décrivant l'expansion relevés dans la bibliographie.

IV.1. Origine et nature des sulfates

Les origines des sulfates sont très diverses. Ils sont présents généralement dans tous les sols, les eaux souterraines et les eaux de mer. Ils peuvent aussi venir d'une dégradation biologique ou d'une pollution industrielle. L'attaque du béton est provoquée soit par contact avec ces environnements, soit par la présence de sulfates dans les constituants du béton.

Les sulfates présents dans les sols sont essentiellement des sulfates de sodium, potassium, calcium et magnésium. Aux faibles concentrations, ils ne sont pas dangereux pour le béton. Cependant, les teneurs peuvent parfois atteindre 5% dans certaines régions de France, où des sols argileux ou alluvionnaires sont riches en gypse et en pyrite contenant FeS_2 qui donne de l'acide sulfurique en présence d'air et d'humidité (Nicol, 1950).

Les eaux naturelles contiennent le plus souvent des ions en solution et des particules solides en suspension. Dans les eaux souterraines, la teneur en sulfates dépend non seulement de la présence de gypse, de pyrite ou des sulfates divers présents dans les sols, mais elle dépend également des trois facteurs : l'évaporation à la surface, la vitesse d'infiltration des eaux et la ventilation du sol.

La pollution du réseau hydrographique est importante à considérer. Les concentrations en ions sulfates dues à la pollution des eaux souterraines peuvent atteindre, dans un environnement industriel, 7000 mg par litre, alors que les teneurs dans les conditions naturelles varient habituellement de 30-400 mg par litre.

Dans le cas particulier de stockage en surface des déchets radioactifs de faible et moyenne activité, les déchets enrobés peuvent constituer une source de sulfates éventuellement lixiviables.

IV.2. Dégradation du béton sous l'action des sulfates

IV.2.1. Attaque externe et attaque interne

En nous basant sur les différentes sources des ions sulfatiques, l'attaque chimique peut avoir deux origines : l'attaque interne qui correspond aux systèmes "fermés" et l'attaque externe qui correspond aux systèmes "ouverts".

La présence des sulfates dans le mélange de ciment est considérée comme le cas de l'attaque interne et le béton exposé dans un environnement chargé en sulfates (eau de mer, eaux souterraines sulfatées, sols...) comme le cas de l'attaque externe. Mais la réalité est souvent plus complexe : dans la plupart des cas, des facteurs physiques (pression, température, contraintes mécaniques, etc...) agissent et interagissent avec les facteurs chimiques.

Quand une structure est exposée à un environnement chargé en sulfates, l'attaque externe est le résultat de trois processus. Le premier, qui est contrôlé principalement par la perméabilité du matériau, est le transfert des ions sulfatiques dans un milieu poreux ; le deuxième fait appel à un processus chimique réactionnel entre les différents composants du ciment et les ions SO_4^{2-} ; le troisième, conséquence des deux processus précédents, est un phénomène d'expansion résultant de l'apparition de nouvelles phases cristallines.

Au contraire, pour l'attaque interne, les sulfates (granulats, gypse, déchets sulfatés, etc.) sont déjà présents dans le système avant l'hydratation du ciment. Ces sulfates peuvent réagir avec le C_3A dès le malaxage des constituants du béton.

Les principales différences entre les deux types d'attaque tiennent à la quantité d'ions sulfates et au temps de réaction. Dans le cas de l'attaque externe, les ions sulfates doivent pénétrer dans la matrice et la réaction provoque la dégradation du béton durci par expansion. La présence éventuelle des fissures accélère la pénétration des nouveaux ions sulfates. Le degré de l'attaque est fonction du temps d'exposition.

Par contre, dans le cas de l'attaque interne, des ions de sulfate existent déjà dans la matrice et la quantité des ions de sulfate diminue au cours de la réaction chimique. Si tous les sulfates sont consommés au cours de la phase initiale d'hydratation, l'attaque ne doit pas apparaître.

IV.2.2. Manifestations classiques de l'altération sulfatique des bétons - Attaque externe

IV.2.2.a. Eaux souterraines sulfatées

C'est un cas typique et le plus simple, étudié depuis plus d'un siècle dès l'apparition des ciments portland. Les zones géologiques sédimentaires contenant du gypse sont en effet assez fréquentes. Le gypse étant relativement soluble dans l'eau (2g / l), les fondations des ouvrages d'art sont parfois au contact d'eaux saturées en sulfate de calcium, qui remontent dans le béton par capillarité, lorsque la perméabilité est suffisante.

L'agression par des eaux souterraines sulfatées donne naissance à des composés nouveaux expansifs à partir des constituants du ciment. La réaction schématique de base est la formation de gypse secondaire et d'ettringite $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$ (Tab 1.01) (Regourd, 1982).

Comme les sulfates de calcium, les sulfates de potassium, sodium, magnésium, ammonium sont agressifs et peuvent donner naissance à du gypse secondaire.

La chaux et les produits d'hydratation de l'aluminate tricalcique sont donc dans le ciment les phases les plus vulnérables aux eaux sulfatées. Elles le sont également au contact de l'eau de mer, mais ici l'action est plus complexe.

IV.2.2.b. Eau de mer

C'est un cas plus complexe. L'eau de mer combine les effets nuisibles des ions sulfate et chlorure avec ceux des ions magnésium et carbonate. Chacun d'entre eux décompose les constituants des ciments hydratés pour donner des nouveaux hydrates plus stables en présence du nouveau milieu.

L'attaque du béton est le résultat de réactions séparées mais plus ou moins simultanées entre les sulfates et chlorures et les constituants du ciment. Les sels de magnésium $MgSO_4$ et $MgCl_2$ sont les plus agressifs. Les réactions groupées dans le tableau 1.02 (Regourd, 1982) font intervenir essentiellement C_3A et $Ca(OH)_2$.

A ces phénomènes chimiques vient s'ajouter le plus souvent l'abrasion physique due à l'action des vagues, du sable et du vent, dans les zones de marnage où le béton subit une immersion alternée avec les marées. En immersion totale, l'attaque est essentiellement chimique, c'est celle des sulfates, des chlorures, de CO_2 . En immersion alternée ou en semi-immersion, l'attaque est à la fois physique et chimique, donc les détériorations sont les plus importantes (figure 1.14, Mehta, 1980).

Tableau 1.01 : Action des eaux souterraines sulfatées

Dissolution de la chaux	Ex : Na ₂ SO ₄ , substitution 2Na → Ca ²⁺
⇓	Ca(OH) ₂ + Na ₂ SO ₄ → CaSO ₄ + 2NaOH (Erosion)
⇓	⇓
Formation d'un composé nouveau (par réaction d'échange ionique)	CaSO ₄ + 2H ₂ O → CaSO ₄ .2H ₂ O (gypse secondaire) + 2NaOH (Gonflement) ou / et
	3CaSO ₄ + C ₃ A.nH ₂ O → C ₃ A.3CaSO ₄ .32H ₂ O (Gonflement)

Tableau 1.02 : Action de l'eau de mer

Action des sulfates :	
a) Substitution Mg ²⁺ → Ca ²⁺ :	
	MgSO ₄ + Ca(OH) ₂ → CaSO ₄ + Mg(OH) ₂ (précipité) soluble 1,2g/l
b) CaSO ₄ + 2H ₂ O → CaSO ₄ .2H ₂ O (gypse secondaire) + 2NaOH	
CaSO ₄ + C ₃ A. + 32H ₂ O → C ₃ A.3CaSO ₄ .32H ₂ O	
	Gonflement
Action des chlorures :	
c) Substitution Mg ²⁺ → Ca ²⁺ :	
	MgCl ₂ + Ca(OH) ₂ → CaCl ₂ + Mg(OH) ₂ (précipité) soluble
d) CaCl ₂ + C ₃ A + 10H ₂ O → C ₃ A.CaCl ₂ .10H ₂ O (sel de Friedel)	
	Monochloroaluminate, instable, donne en présence de SO ₄ ²⁻ C ₃ A.3CaSO ₄ .32H ₂ O Gonflement
Action de CO ₂ :	
e) Ca(OH) ₂ + CO ₂ + H ₂ O → CaCO ₃ (précipité : aragonite ou calcite) + 2H ₂ O	

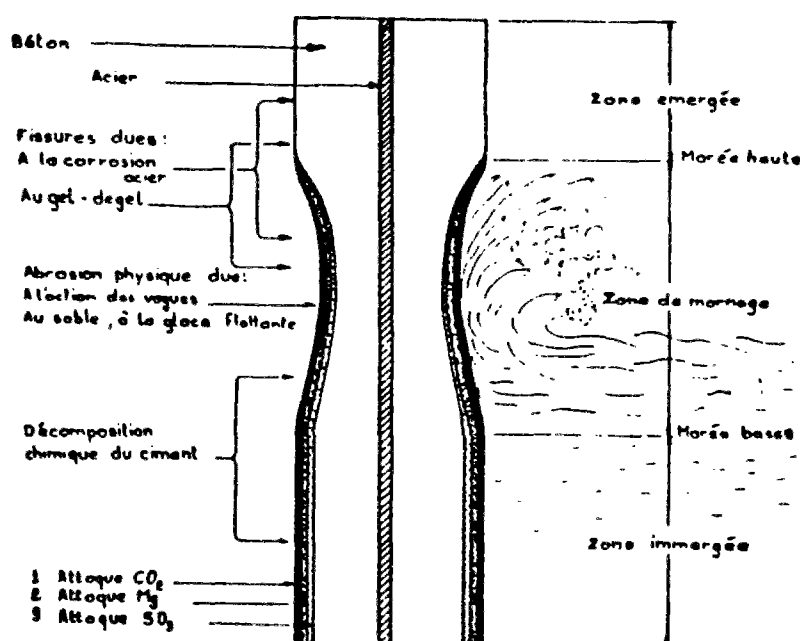


Figure 1.14 : Décomposition du béton perméable par l'eau de mer (Mehta, 1980)

IV.2.3. Manifestations spécifiques de l'altération sulfatique dans les enrobés - Attaque interne

Les déchets radioactifs doivent être conditionnés avant stockage, c'est à dire convertis en une forme solide stable. Dans le cas des déchets de faible et moyenne activité, la matrice de l'enrobé qui constitue la première barrière de confinement peut être élaborée à partir d'un liant hydraulique. La structure ainsi obtenue doit être homogène, résistante mécaniquement, et présenter une bonne tenue aux rayonnements et une bonne résistance aux agressions internes (compatibilité entre la matrice et le déchet) et externes (agressions chimiques externes, cycles de température, résistance aux agents biologiques). Si la deuxième barrière (conteneur et/ou ouvrage bétonné) maintient son rôle de protection contre l'action d'agents extérieurs, le système doit être considéré comme "fermé".

Considéré comme un réactif chimique, le liant hydraulique est le siège de réactions de nature différente lorsqu'un déchet est enrobé. Les agents qui peuvent être à l'origine d'une dégradation endogène d'ordre chimique sont divers selon la nature des déchets enrobés. Dans le cas de notre recherche, nous nous préoccupons uniquement de sulfates.

Le milieu apporté par le ciment est fortement alcalin et calcique. Dans un tel milieu, les sulfates pourraient s'hydrater très rapidement en donnant de l'ettringite. Nous savons que pour régulariser la prise, une teneur normalisée en gypse inférieure à 5% est introduite dans le

ciment. Au delà de cette teneur équivalente en SO_4^{2-} , le danger d'expansion est important même en milieu fermé.

Il faut signaler que la combinaison des ions SO_4^{2-} dans les composés expansifs relâche également une quantité équivalente d'alcalins qui augmentent l'alcalinité du milieu et constituent un risque supplémentaire d'expansion par réaction alcali-granulat.

Si on prend en compte les transferts de matière entre l'extérieur de l'enveloppe et l'enrobé, le système devient alors ouvert. A l'attaque interne s'ajoutent les attaques externes citées précédemment.

IV.3. Mécanismes mis en jeu lors de l'expansion par les sulfoaluminates hydratés

L'attaque du béton par les sulfates est un processus complexe. Le mono- et trisulfoaluminate sont les deux principaux hydrates concernés. Nous allons rappeler l'état actuel des connaissances sur le mécanisme de l'expansion sulfatique par les sulfoaluminates de calcium hydraté qui est un sujet de controverse entre chercheurs. La plupart des auteurs admettent que c'est l'ettringite qui joue le rôle le plus important dans l'expansion, mais ils ne sont pas pour autant tous d'accord sur le processus de la réaction chimique de l'ettringite et l'origine de l'expansion par ettringite. Dans une synthèse bibliographique, Cohen (1983) a résumé deux écoles à ce sujet : la théorie d'expansion par croissance cristalline de l'ettringite et la théorie de gonflement d'ettringite par adsorption d'eau. Actuellement les opinions restent encore partagées et nous allons résumer à nouveau les différentes écoles en présence, après une présentation des deux sulfoaluminates hydratés.

IV.3.1. Caractéristiques des hydrates concernés

IV.3.1.a. Monosulfoaluminate de calcium hydraté

Ce composé a été découvert par LERCH en 1929. Il a pour formule $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Le nombre de molécules d'eau de cristallisation peut varier en fonction de l'hygrométrie, de la température et de la composition du mélange réactif (Klein et Mehta, 1968).

Le monosulfoaluminate de calcium appartient au groupe AFm dont la formule générale s'écrit $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaX}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ avec X désignant les anions monovalents ou bivalents (OH^- , Cl^- , $1/2 \text{SO}_4^{2-}$, $1/2 \text{CO}_3^{2-}$...), $y = 2(x+3)$ et Al^{3+} pouvant être remplacé par Fe^{3+} ou Cr^{3+} . Les phases AFm ont des structures stratifiées hexagonales dérivées de celle

de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par le remplacement ordonné d'un ion Ca^{2+} sur trois par un ion Al^{3+} (ou Fe^{3+} , Cr^{3+}) (Taylor en 1973, Ahmed et al. en 1969, Ahmed et Taylor en 1967). Le remplacement des ions Ca^{2+} par les plus petits Al^{3+} engendre la déformation de structure qui permet à chaque ion Ca^{2+} d'attacher en plus de six ions OH^- l'atome oxyde d'un molécule d'eau se trouvant dans la couche intermédiaire. La couche principale a pour la composition $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$. Entre les couches principales sont disposés des anions X et des molécules d'eau qui constituent les couches intermédiaires. La structure élémentaire avec $a \approx 5.7\text{\AA}$ et $c = 7.4 \sim 10.7\text{\AA}$ comprend une unité de formule $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ensemble de la couche principale avec les molécules d'eau et les anions combinés aux ions Ca^{2+} et Al^{3+} .

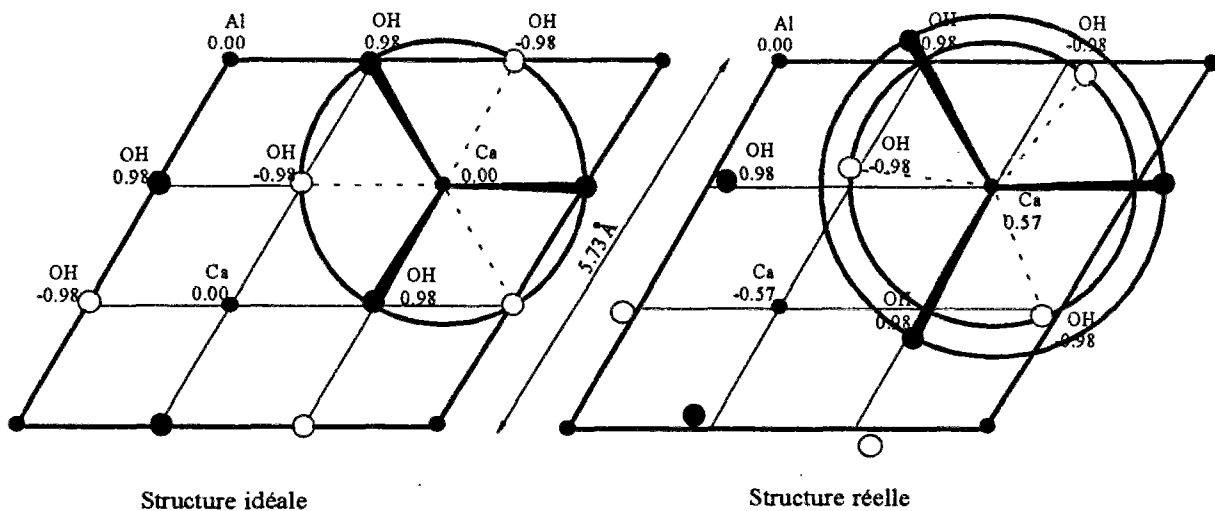


Figure 1.15 : Structure de la couche principale $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ dérivée de celle de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, comparaison entre la structure idéale et la structure réelle (Taylor, 1973)

Pour un composé contenant des anions monovalents, $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{10}$ par exemple, l'équilibre de charge $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ est réalisée par un anion Cl^- qui se trouve dans la couche intermédiaire avec deux molécules d'eau. En présence d'anions bivalents, pour le composé $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ par exemple, la charge $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ est neutralisée par la moitié de l'anion SO_4^{2-} dans la couche intermédiaire qui se partage entre deux couches de base, l'emplacement libre est occupé par une molécule d'eau, la couche intermédiaire est donc de $1/2\text{SO}_4^{2-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Lorsque la température augmente, les molécules d'eau sont cédées, l'ion X^- se rapproche du Ca^{2+} de la couche principale.

Le $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ a une densité de 1,99 à 20°C (Lea, 1970). En diffraction X, la raie principale de ces cristaux sous forme plaquettes hexagonales correspond à une distance $d =$

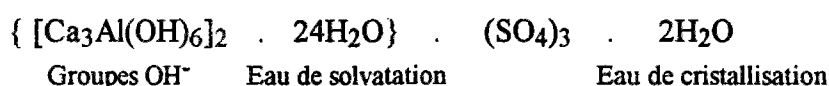
8,92Å. En analyse thermique différentielle, le pic caractéristique présente un maximum vers 190 - 200°C. Dans une solution en équilibre, le produit de solubilité est 3.71E-30 (Damidot et Glasser, 1993).

Dans le ciment, l'hydratation du C₃A avec gypse donne d'abord naissance à de l'ettringite. A partir d'un moment donné, lorsque la concentration en SO₄²⁻ diminue, l'ettringite se transforme en monosulfoaluminate. Le C₄AF donne les mêmes hydrates que C₃A, mais la cinétique est plus lente.

IV.3.1.b. Trisulfoaluminate de calcium hydraté (l'ettringite)

Il existe à l'état naturel. Sur le plan technologique, c'est un minéral important : c'est le premier constituant cristallisé qui apparaît au cours de l'hydratation précoce du ciment Portland et des ciment sursulfatés (ettringite primaire qui participe à la prise). L'ettringite secondaire peut se former après la prise du béton en présence de solutions sulfatées.

Elle a été découverte par Lehman en 1874. Une synthèse a été faite par Candlot en 1880, et en 1892, Michaelis lui attribue la responsabilité des désordres et destructions apparus dans le béton attaqué par les sulfates, ce qui justifie l'appellation "bacille du ciment". Sa composition chimique est déterminée plus tard, c'est 6CaO.Al₂O₃.3SO₃.(29~32)H₂O. Sa structure appartient au groupe AFt ayant une symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale, elle a été affinée par Moore et Taylor (Moore et Taylor en 1970, Taylor en 1973). La formule développée de l'ettringite est :

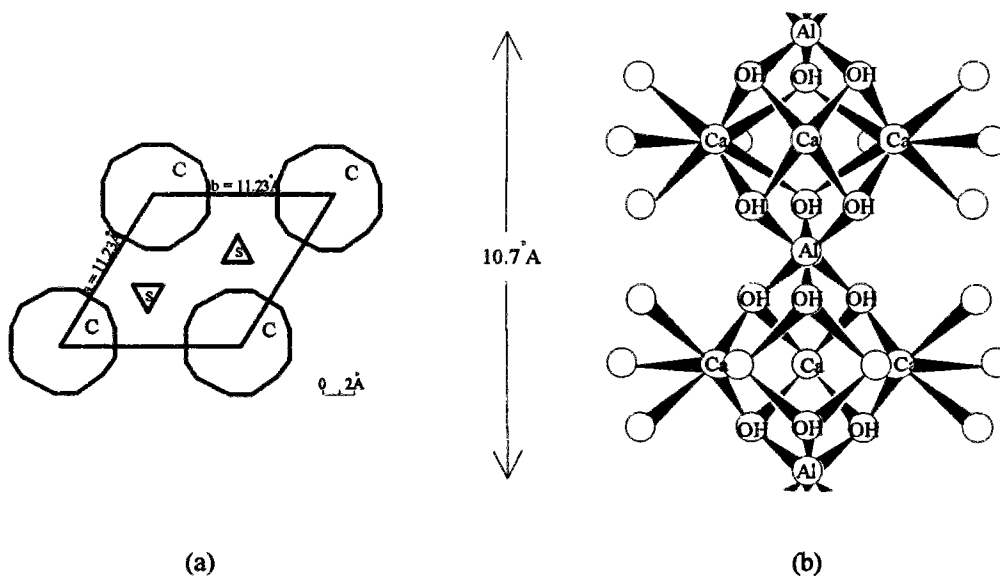


La structure se compose de colonnes de composition [Ca₃Al(OH)₆.12H₂O]³⁺ parallèles à l'axe c (axe de la fibre). Les octaèdres Al(OH)₆³⁻ sont reliés par les polyèdres de coordination du calcium. Chaque ion Ca²⁺ est lié aux quatre anions OH⁻ appartenant des octaèdres Al(OH)₆³⁻ au-dessus et au-dessous et quatre molécules d'eau, il présente donc une coordination de 8. La configuration du polyèdre de Ca²⁺ peut se décrire comme un prisme trigonal.

Les ions sulfatés et les molécules d'eau restantes se logent dans quatre canaux formés par les colonnes adjacentes {Ca₆[Al(OH)₆]₂.24H₂O}⁶⁺, trois d'entre eux contiennent les ions SO₄²⁻ et le quatrième, deux molécules d'eau cristallisées. L'élimination de ces molécules d'eau de cristallisation s'effectue sans destruction de la structure. Cette disposition explique le

caractère zéolitique de l'eau d'hydratation. Au contraire, le départ des molécules d'eau de solvation entourant les ions Al entraîne la disparition de l'arrangement cristallin.

L'ettringite se présente sous forme de la fibre plus ou moins fines, suivant son mode de formation. Les cristaux, le plus souvent maclés, ont une symétrie hexagonale ($a = 11,23\text{Å}$, $c = 21,4\text{Å}$). La dimension des cristaux d'ettringite dépend essentiellement de la phase liquide. Lorsque celle-ci est saturée en sulfate et hydroxyde de calcium, ce qui est le cas dans la plupart des ciments expansifs, aux premiers stades de l'hydratation tout au moins, l'ettringite apparaît sous forme de très petits cristaux peu ou mal formés (Mehta, 1973).



- a) Projection le long l'axe du prisme, C = colonnes, S = SO_4^{2-} et H_2O dans les canaux
 b) Structure d'une colonne de composition $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6].12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$, cercles vides = H_2O de solvation (les molécules d'eau attachées aux ions Ca de la ligne centrale verticale ont été omises)

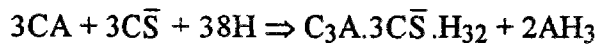
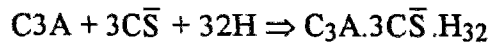
Figure 1.16 : Structure de l'ettringite (Taylor, 1973)

La densité de l'ettringite est 1,73. La raie principale en diffraction des rayons X apparaît pour $d = 9,7\text{Å}$. En analyse thermique différentielle, le maximum du pic correspond à une température de 140°C environ (Millet et al., 1980). Dans une solution en équilibre, le produit de solubilité est $2.80\text{E}-45$ (Damidot et Glasser, 1993).

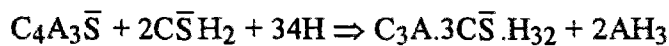
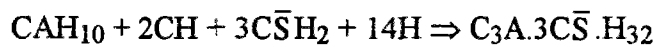
Pour qu'il y ait formation d'ettringite, il faut que la phase aqueuse contienne des concentrations suffisantes en Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et SO_4^{2-} . Une addition de chaux retarde considérablement l'hydratation des phases alumineuses, surtout C_3A au jeune âge. Pour expliquer ce phénomène, la plupart des chercheurs pensent qu'il se forme une couche imperméable d'ettringite autour des grains anhydres d'aluminates lorsque la solution est saturée en chaux (Colleparidi et al., 1978). En plus, l'excès de chaux entraînerait une diminution de la

taille des cristaux d'ettringite formés, jusqu'à $1\mu\text{m}$ de long et $0,25\mu\text{m}$ de large.

L'ettringite peut se former à partir des grains de C_3A , CA ou $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ selon les réactions suivantes :



AH_3 peut réagir avec la chaux en donnant CAH_{10} , produit qui peut réagir avec le gypse en présence de chaux pour donner l'ettringite :



IV.3.2. Expansion par croissance cristalline de l'ettringite

L'une des écoles en présence est la théorie de l'expansion par croissance cristalline de l'ettringite. Selon cette première école, l'expansion est provoquée par la croissance des aiguilles d'ettringite et la force d'expansion qui s'exerce sur la matrice prend naissance sur l'ettringite en cours de formation (Cohen, 1983).

Cette école basée sur la plus ancienne théorie proposée par Lafuma (1929, 1930) soutient l'hypothèse que le processus d'apparition de l'ettringite colloïdale est topochimique ou in situ à partir de la surface des aluminates hydratés et l'origine d'expansion est la pression interne engendrée par l'augmentation de volume du cristal d'ettringite. Au cours de l'hydratation, des cristaux d'ettringite se forment à la surface des anhydres et au fur et à mesure que l'hydratation s'avance, la couche dense d'ettringite s'accroît en épaisseur. Lorsque deux couches voisines se rejoignent, il y a création de forces de contact, répulsion et expansion globale, le volume de l'hydrate étant toujours supérieur à celui de l'anhydre.

La théorie de Lafuma est basée sur le fait qu'une ettringite expansive secondaire n'apparaît que si elle est le résultat d'une réaction entre les ions SO_4^{2-} et les aluminates hydratés du C_3A , à l'état solide, en milieu saturé en chaux. En absence de chaux, l'ettringite se formerait à partir d'un phénomène de "solubilisation de $\text{C}_3\text{A}.\text{XH}_2\text{O}$ -cristallisation d'ettringite" dans un espace poreux où les cristaux peuvent se développer sans contrainte, elle est donc non expansive. L'hypothèse de réaction topochimique a été reprise depuis par de nombreux chercheurs, notamment Mather (1973), Krassilnikov et al. (1974), Hansen (1976), Moldovan et al. (1980).

Cette théorie suppose que des anhydres sont entourés d'une couche d'ettringite et la poursuite de l'hydratation de l'aluminate ne peut se réaliser qu'entre cette couche d'ettringite et les anhydres résiduels. La diffusion de l'eau et des ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} à travers de cette couche vers l'aluminate anhydre provoque la nouvelle formation d'ettringite dans un volume extrêmement restreint et ce processus crée une pression interne qui conduit à l'augmentation du volume de l'éprouvette, sachant que le volume des hydrates est toujours supérieur au volume des anhydres qui leur ont donné naissance.

Ogawa et Roy (1981, 1982) ont constaté que, au premier stade de l'hydratation, des cristaux d'ettringite de très petite taille se formaient autour des grains de $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ de façon désordonnée (du point de vue orientation). A un stade d'hydratation ultérieur, ils ont remarqué que les cristaux étaient orientés radialement autour des particules de $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ et que la zone de réaction apparaissait comme étant plus compacte. Ce changement dans l'orientation et la taille des cristaux est considéré par les auteurs comme une cause déterminante d'expansion.

Certains auteurs (Ish Shalom et Bentur, 1974 et 1975) ont noté également que l'expansion libre était une fonction linéaire du degré de réaction au delà d'un seuil correspondant à une résistance minimale acquise par le matériau et nécessaire pour que l'expansion globale apparaisse.

Par contre, les autres auteurs (Kalousek et Benton en 1970, Rapport ACI en 1970, Ponomarev et al. en 1980, Nikitina et al. en 1980, Moldoman et Butucescu en 1980) ont constaté expérimentalement que l'expansion n'est pas liée directement à la quantité d'ettringite, mais dépend surtout de ses conditions de cristallisation, elle augmenterait d'autant plus que la quantité d'ions Ca^{2+} deviendrait abondante.

Selon Dron et Brivot (1986 et 1989), l'énergie correspondante à la force qui s'exerce sur la matrice est libérée par le processus de cristallisation lui-même à l'endroit où le processus intervient physiquement et elle ne peut être qu'une énergie libre, puisqu'il s'agit de la partie libérée sous forme mécanique. Cette énergie est chiffrée à 51 KJ/mole pour la formation d'ettringite à partir des réactifs anhydres. Le volume molaire de l'ettringite étant 725 cm^3 , on arrive à traduire cette énergie libre en une pression de cristallisation de 70 MPa s'exerçant sur la surface en cours de croissance. Cette pression très élevée explique que le gonflement ettringitique puisse avoir des effets désastreux allant de la simple déformation à l'éclatement du béton.

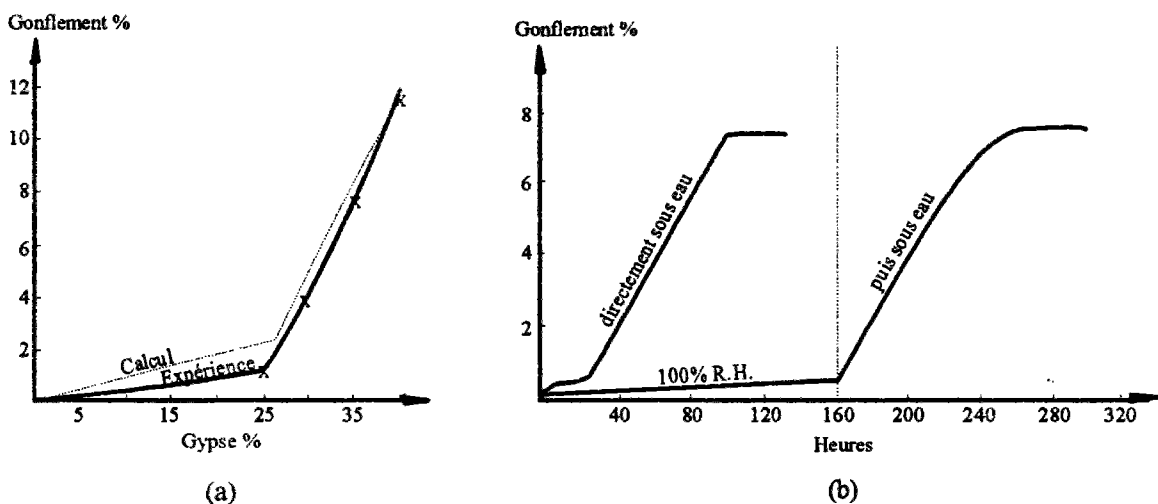
Signalons que, dans un article basé sur des considérations de cristallographie structurale, Mehta (1983) dénonce l'in vraisemblance qu'il y aurait à la diffusion des ions SO_4^{2-} dans la structure de C_4AH_{13} (ou $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) à l'état solide pour former de l'ettringite selon

la théorie de Lafuma. Par contre, la conversion de C_4AH_{13} en monosulfoaluminate par échange ionique serait plausible.

Pour expliquer l'expansion qui se produit lors de l'hydratation des ciments volontairement ou non "expansif", Cottin (1979) a fait une hypothèse que dans certains volumes de la pâte en cours de durcissement (localisation), de l'eau et des ions (dans la phase interstitielle) extérieurs à ces volumes peuvent pénétrer et réagir, provoquant des expansions ponctuelles par effet stérique, et agissant sur l'ensemble de la pâte de ciment durcie comme des coins. Il s'agit ici de deux idées : l'effet stérique et la localisation des certains volumes dans lesquels se produit l'effet stérique.

Pour vérifier la première, c'est à dire la formation des nouvelles phases solides dans un volume insuffisant pour les contenir conduit à l'augmentation apparente du volume, il a calculé l'expansion théorique et mesuré la valeurs réelles sur des mélanges ciment alumineux - gypse à différentes teneurs en gypse, avec un rapport E/C = 0.30. La comparaison des calculs et des mesures montre que l'expansion est provoqué véritablement par effet stérique (figure 1.17). On remarque d'ailleurs que l'on obtient le même niveau d'expansion avec à peu près la même cinétique sur les pâtes avec durcissement préalable comme sur les pâtes sans durcissement préalable.

La deuxième idée suppose que dans certains volumes de la pâte de ciment, l'eau et les ions pénètrent et réagissent avec les anhydres. La première ettringite précipite sous forme d'une couche entre la surface d'aluminate et la surface de sulfate, la poursuite de l'hydratation



(a) Expansion calculée et mesurée en fonction de la teneur du gypse

(b) Expansion mesurée avec et sans durcissement préalable

Figure 1.17 : Expansion des mélanges ciment alumineux avec gypse (Cottin, 1979)

ne peut se réaliser qu'entre cette couche d'ettringite et le cristal de l'aluminate résiduel et il se forme ainsi une "coquille" d'ettringite. La continuation de la formation d'ettringite dans un volume extrêmement restreint provoque l'éclatement de la "coquille" avec augmentation de son volume.

Nous trouvons que cette dernière idée retombe sur la description de réaction à l'état solide. Mais le mécanisme d'expansion est basé sur l'effet stérique, pas sur la croissance cristalline de l'ettringite.

IV.3.3. Expansion d'ettringite par adsorption d'eau

Selon cette deuxième école, l'expansion est liée aux propriétés colloïdales de l'ettringite, lesquelles seraient dues à l'extrême petitesse des cristallites, dont la taille est de l'ordre du micromètre, et aussi à leur caractère hautement hydrophile. Le système formé par les cristaux et l'eau constitue un gel qui gonfle par adsorption d'eau, à la façon d'une éponge. La force d'expansion qui s'exerce sur la matrice prend naissance sur l'ettringite déjà formée (Cohen, 1983).

Mehta (1969, 1973, 1982), chef de file de cette école, suggère que la formation de l'ettringite suit toujours un mécanisme de "solubilisation - cristallisation", quelle que soit la teneur en chaux dans la solution interstitielle ou la taille des cristaux d'ettringite qui apparaissent.

Dans certaines conditions (solution saturée en chaux, processus réactionnel en solution), l'ettringite apparaît sous forme colloïdale et présente une surface spécifique très élevée et chargée négativement. En étudiant l'hydratation du système $C_4A_3\bar{S}-C\bar{S}H_2$ avec et sans chaux, Mehta (1973) a examiné le développement de la structure de l'ettringite. Les photos de MEB ont indiqué que la dimension des cristaux d'ettringite est environ 1 μm de longueur sur 0.25 μm de largeur en présence de chaux alors qu'ils sont plus gros en absence de chaux (environ 6~8 μm de longueur et 0.5 ~ 1 μm de largeur), et les mêmes résultats ont été obtenus lorsque CA est utilisé à la place de $C_4A_3\bar{S}$. En utilisant la technique SAXS (Small-Angle X-ray Scattering), Chen et Mehta (1982) ont déterminé la surface spécifique de l'ettringite colloïdale de 153 m^2/g .

Mehta pense qu'il existe des forces de cohésion très élevées entre les particules d'ettringite et ces particules chargées négativement et à très grande surface spécifique adsorbent un grand nombre de molécules d'eau qui entourent les cristaux. Cette adsorption de molécules d'eau conduit à une augmentation des distances entre particules d'ettringite, à une décroissance rapide des forces de cohésion et par suite à un phénomène de gonflement sans

aucun changement dans la matrice cristalline d'ettringite (Mehta et Hu, 1978).

Pour confirmer expérimentalement leur hypothèse, ils ont mis dans l'eau l'ettringite obtenue par hydratation du mélange $C_4A_3\bar{S} + 8C\bar{S} + 6C + 96H$. Ils ont mesuré ensuite les variations de volume en fonction du temps et trouvé une corrélation entre l'augmentation de volume et la quantité d'eau adsorbée (figure 2.18). Parallèlement, ils n'ont constaté aucune modification du diagramme DRX de l'ettringite.

Negro et Bachiorrini (1982) ont également constaté sur mortier que l'expansion d'un mélange $C_3A-C\bar{S}H_2-CH-SiO_2$ hydraté était liée à la formation d'ettringite colloïdale et que le monosulfoaluminate pouvait se former mais uniquement à la fin de la période d'expansion.

Dans les études de Regourd et al. (1980), le mécanisme de l'attaque des ciments par les sulfates est expliqué par une expansion très localisée d'ettringite suivie d'une fissuration, les contraintes étant dues à une ettringite naissante mal cristallisée. Les cristaux bien formés n'apparaissent qu'après fissuration quand ils disposent de l'espace nécessaire à leur croissance.

Dans l'hypothèse de Mehta, il est évident que l'expansion ne peut se produire en absence d'une source d'eau extérieure. Pour cette raison, cette hypothèse a été contestée par Ish Shalom et Bentur (1975) qui ont trouvé expérimentalement que l'expansion demeurait importante même si l'éprouvette était protégée. L'opinion de Dron et Brivot (1986) est également opposée à cette hypothèse, ils ont effectué une expérience sur l'ettringite pure et la variation de volume était quasi nulle même en présence d'eau liquide.

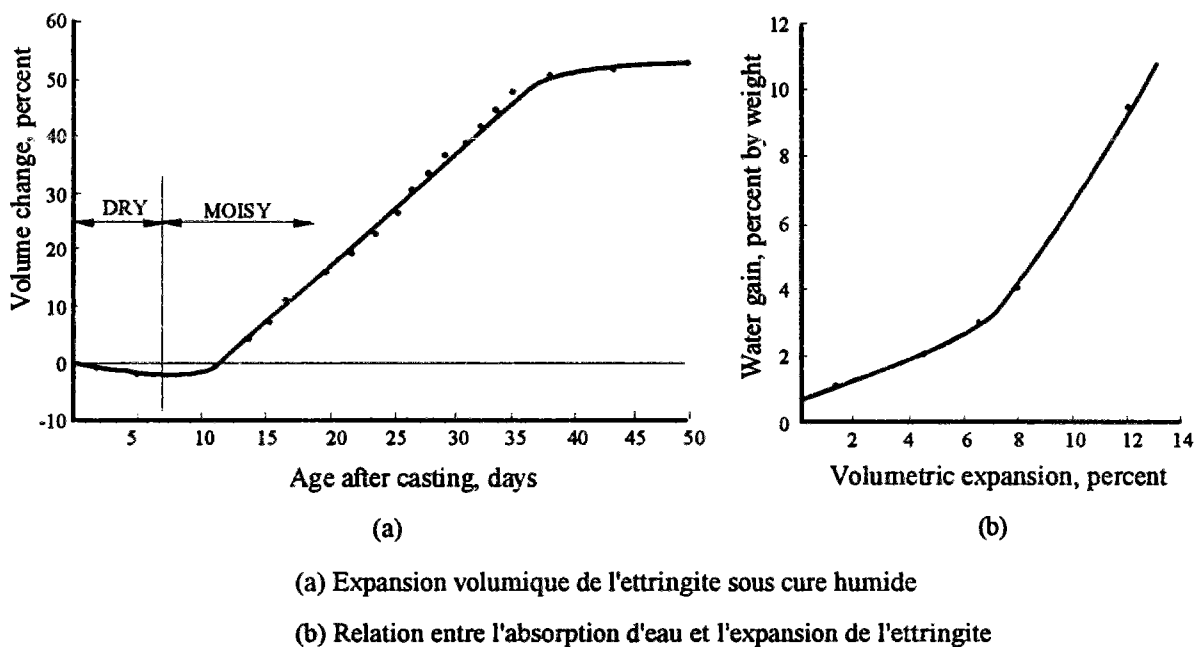


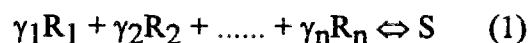
Figure 1.18 : Expansion de l'ettringite et la corrélation avec la quantité d'eau adsorbée (Mehta et Hu, 1978)

IV.3.4. Expansion d'ettringite par pression de cristallisation

La notion de pression de cristallisation a été utilisée par Kalousek et Benton (1970). Dans leur étude du mécanisme de l'attaque de la pâte de ciment par l'eau de mer, ils ont attribué l'expansion aux cristaux d'ettringite qui croissent à la surface des anhydres. Selon eux, les ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} et OH^- diffusent vers les sites originaux de C_3A , la croissance des cristaux d'ettringite provoque des contraintes contre les couches formées autour des anhydres et l'expansion se produit par pression de cristallisation car l'ettringite occupe un volume plus large que C_3A qui donne sa naissance. Nous trouvons que cette explication de pression de cristallisation par croissance anisotrope des cristaux est basée toutefois sur l'hypothèse de la réaction topochemique qui relève toujours de la théorie de l'expansion par croissance d'ettringite, la première école que nous avons présentée précédemment.

Xie et Beaudoin (1992) ont avancé une théorie thermodynamique pour expliquer l'expansion sulfatique. Concernant le processus de la réaction chimique de l'ettringite, ils ont contesté l'hypothèse de la réaction topochemique car il manque d'évidence expérimentale pour prouver le réarrangement et le mouvement des ions dans une phase solide en donnant la formation d'une nouvelle phase. Ils pensent que la symétrie structurale de l'ettringite est complètement différente de certaines phases solides telles que C_3A , C_4AF , C_{12}A_7 , C_4AH_{13} etc. La conversion de solide en solide peut avoir lieu plutôt à température élevée mais elle est cinétiquement difficile à température ambiante malgré la possibilité thermodynamique.

Selon eux, la formation de l'ettringite se produit par le mécanisme chimique "solubilisation - cristallisation" :



où R_i sont les ions réactifs dans la solution et γ_i les coefficients stoechiométriques.

Lorsque la pâte de ciment durcie est exposée à une solution de sulfate, une série de réactions physico-chimiques a lieu, la dissociation des hydrates, le transferts des ions sulfates dans la pâte de ciment etc. Selon le principe thermodynamique, la réaction (1) se poursuit spontanément de la gauche vers la droite tant que la différence de l'énergie de Gibbs de cette réaction est négative, c'est à dire $\Delta G < 0$, ou

$$\sum \gamma_i \mu_i - \mu_s > 0.$$

où μ_i , $i = 1, 2, \dots, n$, est le potentiel chimique du réactif R_i dans la solution de pores, et μ_s est celui du produit solide S.

A température et pression constantes, le potentiel chimique du réactif dans la solution de pores est fonction de leurs activités ; plus élevée est l'activité, plus important est le potentiel. Dans la réaction précédente, les potentiels chimiques des réactifs se réduisent en raison de la consommation des réactifs pour la formation du précipité. S'il n'y a pas de source de réactifs extérieure, le système va atteindre l'état d'équilibre. A l'état d'équilibre, $\mu_s = \sum \gamma_i \mu_i$

Lorsque la pâte de ciment est immergée dans une solution de sulfates, l'équilibre est détruit et la réaction redémarre. Ce processus continue jusqu'au comblement des pores capillaires de la pâte de ciment, sans expansion importante.

Ensuite la croissance des cristaux S est confinée dans l'espace limité des pores alors que les ions extérieurs continuent à pénétrer dans la pâte de ciment et les potentiels chimiques des réactifs augmentent. Dans ce cas là, le système ne peut s'approcher de l'état d'équilibre que par l'augmentation du potentiel chimique du précipité confiné, il y a donc $d\mu_s = \sum \gamma_i d\mu_i$. En introduisant les relations :

$$\mu_s = \mu_s(T, P_s)$$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P_1) + RT \ln a_i$$

où P_s est la pression du précipité, T est la température absolue, a_i est l'activité du réactif R_i , P_1 est la pression de la solution, μ_i^* est le potentiel chimique du R_i à "l'état standard", on obtient

$$dP_s = (RT/\bar{v}_s) \cdot \sum \gamma_i d(\ln a_i)$$

T et P_1 étant considérés comme constants. L'intégration dP_s donne la "pression de cristallisation" P_c :

$$P_c = P_s - P_s^0 = \frac{RT}{\bar{v}_s} \sum_{i=1}^n \gamma_i \ln\left(\frac{a_i}{a_i^0}\right) = \frac{RT}{\bar{v}_s} \ln\left(\frac{K_{sp}}{K_{sp}^0}\right) = \frac{RT\rho_s}{M_s} \ln \Omega$$

où \bar{v}_s est le volume molaire du précipité, K_{sp} et K_{sp}^0 sont des constantes liées au produit de solubilité sous la pression P_s et P_s^0 , P_s^0 est la pression du précipité sans interaction, généralement considérée comme étant égale à la pression atmosphérique, Ω est appelé "rapport du produit de solubilité".

Selon les auteurs, deux conditions suivantes doivent être remplies pour créer la pression de cristallisation : (1) la croissance des cristaux dans un espace confiné, (2) le "rapport du produit de solubilité" supérieur à 1.

L'importance de la présence de chaux dans l'expansion par ettringite a été également

expliquée. Dans la réaction de formation de l'ettringite, la concentration en Ca^{2+} dans la solution interstitielle est un facteur important pour la pression de cristallisation. La présence de chaux dans le système conduit à une concentration élevée en Ca^{2+} , et donc la pression de cristallisation est forte.

D'ailleurs, cette théorie indique que l'expansion n'est pas fortement liée à la quantité d'ettringite, mais liée à l'augmentation des activités des ions dans la phase liquide, après que la "pression de cristallisation" commence, ceci signifie la conversion de l'énergie chimique en travail mécanique.

Très récemment, Deng et Tang (1994) ont obtenu les résultats analogues en se basant également sur l'hypothèse de "solubilisation - cristallisation" et en utilisant le même principe thermodynamique :

$$\Delta P_{\max} = \frac{RT}{V_s} \ln \frac{K}{K_{sp}} - \frac{\sigma \cdot \Delta A}{V_s}$$

où K/K_{sp} correspond à l'indice de sursaturation de la solution interstitielle et $\sigma \cdot \Delta A$ au changement de l'énergie d'interface solution - ettringite.

En ce qui concerne l'effet de la chaux, les auteurs croient que c'est la concentration des ions OH^- qui détermine le mode de formation d'ettringite. En présence de chaux, les concentrations élevées des ions OH^- , Ca^{2+} et SO_4^{2-} rendent les cristaux d'ettringite très fins car la sursaturation importante conduit à la formation de nombreux centres de cristallisation. En absence de chaux, les concentrations des OH^- et Ca^{2+} sont faibles, l'ettringite peut se former mais les cristaux sont plus gros dans une solution faiblement sursaturée.

Nous remarquons que dans cette théorie de l'expansion par pression de cristallisation, la force mise en jeu est l'indice de sursaturation dans la solution interstitielle.

IV.3.5. Expansion d'ettringite par effet osmotique

Le précurseur de l'idée que l'expansion est due aux pressions osmotiques est Hansen (1944). Pour expliquer l'expansion provoquée dans les alcali-réactions, il a avancé la thèse suivante :

La pâte de ciment qui enrobe le granulat réactif joue le rôle d'une membrane semi-perméable, et le complexe silico-alcalin hydraté celui d'une solution concentrée. Par le jeu des lois de l'osmose, cette dernière provoque un appel de mouvement de fluide d'autant plus fort que la concentration est grande. La pression osmotique est la pression qu'il faut exercer au

niveau de la membrane pour s'opposer au mouvement du fluide (le solvant) vers la solution concentrée.

Hadley (1964), Swenson et Gillot (1964) ont appliqué également cette hypothèse pour expliquer l'expansion d'ettringite. Selon ces auteurs, les produits d'hydratation forment une membrane semi-perméable autour des grains anhydres qui empêche la diffusion des ions de la solution interstitielle vers les surfaces non hydratées, ceci conduit à une différence de composition de la phase liquide et ainsi provoque une pression osmotique qui pourrait atteindre ou même dépasser 50 MPa.

Il faut signaler que l'hypothèse de l'expansion produite par pression osmotique apparaissait il y a longtemps et elle est beaucoup moins acceptée actuellement.

IV.3.6. Expansion par formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté

Chatterji (Chatterji et Jeffery en 1963, Chatterji en 1982) soutient cette hypothèse et considère que c'est la formation de monosulfoaluminate par l'intermédiaire de C_4AH_{13} formé à partir des phases alumineuses qui provoque, par un phénomène de croissance cristalline, des pressions d'expansion.

La transformation de C_4AH_{13} en monosulfoaluminate en présence d'ions SO_4^{2-} s'accompagne d'une expansion volumique, fonction du degré de saturation de la solution en chaux. Lorsque la concentration en ions SO_4^{2-} dans la solution interstitielle augmente, le monosulfoaluminate se transforme en ettringite par un processus de dissolution-précipitation. Comme le monosulfoaluminate, la formation de l'ettringite pourrait augmenter les pressions internes, mais avec un degré moindre.

A l'appui de sa thèse, Chatterji (1980) cite plusieurs travaux selon lesquels le monosulfate serait le composé stable et qu'il serait le responsable de l'expansion. Ce phénomène a été observé notamment dans le système $C_3A-Ca(OH)_2$ -gypse-eau (Matousek et Sauman, 1974) ou dans le cas de ciments expansifs pour lesquels l'expansion continue au cours du temps alors que l'ettringite a cessé de se former, ou qu'elle se soit transformée en monosulfate.

Il faut également signaler que l'hypothèse de l'expansion par formation du monosulfoaluminate hydraté retrouve peu de supporteurs à notre époque. Par contre, l'expansion engendrée par l'ettringite représente l'opinion de la plupart des auteurs.

IV.3.7. Rôle du gypse dans l'expansion sulfatique

Le ciment Portland contient plus ou moins de gypse, c'est la source interne de sulfate. Il peut aussi apparaître lorsque dans la pâte de ciment, les concentrations en SO_4^{2-} venant de l'extérieur et en Ca^{2+} existant dans la solution interstitielle excèdent le produit de solubilité du gypse : c'est le gypse secondaire.

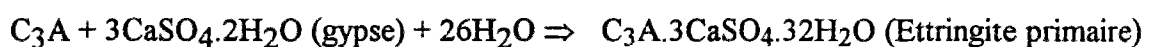
Dans l'expansion sulfatique du béton, le gypse joue un rôle très important comme nous avons vu précédemment. Chatterji (1969) croit que la formation de gypse secondaire en milieu sursaturé en ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} peut provoquer l'expansion, la pression engendrée par la croissance des cristaux de gypse est fonction du niveau de sursaturation. Ce processus de cristallisation du gypse fait éclater essentiellement le béton à la surface.

Par contre, suivant la théorie de Mehta (Mehta et al. en 1979, Mehta en 1983), le gypse n'est qu'un élément modificateur de l'équilibre dans la solution interstitielle, il favorise le gonflement de l'ettringite.

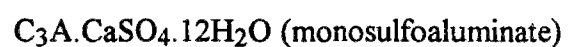
Dans le test accéléré d'immersion d'un ciment blanc et un mélange de ciment blanc avec 20% de fumées de silice dans une eau sulfatée, il a constaté que le monosulfoaluminate devient instable quand il entre en contact avec une solution de forte concentration en SO_4^{2-} , alors l'ettringite devient la phase stable. Cette transformation du monosulfoaluminate en ettringite nécessite à la fois la présence de SO_4^{2-} et de Ca^{2+} dans la solution. Si l'apport nécessaire d'aluminate, obtenu par la dissolution de $C_4A\bar{S}H_{12}$ ($C_3A.C\bar{S}.12H_2O$) et de C_4AH_{19} , n'est plus maintenu dans la solution, la cristallisation d'ettringite cesse et la formation du gypse secondaire commence.

IV.3.8. Bilan sur les théories en présence

L'hydratation de C_3A et l'évolution des sulfoaluminates en présence de gypse :



⇓ *(lors de la diminution SO_4^{2-})*
⇓ *(par solubilisation-cristallisation)*

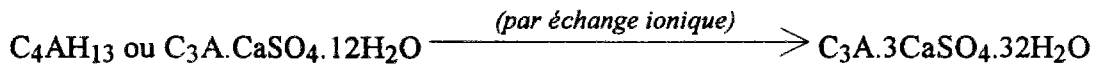


⇓ *(lors de la diminution SO_4^{2-})*
⇓ *(par solubilisation-cristallisation)*



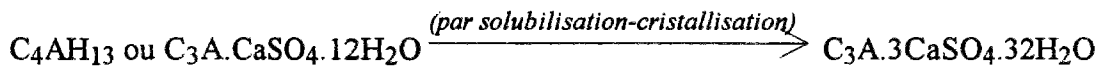
Théorie liée à l'ettringite

(a) *Expansion par croissance de l'ettringite (l'école Lafuma) :*



(Lors de l'augmentation SO_4^{2-})
(Milieu saturé en chaux)

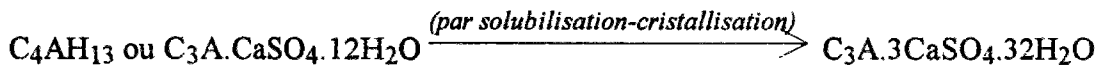
Ettringite secondaire colloïdale
Expansion par croissance de l'ettringite



(Lors de l'augmentation SO_4^{2-})
(Milieu non saturé en chaux)

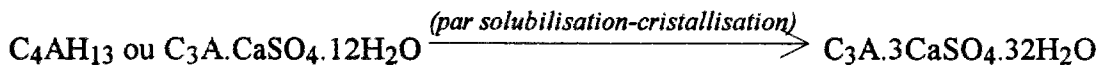
Ettringite secondaire bien cristallisée
Pas d'expansion

(b) *Expansion d'ettringite par adsorption d'eau (l'école Mehta) :*



(Lors de l'augmentation SO_4^{2-})
(Milieu saturé en chaux)

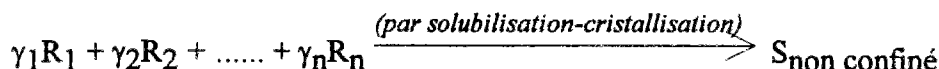
Ettringite secondaire colloïdale
Expansion due à l'adsorption d'eau par l'ettringite ($H_2O = 27\sim 32$)



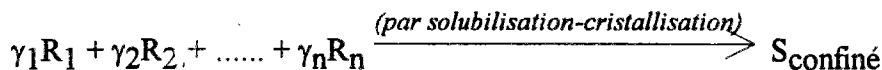
(Lors de l'augmentation SO_4^{2-})
(Milieu non saturé en chaux)

Ettringite secondaire bien cristallisée
Pas d'expansion

(c) *Expansion par pression de cristallisation (théorie thermodynamique)*



Pas d'expansion



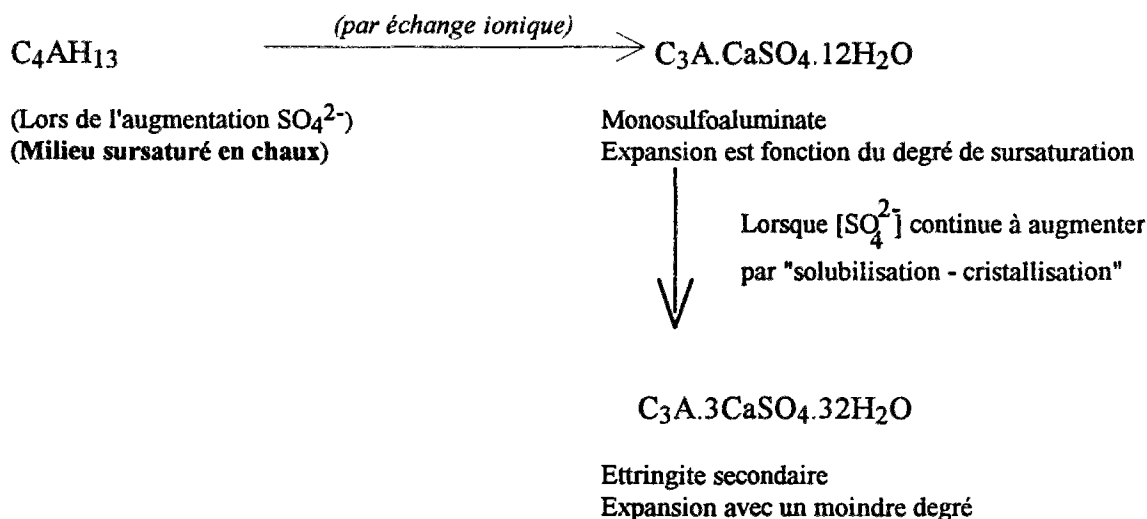
Expansion due à la "pression de cristallisation"
Force mise en jeu : degré de saturation

(d) *Expansion par pression osmotique*

Formation d'une membrane semi-perméable autour des anhydres

Théorie liée au monosulfoaluminate hydraté

(e) *Expansion par formation de monosulfate (l'école Chatterji)*



IV.4. Modélisation de l'expansion par formation de l'ettringite

En travaillant avec du $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ synthétique, Ogawa et Roy (1982) ont établi un modèle descriptif. Par observation au microscope électronique, ils ont trouvé que, au premier stade de l'hydratation du $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ en présence de chaux et de sulfate, l'ettringite se forme autour des grains de $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ sans orientation préférentielle. A un stade d'hydratation ultérieur, les cristaux d'ettringite s'orientent radialement autour des particules de $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. Les auteurs considèrent que ce changement d'orientation des cristaux est la cause déterminante d'expansion. Au troisième stade, les zones d'hydrates autour des anhydres entrent en contact au degré de réaction 70-75% environ, l'expansion démarre à partir de cette période. Dans la période suivante (au degré d'hydratation de 75-90%), l'expansion s'accroît par répulsion mutuelle des zones d'hydrates, il subsiste des particules non hydratées. L'expansion s'arrête lorsque le système est totalement hydraté. Cette hypothèse de cristallisation in situ était développée par Mather (1973) et Hansen (1976) et un important résultat expérimental a été présenté par Cottin (1979).

Bentur et Ish Shalom (1974) ont proposé un modèle des sphères expansives. D'après eux, l'ettringite se forme à la surface des grains individuels anhydres de $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ supposés sphériques. Le volume de l'hydrate est environ neuf fois plus grand que celui de l'anhydre mais la porosité augmente du fait de la consommation d'eau. Pour un certain degré d'hydratation, les sphères expansives se touchent, l'expansion globale peut démarrer, les cristaux d'ettringite comblent aussi les vides et la porosité diminue. Ce modèle permet de calculer l'expansion totale

et la porosité en fonction du degré d'hydratation. Il peut aussi représenter le comportement de la pâte expansive soumis à un état de contrainte uni axial, tri axial ou hydrostatique.

Xie et Beaudoin (1992) ont calculé l'expansion théorique en se basant sur leur théorie thermodynamique . A partir de la relation contraintes - déformation $\varepsilon = \sigma / E$ et la "pression de cristallisation" $P_c = \frac{RT\rho_s}{M_s} \ln \Omega$, en combinant $\sigma = \psi_s P_c$ où ψ_s est la fraction de surface de contact, ils ont obtenu $\varepsilon = \frac{\psi_s}{E} P_c = \frac{\psi_s}{E} \frac{RT}{v_s} \ln \Omega$. Les auteurs ont analysé avec cette relation les différents effets sur l'expansion : l'effet des activités des ions, l'effet de la température, l'effet du module Young du matériau et l'effet de la valeur ψ_s .

IV.5. Paramètres influençant l'expansion sulfatique

IV.5.1. Facteurs intrinsèques dans la composition minéralogique du ciment

Dans toutes les réglementations concernant les ciments résistant à l'attaque sulfatique, les teneurs en C₃A et en SO₃ ont été retenues comme les facteurs les plus importants, leurs valeurs sont fixées dans les textes normatifs ou réglementaires de chaque pays. Du fait des réactions chimiques qui accompagnent l'hydratation du ciment, ces deux facteurs sont étroitement liés l'un à l'autre.

La tendance générale, c'est que plus la teneur en C₃A est élevée, plus la résistance chimique aux agents agressifs (sulfates et eau de mer) est faible. Les essais pour illustrer cette tendance ont été réalisés par Jaspèrs (1977).

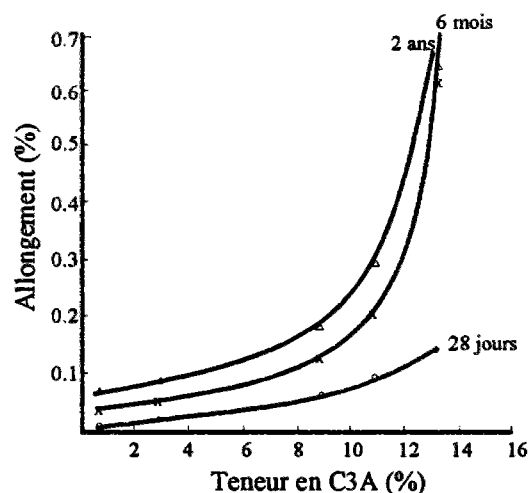


Figure 1.19 : Allongement (ASTM) en fonction du temps et du % C₃A (moyenne d'intervalle) (Jaspèrs, 1977)

Signalons que, pour l'influence des variétés cristallographiques du C_3A (cubique ou orthorhombique) sur l'expansion par les sulfates, il existe des différentes opinions. Sur les mélanges synthétiques, Mortureux et al. (1980) ont montré que la porosité d'une pâte de ciment, affectée par les caractéristiques de l'hydratation de ses constituants et de son traitement, est le facteur le plus important dans la détermination de la résistance aux sulfates. A brève échéance, le C_3A cubique s'hydrate plus vite que le C_3A orthorhombique et donne une pâte de ciment moins poreuse, donc moins vulnérable si l'échantillon est immergé dans une solution agressive après un temps d'hydratation suffisamment long. Par contre, Mather (1980) a examiné 26 ciments industriels dont 7 ciments ne contiennent que du C_3A sous forme cubique. Sur ces 7 ciments, 5 se sont détériorés, sous l'action d'une solution à 5% de Na_2SO_4 . De ceci, l'auteur conclut que, contrairement aux observations précédentes, il n'y a pas de corrélation entre le type de C_3A et la résistance du ciment à l'attaque par le sulfate.

Par ailleurs, les études réalisées par Paillère et al. (1985) montrent que l'on devait non seulement tenir compte de la teneur en C_3A du ciment, mais surtout du rapport C_3A / SO_3 qui joue le rôle prépondérant dans le phénomène de gonflement. La figure 1.19 montre que, si la teneur en SO_3 est inférieure à 3%, les gonflements restent relativement faibles ($< 1000 \mu m/m$) même pour la valeur la plus élevée de C_3A (12.8%). Elle montre également que, si la teneur en C_3A est faible ($< 2\%$), les teneurs les plus élevées en SO_3 (jusqu'à 5%) n'entraînent pas d'expansions excessives, en revanche, lorsque la teneur en C_3A dépasse 7%, les gonflements augmentent rapidement si la teneur en SO_3 devient supérieure à 3%. La valeur critique du rapport C_3A / SO_3 inférieure à 3 constitue un assez bon critère de résistance chimique.

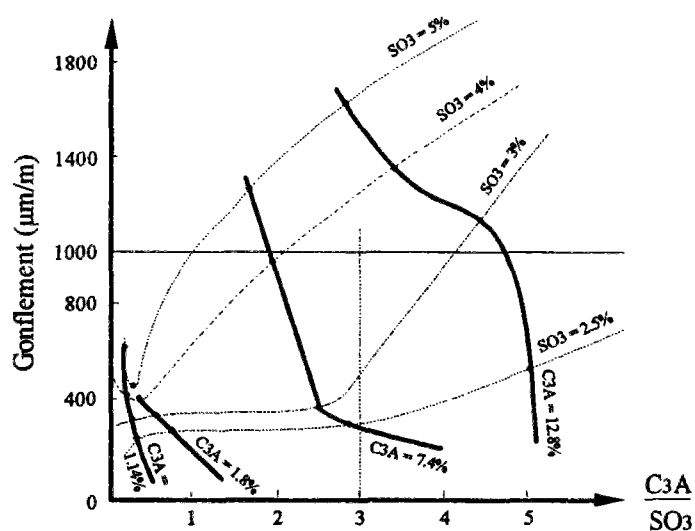


Figure 1.20 : Evolution du gonflement (conservation dans l'eau de mer) à un an en fonction des teneurs en C_3A et SO_3 (Paillère et al., 1985)

IV.5.2. Effets des alcalins

Les alcalins ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) sont des composés mineurs mais importants dans le ciment. Dans le paragraphe précédent, nous avons trouvé que la concentration en alcalins dans la solution interstitielle du ciment hydraté est très élevée malgré leur faible teneur dans le ciment et les effets des alcalins sur l'hydratation du ciment sont divers.

Les effets des alcalins sur l'expansion du ciment ont été également étudiés par certains chercheurs. Wang et al. (1980) ont mesuré l'expansion des mélanges du clinker sulfoaluminate $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ avec du gypse ($\text{C} : \text{G} = 74 : 26$), hydratés respectivement par l'eau distillée et les solutions de soude de 0.06M, 0.2M, 0.7M (éprouvettes de 10 x 10 x 60 mm). Ils ont trouvé que l'expansion est d'autant plus importante que la solution utilisée est concentrée en NaOH (figure 1.20).

Par ailleurs, ils ont observé que l'expansion provoquée par formation de l'ettringite dans une solution avec un pH plus élevé et la concentration en CaO faible est plus importante que dans une solution avec un pH faible et la concentration en CaO plus importante. Selon eux, l'expansion dépend plutôt du pH dans la solution interstitielle de la pâte de ciment.

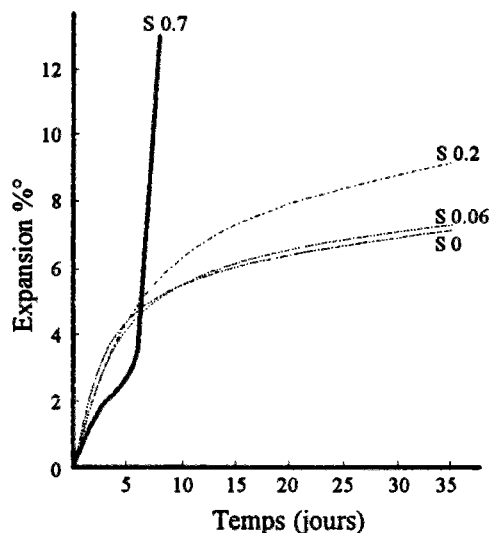


Figure 1.20 : Effet des concentrations de soude sur l'expansion de la pâte (Wang et al., 1980)

L'influence des alcalins sur la résistance du ciment aux sulfates a été étudiée par Ardt et Visser (1985). Par ajout de NaOH, Na_2SO_4 ou $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou par lavage du ciment Portland, les auteurs ont modifié la teneur en Na_2O et la teneur en SO_3 dans le ciment. Les éprouvettes de mortier (ciment : sable = 1:3, E/C = 0.47) ont été conservées dans l'eau à 23°C pendant 28 jours après le démoulage, puis elles sont immergées dans des solutions à 5%

Na₂SO₄ ou à 1% H₂SO₄ (renouvelée chaque semaine). Les résultats indiquent que la teneur en alcalins doit être aussi prise en compte lorsqu'on étudie la relation entre l'expansion et les teneurs en C₃A et en SO₃. A partir des résultats expérimentaux, ils ont établi les deux conditions suivantes qui doivent être remplies simultanément pour éliminer ou limiter l'expansion :

$$\frac{C_3A\%}{SO_3\% + Na_2O_{eq}\%} < 3, \quad 1 < \frac{SO_3\%}{Na_2O_{eq}\%} < 3.5$$

IV.5.3. Influence de la granularité des ciments

L'expansion varie en sens inverse de la finesse de mouture du ciment. En effet, une surface spécifique élevée favorise la formation de l'ettringite primaire, donc inefficace vis-à-vis de l'expansion sulfatique.

Mais la finesse ne semble pas intervenir de façon notable sur le comportement du ciment dans l'eau de mer lorsque le pourcentage de SO₃ est modéré (< 2,5%) ; cela est vérifié aussi bien pour les faibles teneurs en C₃A (1,8%) que pour les valeurs élevées (12,8%) (Paillère et al., 1985).

Par contre, pour les très fortes teneurs en gypse (5% de SO₃) et en C₃A, la tenue à l'eau de mer est très influencée par la granularité du ciment : plus le ciment est fin, meilleure est sa résistance aux attaques. Cette amélioration peut s'expliquer par une compacité plus élevée du mortier et par le fait que le broyage a pour effet de libérer une plus grande surface accessible pour le C₃A qui, finement divisé, réagit immédiatement avec le gypse pour donner de l'ettringite primaire, laquelle du fait de sa formation avant durcissement, ne provoque pas d'expansion. Par ailleurs, étant donné la meilleure compacité du mortier ou du béton, l'attaque ultérieure par l'eau de mer, c'est-à-dire les nouvelles réactions avec les sulfates du milieu environnant, ont lieu plus difficilement d'où un gonflement observé nettement inférieur à celui du mortier contenant le même ciment à granularité grossière.

IV.5.4. Amélioration de la résistance des bétons aux sulfates par addition des composés secondaires

En pratique, on a constaté qu'un béton fabriqué du ciment composé avec ajouts secondaires (laitier, cendres volantes, pouzzolanes naturelles) résiste à l'attaque des sulfates et l'eau de mer.

- **Laitier.** La bonne résistance chimique des ciments de laitier est due à leur teneur en chaux plus faible que celle des CPA et à la nature des hydrates formés dont la composition, la concentration, la distribution et la texture sont différentes (Regourd et al., 1980).

Dans des ciments de laitier, l'ettringite semble apparaître lentement par précipitation à partir de la phase liquide interstitielle et elle n'est pas expansive. Elle est souvent intimement mélangé à un réseau de C-S-H dont la composition est riche en Al_2O_3 et MgO et relativement proche de celle du laitier anhydre.

L'amélioration de la résistance de ciment aux sulfates est due également à la diminution du volume poreux et ainsi une réduction de la perméabilité et des coefficients de diffusion.

Les ciments pour lesquels la teneur en laitier est supérieure ou égale à 60% (CHF, CLK) sont considérés comme résistant aux sulfates, indépendamment du clinker de base. Toutefois, les laitiers à forte teneur en Al_2O_3 se comporteraient moins bien. Lorsque la teneur en laitier est inférieure à 60%, et dans le cas des ciments avec ajout de cendres volantes ou pouzzolanes, c'est le clinker de base qui détermine la tenue du ciment aux sulfates.

- **Cendres volantes.** La réaction pouzzolanique des cendres volantes produit des phases hydratées semblables à celles obtenues par interaction du clinker avec du laitier de haut fourneau, grâce à leur silice et leur alumine, sous forme vitreuse, facile à mobiliser. La quantité de C-S-H formés, pauvres en chaux, dans un ciment hydraté de cendres est plus élevée que celle qui se produit lors de l'hydratation d'un Portland, ce qui a pour conséquence une réduction de la perméabilité du liant. D'autre part l'addition au clinker de cendres volantes entraîne un moindre besoin en eau que celle indispensable à la préparation du béton à base de ciment Portland, ce qui diminue d'autant la perméabilité.

L'amélioration du comportement du béton de ciment avec ajouts face aux attaques chimiques est attribuée à de nombreux facteurs (la diminution de la teneur en C_3A , la faible teneur en $Ca(OH)_2$, etc...). Mais au niveau du phénomène physique, la réduction de la perméabilité du béton de ciment avec ajouts est un facteur très important. L'utilisation d'ajouts réactifs, tels que les laitiers, cendres volantes ou pouzzolaniques, contribue à réduire fortement la perméabilité des bétons (par formation de gels de C-S-H supplémentaires dans la porosité capillaire). La durée de vie d'un béton est d'autant plus longue que ses perméabilité et diffusivité sont faibles, c'est la raison pour laquelle il est toujours nécessaire de réaliser un béton compact (E/C faible, bonne adhérence granulats-pâte de ciment, dosage élevé en ciment). Ces ajouts peuvent alors constituer un moyen très efficace d'augmenter la durée de vie des bétons dans les environnements agressifs.

V. CONCLUSIONS

L'attaque par sulfates est un des principaux phénomènes de dégradation des bétons. Lorsqu'un béton est exposé dans un environnement chargé en sulfates, les ions SO_4^{2-} pénètrent dans la matrice et réagissent avec les aluminates pour former des produits expansifs provoquant une fissuration du béton. L'action des eaux souterraines sulfatées nous offre le cas le plus simple et typique ; celle de l'eau de mer est complexe.

L'expansion sulfatique est toujours liée à la formation des certains hydrates incorporant du sulfate. Selon la plupart de chercheurs, la formation du trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite) est la cause principale d'expansion.

Cependant, il apparaît, à l'issue de l'examen de la littérature, que les théories concernant l'expansion sulfatique sont nombreuses et souvent contradictoires. La comparaison nous permet de noter facilement les principaux sujets de controverse dans ce domaine :

- sur le mécanisme réactionnel : le processus expansif par "échange ionique" à l'état solide ou par "solubilisation- cristallisation" en solution.

- sur la nature de l'ettringite formée : l'ettringite cristalline ou l'ettringite colloïdale, ainsi que la taille des cristaux de l'ettringite.

- sur l'origine des forces d'expansion : la croissance cristalline, l'adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale, la pression de cristallisation ou la pression osmotique.

Les théories les plus récentes suggèrent que l'ettringite colloïdale se forme par "solubilisation - cristallisation" et le mécanisme d'expansion est lié à l'adsorption d'eau par l'ettringite colloïdale ou à la pression de cristallisation dans une solution sursaturée.

La dégradation des bétons par sulfates peut être influencée par certains facteurs : la teneur en C_3A du clinker, la finesse du ciment, l'addition au clinker de constituants secondaires, etc. Les alcalins ont une influence non seulement sur l'hydratation du ciment, mais aussi sur la résistance du béton aux sulfates.

Nous trouvons que le mécanisme d'expansion sulfatique reste encore un sujet divergent. D'ailleurs, nous ne savons pas si ces théories en présence s'adaptent au cas de l'enrobage des déchets radioactifs. Pour apporter une meilleure compréhension sur le mécanisme d'expansion sulfatique, en prenant en compte des configurations du stockage des déchets sulfatés, nous allons commencer notre étude expérimentale du phénomène d'expansion sulfatique dans deux systèmes expansifs simplifiés : $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$.

DEUXIEME PARTIE:

ETUDE EXPERIMENTALE DU PHENOMENE EXPANSIF

DANS LE SYSTEME $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ET

DANS LE SYSTEME $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$

SOMMAIRE DE LA DEUXIEME PARTIE

I. INTRODUCTION	56
II. ETUDE DU SYSTEME EXPANSIF $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$	58
II.1. Principe de l'étude	58
II.1.1. Bilans de volumes dans la réaction d'hydratation.....	58
II.1.2. Ettringite primaire et ettringite secondaire	59
II.2. Conception des essais pour le système expansif $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$	60
II.2.1. Choix du ciment et du sulfate	60
II.2.2. Détermination de la teneur en sulfate.....	61
II.2.3. Modes de conservation	64
II.2.4. Préparation des éprouvettes	64
II.3. Moyens d'investigation	65
II.3.1. Mesure de l'expansion	65
II.3.2. Identification des hydrates formés	65
II.3.3. Analyse chimique	66
II.3.4. Mesure des contraintes d'expansion.....	67
II.3.5. Autres Moyens.....	68
II.4. Résultats et discussion.....	68
II.4.1 Expansion en fonction du temps et de la teneur en gypse dans différents milieux.....	68
II.4.2. Variations pondérales des éprouvettes.....	75
II.4.3. Caractérisation des hydrates formés par DRX et MEB	78
II.4.4. Etude de la solution interstitielle et la solution de conservation.....	80
II.4.5. Contraintes d'expansion.....	82
II.5. Conclusions.....	82
III. ETUDE DU SYSTEME EXPANSIF $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$	84
III.1. Conception et déroulement des essais.....	84
III.2. Résultats et discussion	85
III.2.1. Expansion en fonction du temps et de la teneur en Na_2SO_4 dans différents milieux.....	85
III.2.2 Variations pondérales des éprouvettes.....	89
III.2.3. Caractérisation des hydrates formés par DRX	90

III.3. Mise en évidence de la phase U.....	94
III.3.1. Historique.....	94
III.3.2. Composition chimique et structure cristalline de la phase U.....	95
III.3.3. Etude thermodynamique de la phase U.....	98
III.3.4. Méthode de synthèse de la phase U.....	102
III.3.5. Possibilité d'existence de la phase U en milieu de ciment.....	106
III.4. Révision des résultats du système expansif CaO-Al ₂ O ₃ -SO ₃ -Na ₂ O- H ₂ O	107
III.5. Conclusions	110
IV. CONCLUSIONS.....	111

I. INTRODUCTION

Au cours de la première partie, nous avons résumé de nombreuses études sur l'attaque des ciments et des bétons par les sulfates. En général, la dégradation du béton par sulfates entraîne presque toujours la dissolution de la chaux et le plus souvent, en association avec cette dissolution, la formation des composés nouveaux à partir du sulfate (le gypse, le monosulfoaluminate, le trisulfoaluminate) ; c'est le composé sulfaté nouvellement formé qui a un caractère expansif et provoque la dégradation et la destruction du béton.

Cependant, les points de vue sur les mécanismes concernant l'expansion par le sulfoaluminate hydraté restent toujours partagés ou même contradictoires. L'état actuel sur la nature du sulfoaluminate expansif est bien claire, la plupart des auteurs admettent que c'est l'ettringite qui est la responsable de l'expansion, mais quant aux mécanismes qui génèrent l'expansion et les forces ultimes mises en jeu, trois grands courants différents se dégagent :

Selon le premier, l'expansion est due à la croissance cristalline de l'ettringite formée par réaction topochimique. La force qui s'exerce sur la matrice prend naissance sur l'ettringite en cours de formation, en présence de chaux. L'ettringite se formerait par "solubilisation - cristallisation " en absence de chaux. Elle peut se développer sans contrainte dans un espace poreux.

Selon le deuxième, l'expansion est engendrée par l'ettringite colloïdale, les pressions internes résultent d'un gonflement du gel d'ettringite par adsorption d'eau, le mécanisme est lié à l'effet colloïdal de l'ettringite. La force qui s'exerce sur la matrice prend naissance sur l'ettringite déjà formée, toujours par le processus " solubilisation - cristallisation", en présence de chaux.

Selon le troisième, le mécanisme réactionnel est "solubilisation - cristallisation", l'expansion est provoquée par la pression de cristallisation de l'ettringite formée dans un espace confiné. La force mise en jeu dépend du degré de sursaturation de la solution interstitielle dans laquelle l'ettringite se forme.

On remarque que les points de vue sur le processus d'expansion sont divergents bien que les trois écoles admettent la nécessité de la présence de chaux.

Cottin (1979) a proposé un modèle d'expansion par effet stérique de l'ettringite secondaire, qui précipite initialement dans la solution interstitielle à partir de la dissolution des anhydres, la poursuite de l'hydratation sous la coquille d'ettringite initialement formée autour de l'aluminate semble être la réaction à l'état solide décrite par la première école et provoque l'éclatement de la coquille avec augmentation de son volume grâce à l'apport d'eau et d'ions

extérieurs. Le modèle pourrait accepter aussi l'explication de l'éclatement de la coquille sous l'effet des forces par la pression osmotique ou même par la pression de cristallisation. Il diffère des autres théories mais il n'est pas forcément en contradiction avec eux, selon l'auteur.

Il est donc intéressant d'examiner si la formation de l'ettringite secondaire est un phénomène expansif et de vérifier à quoi l'expansion est liée. D'ailleurs, le phénomène expansif par ettringite dépend forcément de la présence de chaux selon les deux premières écoles. En effet, la présence de chaux augmente l'alcalinité. Est-ce que les alcalins peuvent aussi influencer l'expansion comme l'hydratation du ciment?

Dans la présente partie, nous allons reprendre le phénomène expansif par effet stérique observé par Cottin en étudiant plus profondément et en introduisant l'influence des alcalins sur l'expansion. Les essais s'effectuent sur le mélange de ciment et de sulfate, l'attaque par sulfate ne correspond pas au problème de dégradation des ciments hydratés dans une solution agressive, c'est à dire l'altération chimique exogène. Dans ce sens, la configuration représente plutôt l'altération endogène qu'on trouve parfois au génie civil, mais souvent dans le conditionnement des déchets radioactifs sulfatés.

Nous avons utilisé le ciment alumineux pour des raisons de son hydratation rapide et de sa composition minéralogique simple. Pour une étude fondamentale sur le phénomène d'expansion sulfatique avant d'aborder les problèmes pratiques dans le stockage de déchets radioactifs, un tel ciment permet de bien maîtriser et observer l'expansion engendrée sans introduire des facteurs d'influence secondaires. Quant aux sulfates, nous avons choisi le gypse et le sulfate de sodium qui sont les deux formes les plus fréquentes dans l'attaque du béton par sulfates, d'ailleurs cette dernière représente un des sels prépondérants dans certains concentrats radioactifs que nous allons traiter dans la troisième partie.

Plus précisément, on envisage dans la présente partie les problèmes suivants :

- a) l'influence des alcalins, liée à la nature de sulfate sur l'expansion,
- b) l'évolution de l'expansion en fonction de la teneur en sulfate mélangé,
- c) l'influence de différents modes de conservation sur l'expansion des pâtes.

II. ETUDE DU SYSTEME EXPANSIF CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O

Nous choisissons d'abord un système simple qui permet d'observer facilement le phénomène expansif par le sulfate sans influence d'alcalins. Nous commençons par une présentation générale concernant la variation dimensionnelle pendant l'hydratation des anhydres du ciment, d'où nous introduisons des notions importantes pour l'interprétation des résultats. Et finalement nous allons présenter les résultats et les conclusions qui peuvent s'étendre sur des cas plus généraux.

II.1. Principe de l'étude

II.1.1. Bilans de volumes dans la réaction d'hydratation

Le volume de la pâte de ciment varie toujours au fur et à mesure que l'hydratation progresse. Cette hydratation se manifeste en effet par une croissance des amas d'hydrates et les deux principes suivantes doivent être respectées :

1er principe : le volume des hydrates est toujours supérieur au volume des anhydres qui leur ont donné naissance. L'hydratation entraîne une augmentation importante du volume du solide, il en résulte un remplissage progressif de la porosité d'eau par les hydrates formés pendant l'hydratation des anhydres.

2ème principe : le volume des hydrates formés est toujours inférieur à la somme des volumes initiaux des anhydres et de l'eau. C'est la contraction Le Chatelier. Comme le volume apparent de l'éprouvette ne change pas, la porosité vide dans le ciment hydraté devient donc plus en plus importante au fur et à mesure de la profession de l'hydratation des anhydres.

En se basant sur ces deux principes, l'évolution des volumes relatifs de solide, d'eau et de vide lors de l'hydratation pour les deux cas (eau de gâchage en excès et en défaut) est schématisée dans la figure 2.01. Dans le premier cas, la quantité de l'eau de gâchage est suffisante pour hydrater tous les anhydres, on ne trouve plus d'anhydres à la fin de l'hydratation (sans échange avec l'extérieur), la dimension apparente de l'éprouvette reste constante même si elle est immergée dans l'eau et le seul changement consiste au remplissage de la porosité vide par l'eau extérieure. Dans le deuxième cas, la quantité de l'eau de gâchage est relativement faible pour l'hydratation complète des anhydres, il reste des anhydres même à la fin de l'hydratation (sans échange avec l'extérieur), la dimension apparente de l'éprouvette peut

augmenter par la poursuite de l'hydratation des anhydres résiduels avec de l'eau extérieure lors de l'immersion et l'expansion se produit donc par effet stérique dans ce cas.

On en conclut que l'état ultime de l'éprouvette à la fin de l'hydratation dépend forcément de la quantité relative de l'eau de gâchage. Il peut arriver que l'éprouvette gonfle par effet stérique lors de l'immersion dans l'eau si l'eau de gâchage est en défaut par rapport aux anhydres dans le mélange initial.

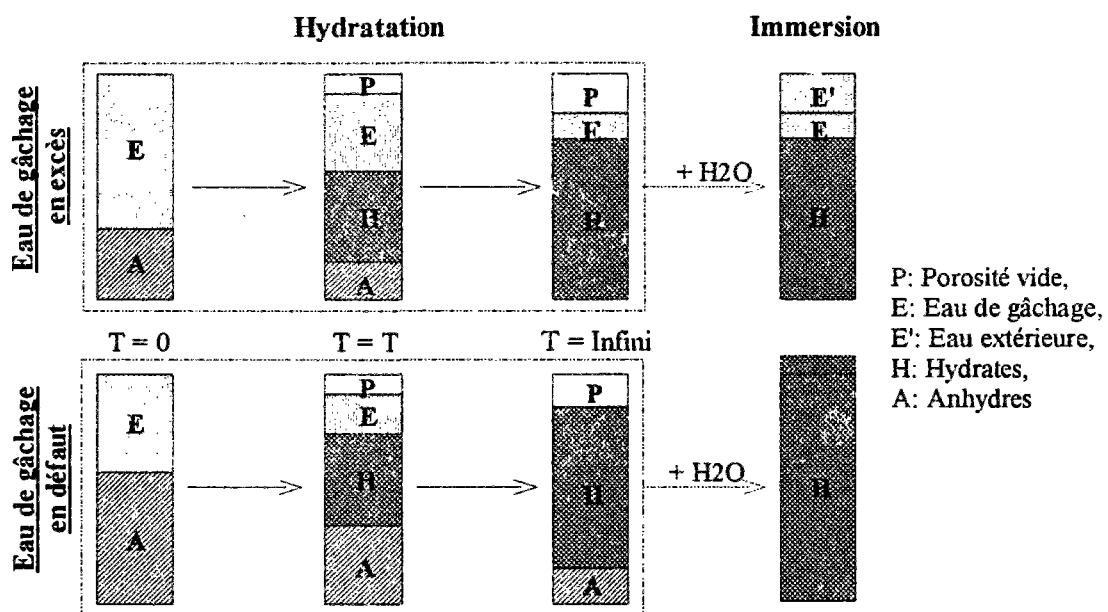


Figure 2.01 : Evolution des volumes relatifs de solide, d'eau et de vide lors de l'hydratation et de l'immersion

II.1.2. Ettringite primaire et ettringite secondaire

S'il reste des anhydres dans l'éprouvette à la fin de l'hydratation avec l'eau de gâchage, l'hydratation peut se poursuivre par apport d'eau extérieure. Comme l'hydratation des anhydres avec l'eau de gâchage et avec l'eau extérieure ne produit pas les mêmes effets, nous appelons généralement les hydrates formés aux premiers stades de l'hydratation les hydrates primaires et les hydrates formés par apport d'eau extérieure les hydrates secondaires. On distingue de la même façon l'ettringite primaire et l'ettringite secondaire.

Si l'on admet que c'est l'ettringite qui est la responsable de l'expansion sulfatique, le phénomène d'expansion sulfatique se produit uniquement par l'ettringite secondaire issue de la réaction des anhydres résiduels ou certains hydrates primaires avec le sulfate. Par contre, l'ettringite primaire n'est jamais expansive.

Sans se préoccuper trop des mécanismes de l'expansion par l'ettringite, on peut envisager néanmoins une étude sur l'expansion par la formation de l'ettringite secondaire.

II.2. Conception des essais pour le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O

II.2.1. Choix du ciment et du sulfate

L'expansion sulfatique se réalise toujours par des réactions de l'aluminate avec le sulfate. Nous avons utilisé un ciment alumineux dans nos essais pour des raisons de son hydratation rapide et de sa composition minéralogique simple. Ceci nous permet de bien maîtriser et observer l'expansion engendrée.

Le ciment fondu Lafarge a été choisi. Il est constitué essentiellement d'aluminate monocalcique CA (~50%). C'est un liant à durcissement rapide puisqu'il atteint en 24 heures les résistances qu'un Portland n'atteint qu'à 28 jours. Le tableau 2.01 reporte les principales caractéristiques du ciment fondu Lafarge.

Tableau 2.01 : Caractéristiques principales du ciment fondu Lafarge

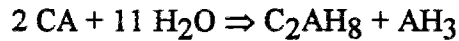
Composition chimique principale (% massique)				
Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO
39.0	38.5	4.5	12.0	4.0
Composition chimique secondaire (% massique)				
TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
2.5	0.6	0.15	0.1	0.15
Composition minéralogique (CA essentiellement) (% massique)				
CA	C ₄ AF	C ₁₂ A ₇	C ₂ S-β	
~ 50	~ 30	2 - 9	~ 7	
Caractéristiques physiques et mécaniques				
Densité apparente	Masse volumique	Surface spécifique	Prise en mortier Début - Fin	
1.15 g/cm ³	3.25 g/cm ³	3000 cm ² /g (moy.)	1h45/2h45 - 2h15/3h15	

L'hydratation du ciment alumineux se traduit principalement par l'hydratation de l'aluminate monocalcique qui donne des hydrates différents aux courtes échéances suivant la température :

- en phase métastable CAH₁₀ à basse température (< 15°C),



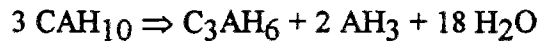
- en C₂AH₈ à température moyenne,



- en C₃AH₆ à haute température (> 60°C),



Les hydrates CAH₁₀ et C₂AH₈ ont tendance à se transformer en C₃AH₆, d'autant plus rapidement que la température et l'humidité sont plus élevées.



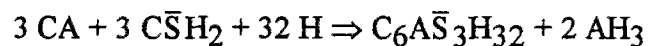
Ces réactions libèrent de l'eau, ce qui contribue à une augmentation de la porosité et s'accompagne d'une diminution de la résistance.

Il faut signaler que l'effet thermique associé à l'hydratation du ciment alumineux est très important, la température peut atteindre plus de 150°C selon notre mesure en calorimétrie semi-adiabatique.

Nous avons choisi le gypse (CaSO₄.2H₂O) comme sulfate pour constituer le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O avec le ciment alumineux. Le gypse utilisé pour nos essais est un produit chimique pur MERCK.

II.2.2. Détermination de la teneur en sulfate

La réaction en jeu dans le système constitué du ciment alumineux et du gypse s'écrit comme suivant:



Cette réaction peut avoir lieu non seulement aux premiers stades de l'hydratation du mélange avec l'eau de gâchage en donnant l'ettringite primaire, mais aussi pendant l'hydratation des anhydres résiduels par apport d'eau extérieure en donnant l'ettringite secondaire. Nous envisageons une étude sur l'expansion engendrée par l'ettringite secondaire, la teneur en gypse est un facteur déterminant, nous allons la faire varier dans plusieurs séries.

Dans cette réaction, on remarque que le mélange équimolaire de CA (3 moles) et de gypse (3 moles) s'hydrate en présence d'eau (32 moles) en formant une mole d'ettringite et en libérant 2 moles d'alumine. Si on traduit le nombre de mole en gramme, on obtient les différents rapports massiques critiques dans le mélange équimolaire de CA et de gypse, et ainsi pour le mélange du ciment fondu Lafarge et du gypse, sachant que la composition de CA dans ce ciment est approximativement 50% :

$$\begin{aligned} \{C\bar{S}H_2 / (CA+C\bar{S}H_2)\} &= 0.521, & \{\text{gypse} / (\text{fondu}+\text{gypse})\} &= 0.352 ; \\ \{H / (CA+C\bar{S}H_2)\} &= 0.582, & \{H_2O / (\text{fondu}+\text{gypse})\} &= 0.394 ; \\ \{H / C\bar{S}H_2\} &= 1.116, & \{H_2O / \text{fondu}\} &= 0.608 ; \end{aligned}$$

Nous trouvons que pour une teneur en gypse dans le mélange égale à 0.352, le gypse peut être consommé complètement si le rapport {eau de gâchage / (fondu + gypse)} est égal ou supérieur à 0.394. Lorsque la teneur en gypse est inférieure à 0.352, la quantité d'eau de gâchage nécessaire pour la consommation complète du gypse baisse également à une valeur équivalente qui sera inférieure au rapport critique 0.394.

Avant tout, nous fixons un rapport massique {eau de gâchage / solide (ciment + gypse)} à 0.30 pour toutes les séries afin d'obtenir la même porosité initiale. A priori, ce rapport doit permettre une fluidité suffisante de la pâte pour la préparation des éprouvettes.

Il est évident que la quantité d'eau de gâchage avec ce rapport 0.30 (< 0.394) ne permet pas une consommation complète du gypse avec les anhydres du ciment si le rapport massique {gypse / (fondu + gypse)} dépasse une valeur critique avec laquelle toute l'eau de gâchage est consommée. Cette valeur critique est évidemment inférieure à 0.352 qui correspond au rapport {eau de gâchage / (fondu + gypse)} de 0.394 calculé précédemment pour un mélange équimolaire du ciment alumineux avec du gypse.

Le rapport massique {gypse / (fondu + gypse)} critique (Sc), permettant une consommation totale du gypse du mélange pour former de l'ettringite, dans le cas d'un rapport massique {eau / (fondu + gypse)} de 0.30, peut être facilement calculé de la façon suivante :

$$\{E / (G + F)\} = 0.30 \quad \text{et} \quad \{G / (G + F)\} = Sc \quad \Rightarrow \quad \{E / G\} = 0.30 / Sc ;$$

avec E : eau de gâchage ; G : gypse ; F : ciment fondu ; Sc : seuil critique ;

$$0.30 / Sc = \{H / C\bar{S}H_2\} = 1.116 \quad \Rightarrow \quad Sc = 0.269$$

Pour le mélange dont la teneur en gypse est inférieure au rapport critique, il n'existe que

la formation de l'ettringite primaire aux premiers stades de l'hydratation car tout le gypse est consommé avec l'anhydre du ciment, les anhydres résiduels du ciment peut s'hydrater par apport d'eau extérieure mais sans formation de l'ettringite secondaire dans le système.

Par contre, la formation de l'ettringite secondaire peut se poursuivre par apport d'eau extérieure si la teneur en gypse est supérieure au rapport critique car la quantité du gypse est relativement abondante par rapport à l'eau de gâchage.

Si la teneur en gypse est suffisamment élevée, la formation de l'ettringite secondaire peut se poursuivre par apport d'eau extérieure jusqu'à l'épuisement de CA et le gypse est relativement en excès. Dans ce cas, la quantité de CA devient le facteur limitant la formation de l'ettringite secondaire.

Pour étudier systématiquement le système, nous avons choisi six séries différentes de mélange : une série témoin, une série correspondant au rapport critique 0.27 ; deux séries inférieures au rapport critique, soit 0.10 et 0.20 ; deux séries supérieures au rapport critique dont une inférieure et l'autre supérieure à 0.352, soit 0.32 et 0.40. Toutes les configurations sont indiquées en détail dans le tableau 2.02.

Tableau 2.02 : Composition des mélanges ciment alumineux - gypse

N° Réf. (%)	E/S = E/(G+F)	Proportion du gypse		Etat prévu du Système lors de l'hydratation	
		G/S(g/g)	G/F(M/kg)	Avant Immersion	Après Immersion
Témoin	0.30	0.00	0.000	Pas d'AFt primaire, hydrates de CA	Pas d'AFt secondaire, hydrates de CA
G10		0.10	0.646	AFt primaire, hydrates de CA SO ₄ ²⁻ épuisé	Pas d'AFt secondaire Pas d'expansion importante
G20		0.20	1.450	AFt primaire, hydrates de CA SO ₄ ²⁻ épuisé	Pas d'AFt secondaire Pas d'expansion importante
G27		0.27	2.150	AFt primaire, pas d'hydrates de CA SO ₄ ²⁻ épuisé (<i>Rapport critique</i>)	Pas d'AFt secondaire Pas d'expansion importante
G32		0.32	2.732	AFt primaire, pas d'hydrates de CA SO ₄ ²⁻ en excès	AFt secondaire Expansion importante
G40		0.40	3.871	AFt primaire, pas d'hydrates de CA SO ₄ ²⁻ en excès	AFt secondaire Expansion importante

Remarque : Porosité initiale constante pour toutes les séries.
G : Gypse, F : Fondu, E : Eau de gâchage, S : Solide (Fondu+Gypse)

II.2.3. Modes de conservation

Les éprouvettes sont conservées en sacs plastiques ou dans des flacons de deux litres contenant différentes solutions.

a) Sac plastique (SP). Le système reste a priori fermé, sans apport d'eau extérieure.

b) Eau distillée non renouvelée (ED). Le pH de l'eau initialement désionisée est environ 7, mais pendant la conservation, les ions diffusent vers l'extérieur de l'éprouvette, le pH augmente lentement. La conservation des éprouvettes dans l'eau non renouvelée est un mode habituellement utilisé.

c) Eau distillée renouvelée à chaque mesure (ER) (une fois par jour pendant la première semaine, puis tous les deux ou trois jours jusqu'à un mois, après une fois par semaine). La solution de conservation peut être maintenue à pH = 7 environ.

d) Solution de 10 mM Ca(OH)₂ (CH). Cette concentration est proche d'une solution saturée en chaux dont le pH est environ 12.3.

e) Solution de 20 mM NaOH (NH) Cette concentration a été choisie pour obtenir le pH équivalent à celui de la solution saturée en chaux, soit 12.3 environ. La différence entre d) et e) est la nature du cation.

f) Eau de très faible quantité (EF) (40g environ) par rapport au volume de l'éprouvette (4 x 4 x 16 cm). Cette solution représente la solution interstitielle de l'éprouvette car une telle faible quantité d'eau peut atteindre immédiatement l'équilibre avec la phase interstitielle. L'éprouvette peut être toujours alimentée par l'eau extérieure sans changer le régime interne de l'éprouvette. Pour ce dernier mode de conservation, un dispositif a été spécialement conçu qui permet une mesure en continu et beaucoup plus précise.

II.2.4. Préparation des éprouvettes

Le ciment et le gypse sont mélangés à sec à la spatule, puis ils sont tamisés à 0.63 mm sur une table vibrante pour obtenir une bonne homogénéité du mélange initial. La confection des éprouvettes s'est effectuée selon la norme NF EN 196-3. La dimension des éprouvettes est 4x4x16 cm³. Les éprouvettes ont été conservées pendant 24 heures dans les moules dans une enceinte à 20°C et 95% d'humidité relative. Après le démoulage, la longueur initiale et la masse initiale des éprouvettes sont mesurées, puis ces éprouvettes sont placées dans différents milieux de conservation décrits précédemment.

II.3. Moyens d'investigation

II.3.1. Mesure de l'expansion

L'expansion a été mesurée à l'aide d'un rétractomètre normalisé (expansion libre axiale). A chaque mesure, nous avons pesé également la masse des éprouvettes avec une balance électronique de précision 0.01g pour obtenir les variations pondérales.

Signalons que, pour les éprouvettes conservées dans un faible volume d'eau, la mesure de l'expansion a été effectuée à l'aide d'un dispositif spécialement conçu (figure 2.02). Pour une éprouvette 4 x 4 x 16 cm, le volume d'eau de conservation est de 40 cm³ environ.

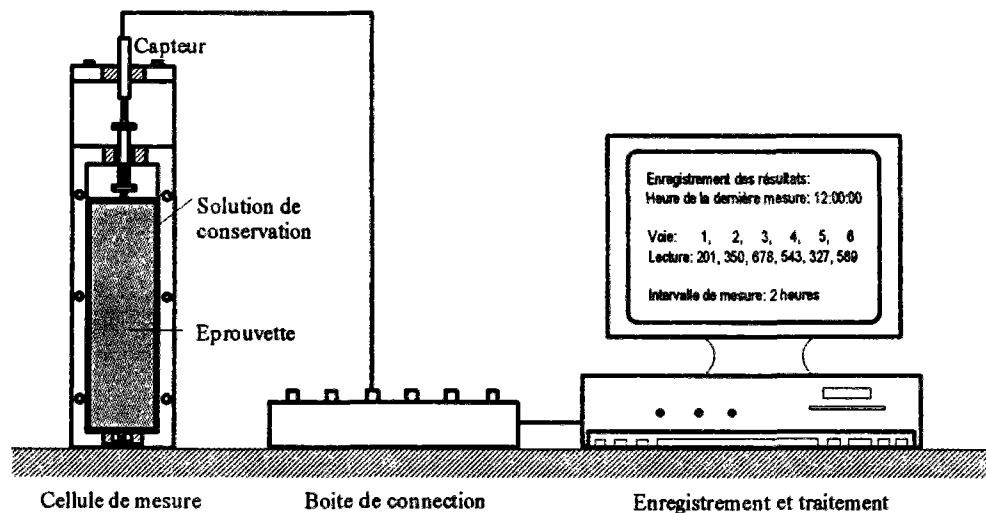


Figure 2.02 : Montage servant à la mesure en continu de l'expansion en milieu confiné

II.3.2. Identification des hydrates formés

Afin de caractériser les différentes phases hydratées apparaissant au cours de l'hydratation, nous avons été amenés à réaliser en parallèle des essais d'expansion, des analyses par diffraction des rayons X à certaines échéances.

A chaque échéance, nous avons effectué le stoppage des réactions d'hydratation : les poudres sont prébroyées et lavées trois fois dans l'acétone pour enlever l'eau, puis elles sont relavées trois fois avec l'oxyde de diéthyle pour enlever l'acétone. Cette opération permet de stopper complètement les réactions sans perturber a priori la composition du produit à analyser.

Avant l'analyse, les poudres sont rebroyées et tamisées à 63 µm. L'analyse se fait sur un diffractomètre SIEMENS D-500 piloté par un ordinateur. La radiation utilisée est celle du cuivre K α . Des conditions de mesure sont : pas de mesure de 0.01° et temps de comptage de 3 secondes par pas.

D'après les diagrammes obtenus, nous pouvons suivre l'évolution des intensités relatives (hauteur du pic ou nombre du comptage) des raies caractéristiques correspondant aux composés que nous étudions : l'ettringite, le gypse, l'aluminate monocalcique et l'alumine.

II.3.3. Analyse chimique

Pour contribuer à une meilleure connaissance de la nature et de l'évolution des hydrates au sein du ciment hydraté, une étude sur la phase liquide interstitielle de la pâte hydratée est nécessaire.

Le dispositif de compression présenté sur la figure 2.03 sert à l'extraction de la phase liquide interstitielle. Il se compose schématiquement d'une frette qui sert à maintenir les quatre secteurs coniques formant un espace cylindrique pour recevoir l'éprouvette de la même forme $\Phi 33$ mm x H 60 mm environ. La compression est effectuée à l'aide d'un piston en contact avec l'éprouvette. Les forces appliquées peuvent atteindre 450 kN, ce qui représente une pression maximale d'environ 500 MPa au sein du matériau.

Nous n'avons effectué l'analyse chimique que sur les éprouvettes conservées dans une faible quantité d'eau, tant pour la solution interstitielle extraite que pour la solution de conservation, à la fin de la mesure de l'expansion.

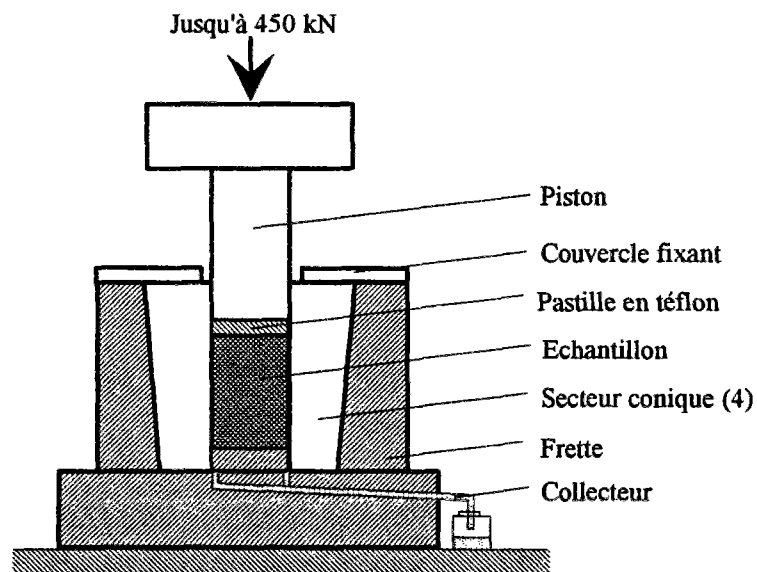


Figure 2.03 : Dispositif de compression pour l'extraction des solutions interstitielles

La composition chimique a été déterminée par le Laboratoire d'Etudes et de Recherches pour l'Industrie et l'Environnement. Les éléments calcium et aluminium sont dosés par spectrométrie d'émission plasma, par la technique de l'étalon interne ou par la méthode des ajouts dosés, selon la teneur de l'élément analysé. L'ion sulfate est déterminé par chromatographie ionique, l'ion hydroxyle est déterminé par acidimétrie.

II.3.4. Mesure des contraintes d'expansion

La connaissance des contraintes apparaissant au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment est très importante non seulement au niveau d'application pratique, elle nous permet d'estimer la conséquence mécanique (des contraintes et des déformations engendrées dans la structure), mais aussi au niveau d'interprétation théorique, elle nous permet d'étudier l'origine de l'expansion.

La figure 2.04 représente schématiquement le dispositif servant à la mesure directe des contraintes d'expansion provoquée par formation de l'ettringite secondaire. Le principe de fonctionnement est de mesurer les forces axiales produites par l'expansion au cours du temps en empêchant constamment les déformations volumiques de l'éprouvette dont l'hydratation des anhydres résiduels se maintient toujours par apport d'eau extérieure.

Afin d'éviter le jeu entre l'éprouvette et la cellule de mesure dû au retrait de l'éprouvette avant le démarrage des essais, les éprouvettes ont été préparées directement dans les cellules qui sont thermostatées à 20°C pendant les essais. Nous avons effectué la mesure sur les séries G27 et G40. La dimension de l'éprouvette est $\Phi 57$ mm x H40 mm.

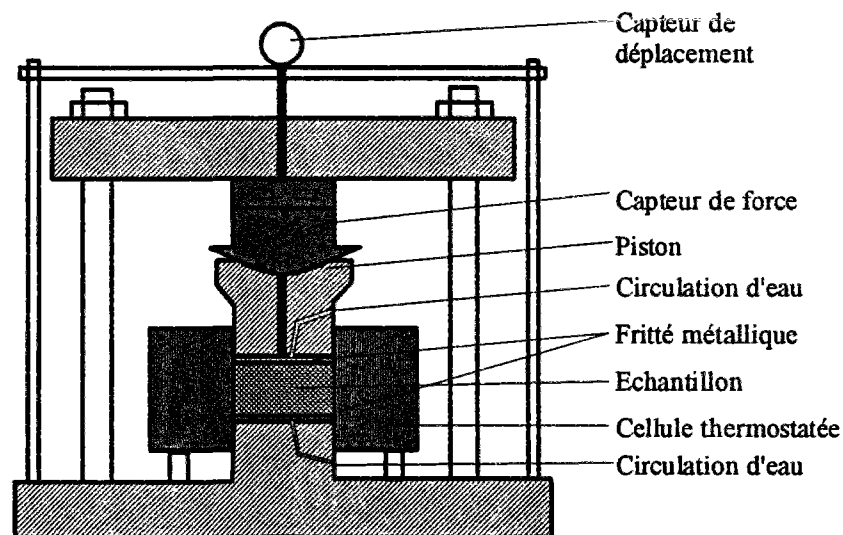


Figure 2.04 : Dispositif servant à la mesure des contraintes d'expansion

II.3.5. Autres Moyens

Nous avons étudié la microstructure et la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'une sonde à dispersion d'énergie permettant une analyse qualitative des produits observés.

Des essais de perte au feu à 105°C et à 1050°C ont été parfois effectués afin de déterminer la quantité d'eau libre et la quantité d'eau combinée. Nous avons également mesuré la porosité de la pâte hydratée à l'aide du porosimètre à mercure. La morphologie des cristaux des hydrates dans la solution de conservation est observée sous microscope optique.

II.4. Résultats et discussion

II.4.1 Expansion en fonction du temps et de la teneur en gypse dans différents milieux

A titre d'exemple, nous donnons les valeurs de l'expansion à l'échéance d'un mois après l'immersion dans différentes solutions (Tableau 2.03).

Tableau 2.03 : Expansion des mélanges ciment alumineux - gypse à un mois (µm/m)

Mode	Témoin	G10	G20	G27	G32	G40
SP	-990	-1840	-770	-740	-560	300
ED	550	1210	870	1440	28080	détruite
ER	710	1200	900	1720	29830	détruite
CH	740	1180	820	1600	28710	détruite
NH	690	1130	840	1570	28330	détruite

Dans les figures 2.05, nous indiquons pour chaque teneur en gypse les expansions des éprouvettes conservées dans les différents milieux, en fonction du temps (jusqu'à un an).

Nous remarquons en particulier que les évolutions de l'expansion peuvent être classées en deux catégories selon les différents modes de conservation, quelle que soit la teneur en gypse dans le mélange.

La première catégorie concerne la conservation en sacs plastiques (SP) : on n'observe pas d'expansion, mais un retrait qui augmente au cours du temps, l'amplitude du retrait devient plus faible quand la teneur en gypse augmente.

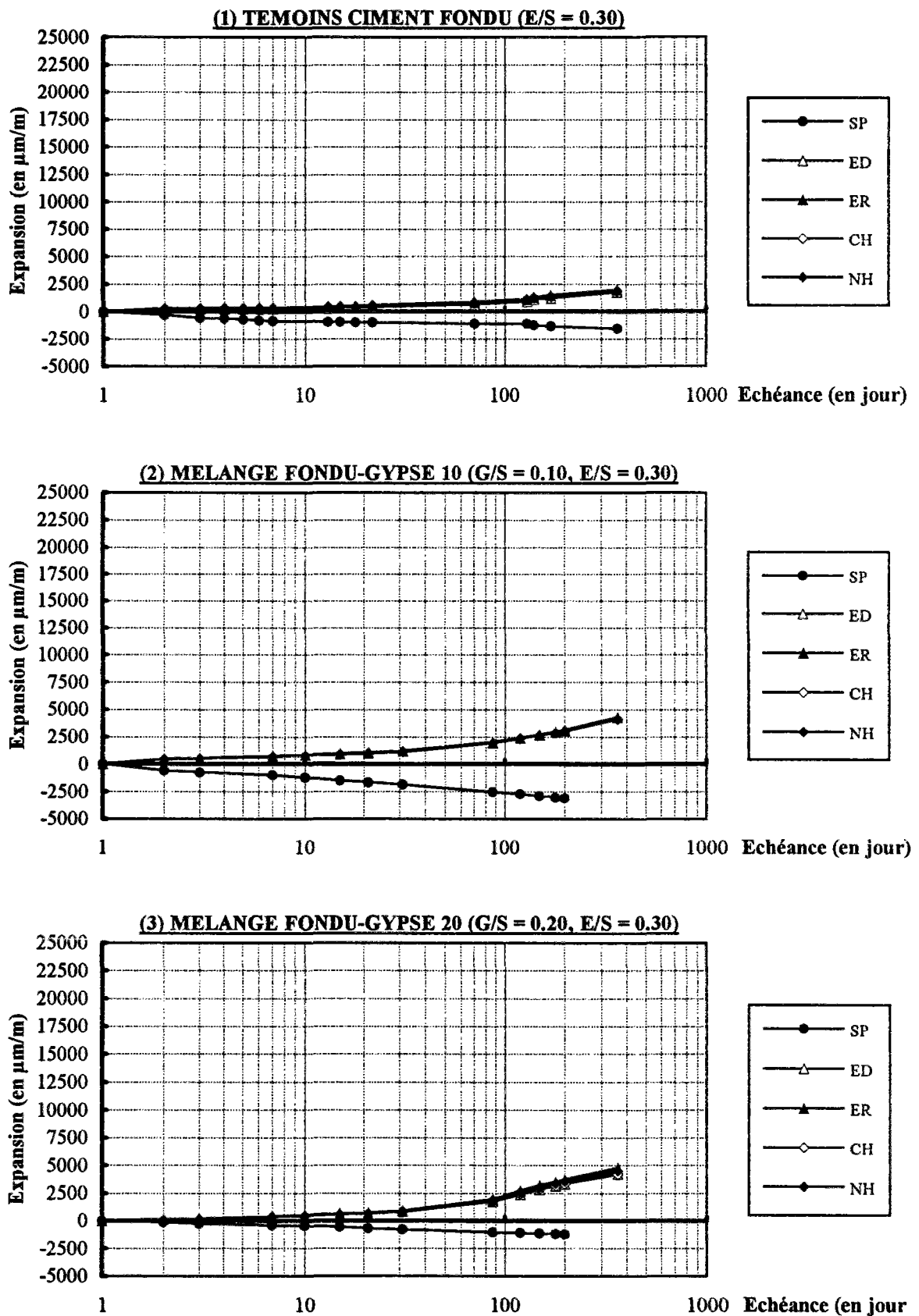


Figure 2.05(a) : Expansion des mélanges fondu-gypse en fonction du temps et du mode de conservation

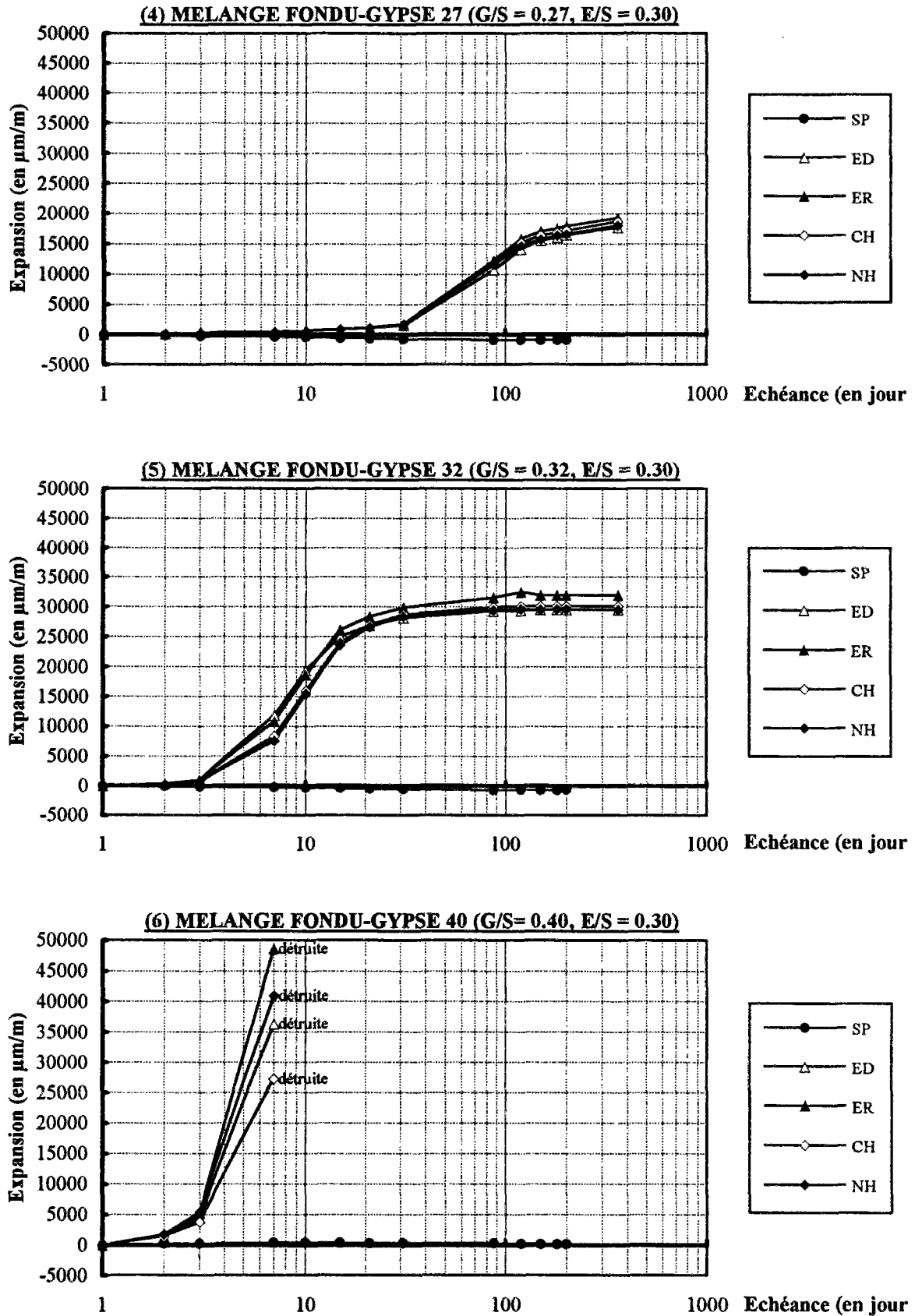


Figure 2.05(b) : Expansion des mélanges fondu-gypse en fonction du temps et du mode de conservation

La deuxième catégorie concerne la conservation dans l'eau distillée non renouvelée (ED), dans l'eau renouvelée à chaque mesure (ER), dans la solution 10 mM (CH) et dans la solution 20 mM NaOH (NH) : pour une teneur en gypse donnée, l'évolution des gonflements des éprouvettes dans ces solutions est tout à fait identique, on n'observe que des différences très légères.

Les comportements différents entre la conservation en sacs plastiques et la conservation dans l'eau (ED, ER) et les solutions (CH, NH) peuvent s'expliquer évidemment par l'apport d'eau extérieure dans l'eau et les solutions. Aux premiers stades de l'hydratation, les anhydres du mélange s'hydratent par l'eau de gâchage en formant l'ettringite primaire. Les réactions s'arrêtent lors de l'épuisement de l'eau de gâchage. Pour les éprouvettes conservées en sacs plastiques, les réactions ne peuvent pas continuer sans apport d'eau extérieure. Par contre, pour les éprouvettes conservées dans l'eau et les solutions, l'hydratation peut se poursuivre avec l'eau extérieure. Selon la minéralogie dans l'éprouvette avant l'immersion, l'hydratation donne naissance à de l'ettringite secondaire s'il reste encore du gypse après l'hydratation initiale, sinon ce sont les aluminates hydratés qui se forment sans apparition de l'ettringite secondaire.

Les évolutions et l'amplitude de l'expansion des éprouvettes immergées sont différentes selon la teneur en gypse dans les mélanges. Pour ceux dont la teneur en gypse est inférieure à $0.27 \{G/(F+G)\}$, l'expansion augmente au cours du temps mais reste toujours modérée ($< 5000 \mu\text{m/m}$). Pour ceux dont la teneur en gypse est supérieure à 0.27, l'expansion croît rapidement dès les faibles âges, plus élevée est la teneur en gypse, plus rapidement l'expansion augmente. Cette expansion atteint des valeurs si élevées que cela entraîne en général une fissuration et une déformation importante, voire une destruction complète des éprouvettes.

Afin d'étudier l'évolution de l'expansion pour les éprouvettes conservées dans l'eau et les solutions en fonction de la teneur en gypse, nous avons regroupé les résultats dans la figure 2.06. Puisque les comportements de l'expansion dans ED, ER, CH et NH sont analogues, nous indiquons seulement les résultats des éprouvettes conservées dans ER.

Le premier fait important à noter est la mise en évidence d'une teneur critique en gypse qui correspond exactement à celle théoriquement calculée, soit 0.269 pour le rapport {eau / (fondu + gypse)} de 0.30. Pour les mélanges dont la teneur en gypse est inférieure à ce seuil critique, on n'observe pratiquement pas d'expansion. Par contre, pour les mélanges dont la teneur en gypse dépasse le seuil critique, l'expansion est énorme, elle est d'autant plus importante que la teneur en gypse dans le mélange est élevée.

Ce fait se manifeste dès l'immersion des éprouvettes dans l'eau. A l'échéance de 3 jours,

on remarque déjà une expansion importante pour les mélanges dont la teneur en gypse est supérieure à 0.27 et le seuil critique est nettement observable dès l'échéance de 7 jours. L'expansion majeure se produit pendant les deux premières semaines. A partir de l'échéance de deux semaines, l'expansion n'évolue pratiquement plus sauf pour le mélange G27 (G/S = 0.27). Il est à noter que toutes les éprouvettes du mélange G40 (G/S = 0.40) sont détruites par l'expansion importante au bout de deux semaines.

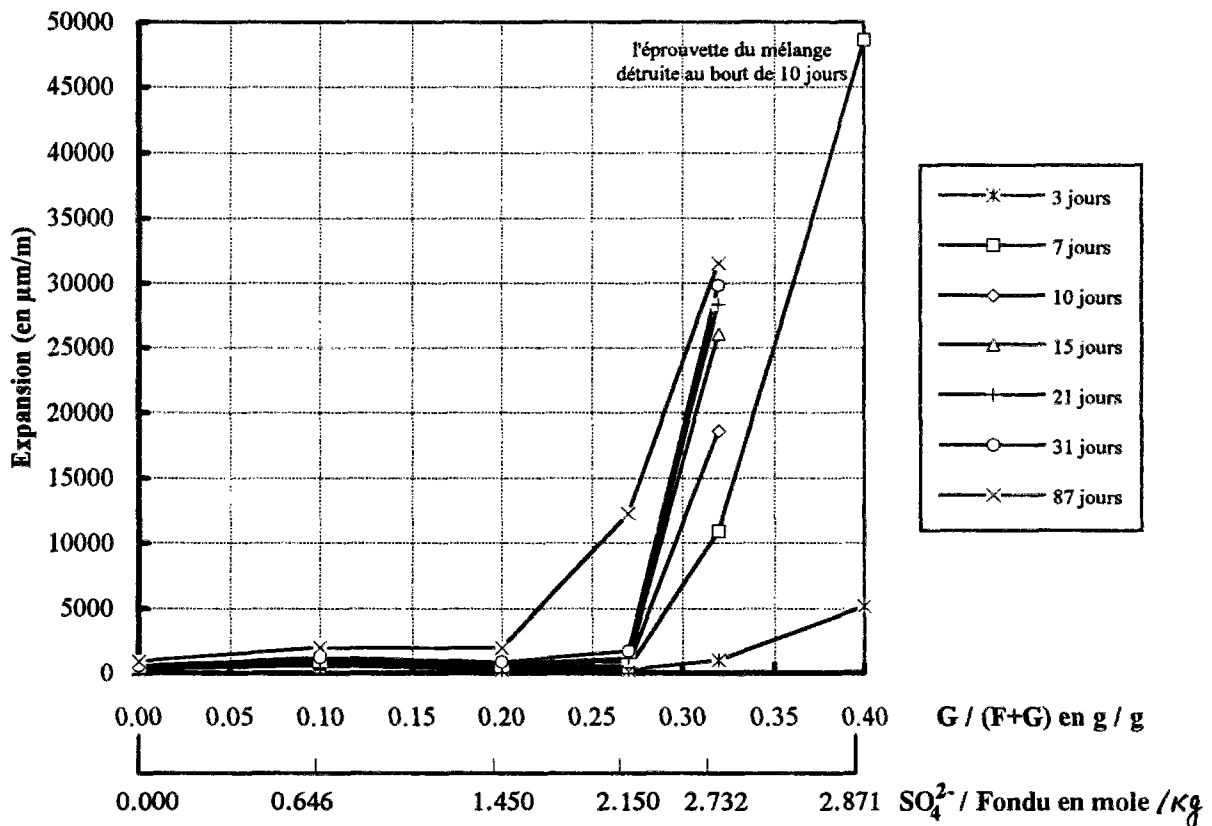


Figure 2.06 : Expansion des éprouvettes conservées dans ER en fonction de la teneur en gypse {gypse / (fondu+gypse) en g / g, SO₄²⁻ / Fondu en mole / g)

L'expansion assez importante du mélange G27 (G/S = 0.27) à l'échéance longue (87 jours par exemple) peut avoir différentes origines :

- le seuil théorique précis {gypse / (fondu + gypse)} pour le rapport {eau / (fondu + gypse)} de 0.30 est 0.269, mais la proportion que nous avons adoptée dans les essais est 0.27 qui est légèrement plus élevée,

- s'ajoutant à ce léger surdosage en gypse, l'évaporation de l'eau de gâchage pendant la conservation des éprouvettes dans les moules peut constituer une cause supplémentaire

d'expansion. En effet, l'hydratation du ciment fondu pendant les 10 premières heures dégage énormément la chaleur. Cet effet thermique provoque certainement une évaporation très importante de l'eau de gâchage bien que nous ayons pris certaines précautions pour la diminuer. Pour les mélanges dont la teneur en gypse est nettement inférieure au seuil, l'eau de gâchage est toujours suffisante pour l'hydratation complète du gypse malgré l'évaporation. Pour les mélanges dont la teneur en gypse est supérieure au seuil, l'évaporation de l'eau de gâchage initialement insuffisante ne provoque qu'une expansion supplémentaire. Contrairement aux deux cas précédents, l'évaporation de l'eau de gâchage peut changer complètement le comportement du mélange au seuil pour lequel la quantité d'eau de gâchage est juste suffisante pour que le gypse réagisse totalement. Une perte d'eau due à l'évaporation rend le gypse en excès par rapport à l'eau disponible et l'immersion de l'éprouvette entraîne la formation de l'ettringite secondaire. D'ailleurs, la totalité de l'eau de gâchage n'est pas disponible pour alimenter les réactions d'hydratation si l'on prend en compte le phénomène d'adsorption physique d'eau dans les pores et les capillaires.

La mise en évidence du seuil expérimental correspondant au seuil théorique confirme finalement l'hypothèse précédemment prise : l'expansion est due à la formation d'hydrate dans un volume insuffisant pour le contenir.

Le dispositif de mesure de l'expansion en continu dans un milieu confiné nous permet de suivre très précisément l'évolution de l'expansion dans un très faible volume d'eau (40 ~ 50 g pour l'éprouvette 4 x 4 x 16 cm) qui peut s'équilibrer rapidement avec la phase interstitielle. L'hydratation secondaire peut être alors considérée comme se déroulant dans un milieu représentatif de la phase interstitielle.

Les figures 2.07 et 2.08 nous montrent les résultats de la mesure conduite sur les différents mélanges fondu + gypse pour les six modes de conservation précédents, ces éprouvettes ont été conservées pendant 6 mois en sacs plastiques avant le lancement de la mesure. La mesure s'arrête au moment où l'expansion est quasi-stable.

On peut remarquer que l'évolution de l'expansion en fonction du temps et en fonction de la teneur en gypse pour les éprouvettes conservées dans un très faible volume d'eau est quasiment identique avec celles des éprouvettes conservées dans des volumes importants d'eau ou de solutions. La même cinétique a été suivie et le même seuil critique peut être mis en évidence.

Mais en comparant l'amplitude de l'expansion entre les deux cas, nous constatons une différence nette pour les mélanges dont la teneur est supérieure au seuil : les éprouvettes conservées dans un faible volume d'eau accusent une expansion moins importante que celles

conservées dans l'eau en grande quantité.

Dans l'étude sur le mélange fondu-gypse, Cottin (1989), a démontré que l'expansion atteint le même niveau avec la même cinétique pour les mêmes mélanges ciment fondu-gypse avec et sans durcissement préalable, la durée de conservation dans les sacs plastiques n'entraîne donc pas d'influence sur le niveau de l'expansion et la cinétique d'évolution.

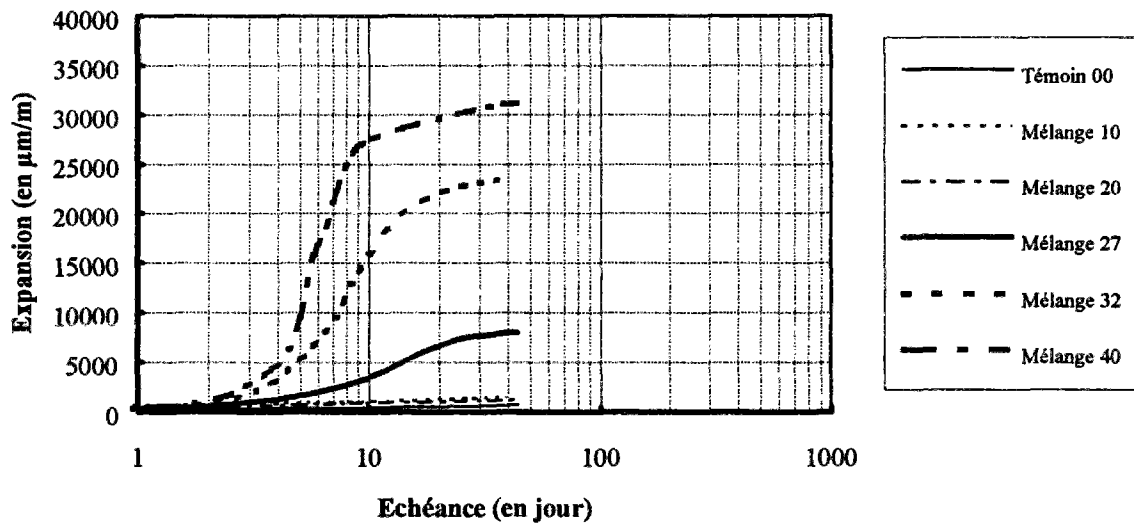


Figure 2.07 : Expansion des éprouvettes conservées dans un faible volume d'eau en fonction du temps

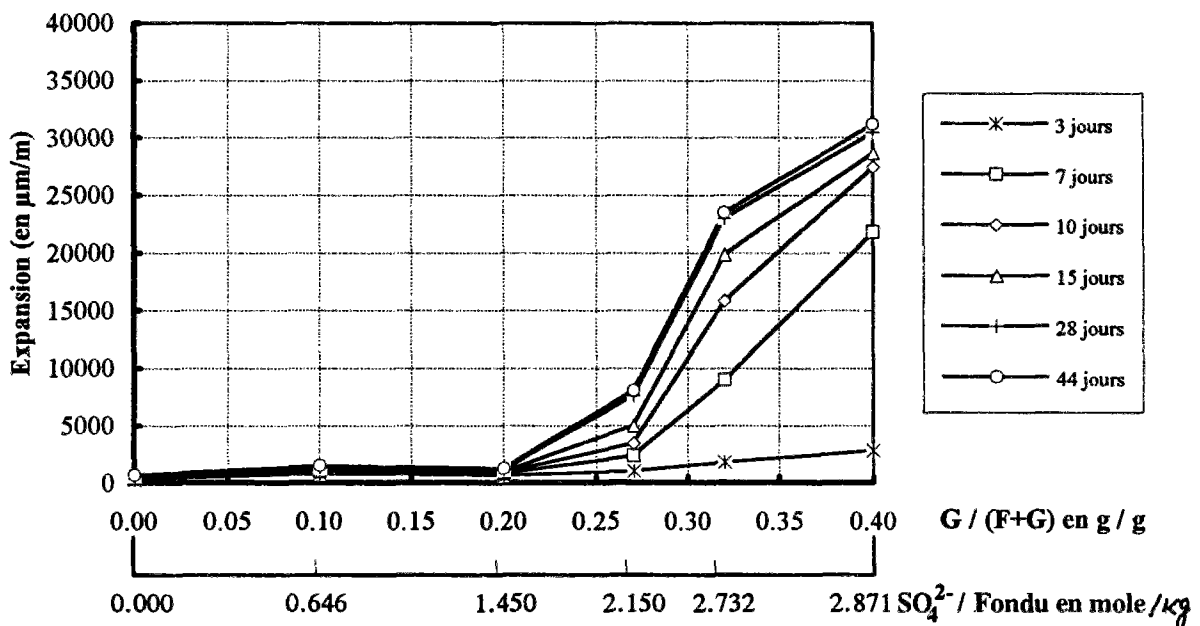


Figure 2.08 : Expansion des éprouvettes conservés dans un faible volume d'eau en fonction de la teneur en gypse (gypse / (fondu + gypse) en g / g, SO₄²⁻ / Fondu en mole / kg)

Il semble qu'un autre effet expansif lié également à l'ettringite secondaire s'ajoute à l'effet stérique si l'on prend en compte la différence entre la solution représentative de la phase interstitielle et les solutions beaucoup moins concentrées en grande quantité. Nous supposons que l'ettringite formée pendant l'hydratation secondaire a une forme colloïdale alors que l'ettringite primaire est bien cristallisée. L'ettringite colloïdale, négativement chargée et à très grande surface spécifique produirait une répulsion entre les particules selon la théorie de Mehta, c'est l'effet colloïdal de l'ettringite qui joue le jeu quand les concentrations dans la phase interstitielle diminuent fortement. Les éprouvettes conservées dans l'eau en grande quantité devraient avoir donc un double effet expansif (effet stérique et effet colloïdal) alors que celles conservées dans la solution représentative de la phase interstitielle ne devraient avoir que l'effet stérique, pour les mélanges dont la teneur en gypse est supérieure au seuil bien entendu. Pour les mélanges dont la teneur en gypse est inférieure au seuil, aucun effet expansif ne se produit sur l'ettringite primaire bien cristallisée.

Il faut signaler que le but de notre étude consiste à mettre en évidence un seuil critique de teneur en gypse liée toutefois au rapport {eau / (fondu + gypse)}, tant pour la conservation des éprouvettes dans des solutions en grande quantité que pour la conservation des éprouvettes dans un faible volume d'eau représentant la phase liquide interstitielle. La différence entre ces deux modes de conservation ne fait pas l'objet du présent rapport et elle mérite une étude supplémentaire.

Les caractères de la décomposition des éprouvettes conservées dans l'eau et les solutions (ED, ER, CH, NH) sont parfaitement classiques : apparition de fissures, généralement au voisinage des sommets du prisme, et augmentation progressive des fissures, à une vitesse toujours croissante. Pour l'expansion importante, les éprouvettes déforment parfois leur axe longitudinal en l'incurvant et les éprouvettes se désagrègent totalement mais restent toujours intègres et assez dures (figure 2.22a, page 113).

II.4.2. Variations pondérales des éprouvettes

Sur les éprouvettes ayant servi aux essais de variations dimensionnelles, nous avons mesuré les variations pondérales. Après avoir légèrement essuyé chaque éprouvette avec un chiffon doux, nous les avons pesées à l'aide d'une balance électronique de précision 0.01g. Les résultats pour les mélanges conservés dans l'eau distillée renouvelée (ER) sont portés sur la figure 2.09. Signalons que les variations pondérales pour la conservation dans ED, CH, NH sont comparables à celles dans ER. Les variations pondérales en fonction de la teneur en gypse sont indiquées dans la figure 2.10 et la relation entre l'expansion et les variations relatives de masse est présentée dans la figure 2.11.

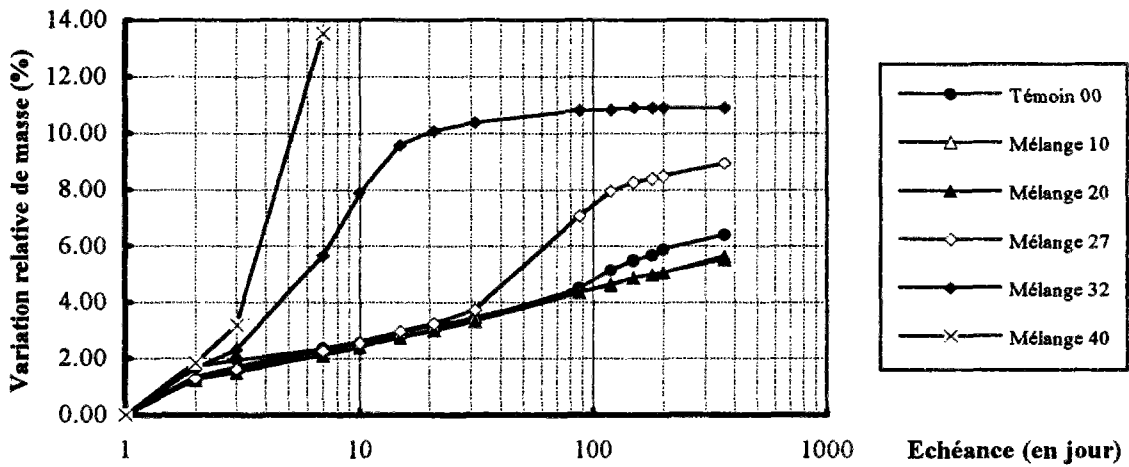


Figure 2.09 : Variations relatives de masse en fonction du temps (conservation dans ER)

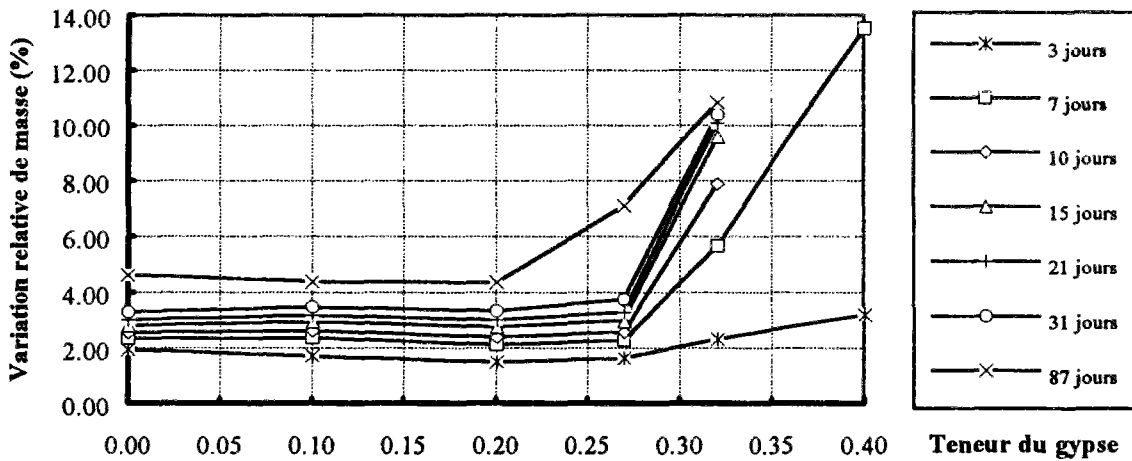
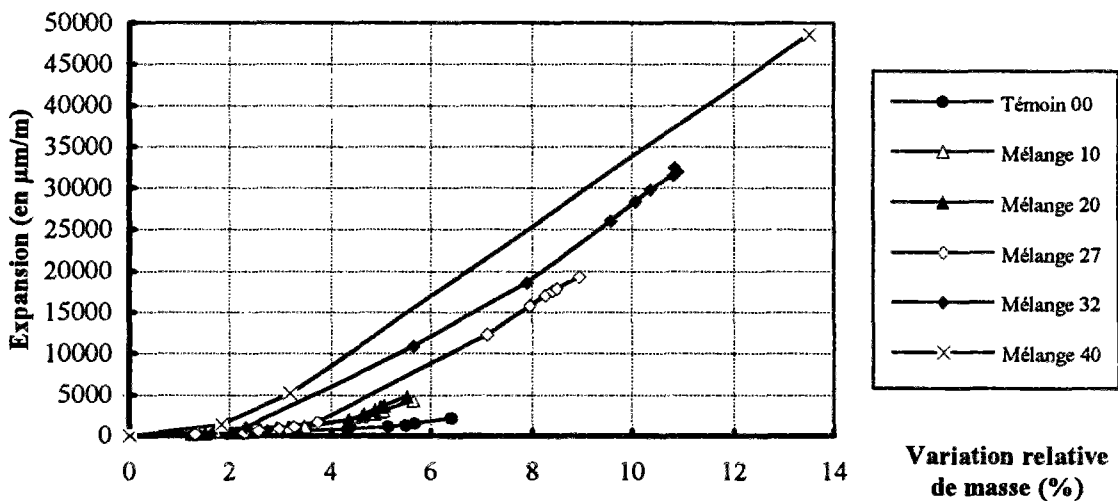


Figure 2.10 : Variations relatives de masse en fonction de la teneur en gypse (conservation dans ER)

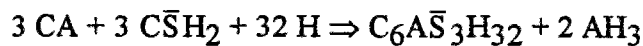
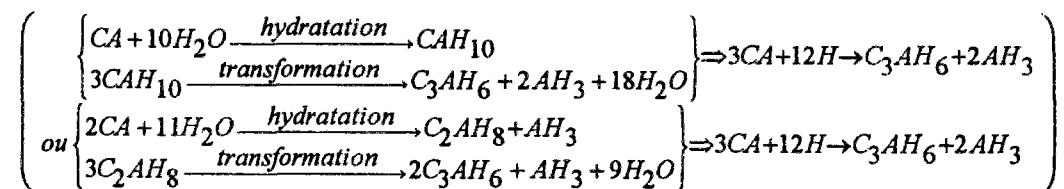
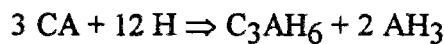


Figur 2.11 : Relation entre l'expansion et les variations relatives de masse (conservation dans ER)

Sur la figure 2.09, nous constatons que les variations pondérales des éprouvettes augmentent au cours du temps, celles des mélanges dont la teneur en gypse est inférieure à 0.27 augmentent lentement et sont très voisines, alors que celles des mélanges dont la teneur en gypse est supérieure à 0.27 augmentent rapidement. Sur la figure 2.10, nous trouvons également un seuil de teneur en gypse qui correspond exactement à celui déterminé par la mesure de l'expansion. Sur la figure 2.11, il est encore plus intéressant d'observer une relation linéaire entre l'expansion et la variation de masse, un délai avant la mise en linéarité étant plus ou moins long selon la teneur en gypse.

En effet, l'hydratation secondaire des mélanges se distingue théoriquement en deux cas : les anhydres résiduels du ciment s'hydratent en donnant seulement les aluminates hydratés pour les mélanges dont la teneur en gypse est inférieure au seuil théorique, les anhydres résiduels du ciment s'hydratent en donnant d'abord l'ettringite secondaire avec le gypse en excès, puis éventuellement les aluminates hydratés après l'épuisement du gypse.

Selon les hydrates formés, ces réactions peuvent se décrire de la manière suivante :



On remarque que la quantité nécessaire d'eau extérieure dans la formation de l'ettringite secondaire est 2.67 fois plus importante que celle dans l'hydratation de CA en C₃AH₆ pour une même quantité de CA.

En admettant que l'expansion est engendrée par la formation de l'ettringite secondaire par apport d'eau extérieure, nous savons a priori que plus importante est l'ettringite secondaire formée, plus importante est l'expansion engendrée, et plus de l'eau extérieure a été prise par la formation. Autrement dit la prise d'eau extérieure pour la formation de l'ettringite secondaire devrait être proportionnelle à l'expansion engendrée par cette ettringite secondaire. C'est pourquoi nous avons pu constater la même évolution des variations pondérales, le même seuil critique de la teneur en gypse que l'expansion et un régime parfaitement linéaire avec presque la même pente dans la relation expansion-variations relatives de masse pour les mélanges dont la teneur est supérieure au seuil. Pour les mélanges dont la teneur en gypse est inférieure au seuil, c'est l'hydratation en aluminates de calcium hydratés qui provoque la prise d'eau

extérieure sans produire l'effet expansif, et cette prise d'eau reste toujours beaucoup plus faible que les mélanges de haute teneur en gypse.

Quant au délai avant la mise en linéarité plus ou moins long, il serait probablement dû à l'intervention dominante du phénomène de transport qui dépend de la porosité du matériau pendant les premiers temps de l'immersion. La pénétration de l'eau extérieure commence dès l'immersion par la force capillaire et l'effet de la pression extérieure éventuelle. Le transport de la matière se maintient et contrôle effectivement les variations pondérales des éprouvettes sans l'hydratation secondaire importante pendant un certains temps.

Nous constatons que la mise en régime est d'autant plus courte que la teneur en gypse est plus élevée, 2.0% pour la série G40, 2.2% pour la série G32 et 3.8% pour la série G27. Cette quantité d'eau pénétrant dans l'éprouvette dépendrait éventuellement de la porosité totale et la distribution des pores du matériau. D'ailleurs, l'influence de l'hydratation secondaire plus ou moins importante sur la porosité n'est pas exclue.

Finalement, les variations pondérales sont tout à fait comparables aux résultats de l'expansion que nous avons présentés dans la section précédente et confirment à nouveau l'hypothèse admise pour les essais.

II.4.3. Caractérisation des hydrates formés par DRX et MEB

La technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de déceler la présence de composés cristallisés et de suivre l'évolution de ces composés à partir de l'étude des raies caractéristiques correspondantes.

Le tableau 2.04 présente les résultats d'identification des composés principaux sur les éprouvettes conservées un mois pour les deux modes de conservation : les sacs plastiques (SP) et l'eau renouvelée (ER) ; les composés comme C₄AF et C₂S éventuellement présents dans les éprouvettes ne sont pas indiqués dans ce tableau. Il est à noter que la minéralogie et l'évolution minéralogique dans l'eau distillée (ED) dans la solution 10 mM Ca(OH)₂ et dans la solution 20 mM NaOH sont pratiquement les mêmes que dans ER.

L'évaluation semi-quantitative de ces composés pour la conservation dans SP et dans ER est portée dans la figure 2.12 (diagrammes détaillés dans l'annexe 2.01), leur quantité étant obtenue à partir du nombre de coups calculé automatiquement par l'appareil pour des raies correspondantes, soit $d=2.97\text{\AA}$ pour CA, $d=9.72\text{\AA}$ pour l'ettringite, $d=4.67\text{\AA}$ pour le gypse.

Pour les éprouvettes conservées en sacs plastiques, on peut considérer que la minéralogie

n'évolue plus après l'hydratation primaire et la quantité relative des composés dépend de la teneur en gypse dans les mélanges. Sur la figure 2.12, nous constatons que l'ettringite (primaire) augmente en fonction de la teneur en gypse et elle devient pratiquement constante quand la teneur dépasse le seuil. Le gypse reste encore assez abondant dans les mélanges dont la teneur est supérieure au seuil, il devient très faible quand la teneur diminue au dessous du seuil ; sa présence au seuil est quand même notable, ce qui pourrait expliquer une expansion assez importante au seuil.

Tableau 2.04 : Résumé de l'analyse minéralogique du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O

Mode	Témoin 00	Mélange 10	Mélange 20	Mélange 27	Mélange 32	Mélange 40
SP	CA	CA	CA	CA	CA	CA
	C ₃ AH ₆	AFt	AFt	AFt	AFt	AFt
	/	G (trace)	G	G	G	G
ER	CA	CA	CA	CA	CA	/
	C ₃ AH ₆	AFt	AFt	AFt	AFt	AFt
	CAH ₁₀	/	/	G (trace)	G (trace)	G (trace)

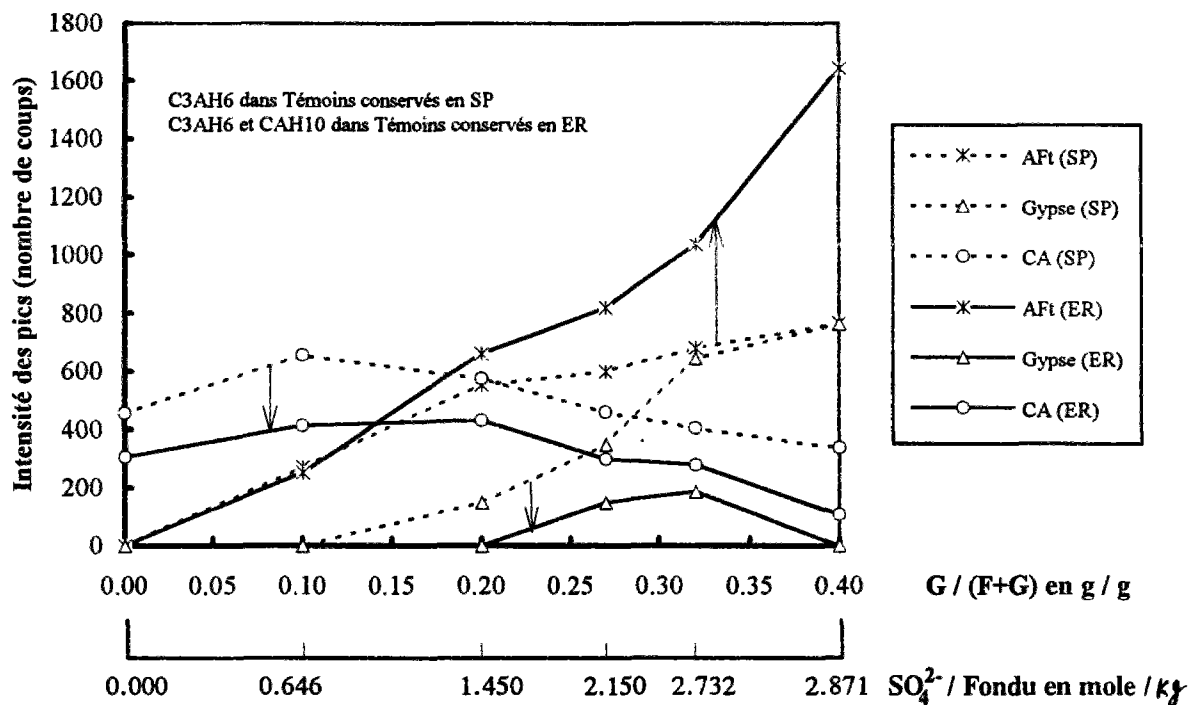


Figure 2.12 : Evaluation semi-quantitative par DRX des composés en fonction de la teneur en gypse (DRX : 40 kV/25mA, CuK α , 3s/0.01°)

Lorsque les éprouvettes sont conservées dans l'eau, on peut observer nettement une évolution quantitative des composés par rapport à celles conservées en sacs plastiques. Le gypse disparaît quasiment, sauf des faibles traces pour 0.27 et 0.32. Le CA diminue considérablement par l'hydratation soit en aluminat hydraté, soit en ettringite secondaire. En ce qui concerne l'ettringite qui nous intéresse spécialement, elle reste pratiquement au même niveau que dans SP pour les mélanges dont la teneur en gypse est inférieure au seuil alors qu'elle augmente considérablement et proportionnellement pour les mélanges dont la teneur en gypse est supérieure au seuil. La différence de la quantité totale de l'ettringite entre la conservation dans l'eau et la conservation dans SP devrait correspondre à l'ettringite secondaire formée au cours de l'immersion. Au niveau du seuil critique, la formation de l'ettringite secondaire par l'hydratation de CA avec le gypse résiduel ne peut pas être négligée, elle aboutit effectivement à une expansion assez importante comme nous l'avons constaté dans les sections précédentes.

La technique du MEB nous permet d'observer la forme d'ettringite dans les mélanges que nous étudions (figure 2.23a et 2.23b, page 114). Elle se présente sous forme massive et seule l'analyse élémentaire permet de la distinguer.

La composition des gels blancs présents dans les quatre types de solution (ED, ER, 10mM Ca(OH)₂ et 20mM NaOH est identifiée par DRX. Ils sont constitués exclusivement d'ettringite. En microscope optique, nous avons pu observer des cristaux d'ettringite parfaitement formés en aiguilles (figure 2.22c et 2.22e, page 114).

La caractérisation des hydrates formés confirme en définitive l'hypothèse précédente : l'expansion est liée à la formation de l'ettringite secondaire sous apport d'eau extérieure, plus l'excès le gypse est élevé dans le mélange après l'hydratation primaire, plus importante est l'expansion en immersion.

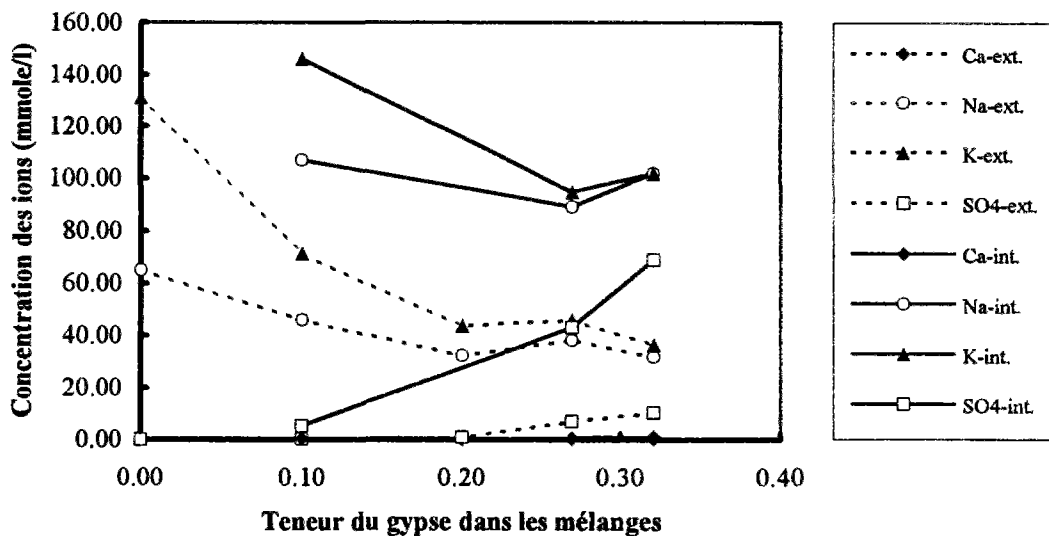
II.4.4. Etude de la solution interstitielle et la solution de conservation

Nous avons extrait la solution interstitielle à partir des éprouvettes conservées 3 mois environ dans un faible volume d'eau après 3 mois de cure en sacs plastiques. Nous avons choisi ce mode de conservation pour vérifier en particulier si la conservation des éprouvettes dans un faible volume d'eau pourrait représenter ou approcher la solution interstitielle.

La figure 2.13 représente les résultats d'analyse de la solution interstitielle et de la solution de conservation, certains mélanges n'ayant malheureusement pas pu être analysés à cause des difficultés extrêmes des essais. Les valeurs du pH ne sont pas indiquées sur la figure. En général, plus importante est la teneur en gypse, moins élevée est la valeur du pH, mais ces

variations sont faibles, le pH des solutions interstitielles est systématiquement légèrement plus élevé que celui des solutions de conservation correspondantes.

Nous trouvons que la différence entre la solution interstitielle et la solution de conservation ne peut pas être négligée, les concentrations de tous les ions dans cette dernière étant quasiment la moitié de la première. Nous pouvons imaginer que les concentrations initiales dans la solution interstitielle devraient être beaucoup plus élevées que celles après l'immersion, en prenant en compte les départs importants des ions dans la solution de conservation probablement dix fois supérieure à la solution interstitielle. Pourtant, ce mode de conservation permet quand même à la solution de conservation de s'approcher considérablement de la solution interstitielle par rapport à la conservation dans l'eau ou même la solution 10mM Ca(OH)₂ en très grande quantité.



ext : solution de conservation, int : solution interstitielle

Figure 2.13 : Comportement des ions dans la solution interstitielle et la solution de conservation (faible volume)

Nous remarquons que les concentrations des alcalins K⁺ et Na⁺ sont relativement élevées, tant dans la solution interstitielle que dans la solution de conservation. On peut supposer qu'elles devraient devenir beaucoup plus faibles si les éprouvettes étaient conservées dans de l'eau en grande quantité. Ce point de vue soutient l'explication concernant l'expansion moins importante des éprouvettes de haute teneur en gypse conservées dans un faible volume d'eau que les mêmes éprouvettes conservées dans l'eau en grande quantité. L'explication s'est basée sur l'hypothèse que l'effet colloïdal se produirait sur l'ettringite secondaire sous forme de microcristaux qui engendraient une très grande surface spécifique chargée négativement.

II.4.5. Contraintes d'expansion

Les contraintes engendrées par l'expansion à déformation empêchée sont mesurées sur les mélanges G27 et G40, les éprouvettes ayant été confectionnées et conservées pendant un jour dans les cellules de mesure. La figure 2.14 nous montre l'évolution des contraintes.

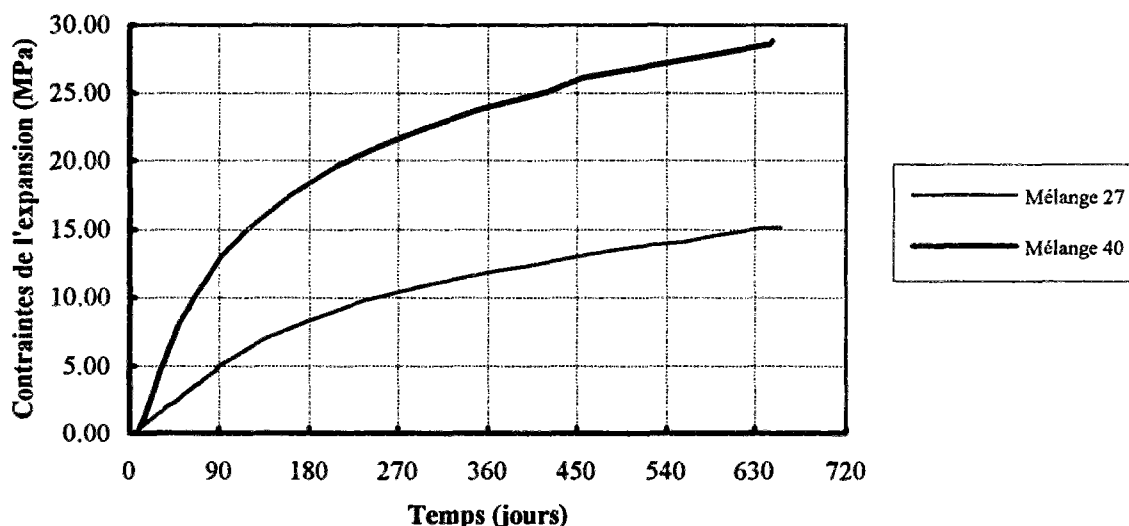


Figure 2.14 : Evolution des contraintes au cours du temps des mélanges G27 et G40

Nous constatons que les contraintes engendrées dans le mélange G40 augmentent rapidement pendant un premier temps. Elles atteignent un niveau très élevé (~ 30MPa) et dépassent certainement très tôt la limite des contraintes en traction, entre 6 MPa et 10 MPa environ (1/10 ~ 1/8 de la limite des contraintes en compression en général). Dans le mélange G27, les contraintes sont beaucoup plus faible (15 MPa) et la cinétique est beaucoup plus lente, par exemple il faut environ 9 mois pour atteindre le niveau 10 MPa, le temps nécessaire étant de 2 mois environ pour le mélange 40. Il faut signaler que la cinétique de l'évolution des contraintes n'est pas comparable à celle de l'expansion car l'alimentation de l'eau extérieure est influencée énormément par le dispositif. Il est également à noter que la technique utilisée ne permet pas d'empêcher complètement la déformation de l'éprouvette, surtout quand les contraintes atteignent un haut niveau, la déformation dépasse même 10% de l'expansion maximale. Les contraintes réelles sont donc plus élevées que les valeurs mesurées.

II.5. Conclusions

Des mélanges ciment fondu + gypse à différente teneur en gypse représentant le système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O ont été étudiés. Les éprouvettes sont conservées dans différents

milieux (sacs plastiques, eau distillée, eau distillée renouvelée, 10mM Ca(OH)₂, 20mM NaOH), nous avons constaté que :

Au cours de l'hydratation du mélange ciment fondu-gypse avec l'eau de gâchage, l'ettringite primaire formée ne provoque pas d'expansion, elle n'influence pas non plus l'amplitude de l'expansion lors de l'immersion. C'est la formation d'ettringite secondaire par apport d'eau extérieure qui conduit à l'expansion importante par effet stérique.

En effet, lorsque la proportion massique de gypse dans le mélange dépasse le seuil qui dépend du rapport massique {eau de gâchage / solide}, la quantité d'eau de gâchage est insuffisante pour consommer complètement le gypse, l'expansion se produit donc énormément à cause de la formation d'ettringite secondaire par apport d'eau extérieure. Nos calculs théoriques ont abouti à un seuil critique de teneur en gypse égal à 0.27 pour un mélange ciment fondu + gypse avec le rapport {Eau de gâchage / solide} de 0.30.

L'expansion et l'évolution de masse des éprouvettes immergées contenant différentes teneurs en gypse ont été mesurées. L'analyse DRX des éprouvettes nous permet de suivre l'évolution de la minéralogie, surtout celle de l'ettringite. Tous ces résultats ont mis en évidence un seuil critique correspondant parfaitement à celui théoriquement calculé.

Les éprouvettes conservées dans l'eau, l'eau renouvelée, les solutions 10mM Ca(OH)₂ et 20mM NaOH accusent l'expansion au même niveau avec la même cinétique. Par contre, celles conservées dans un très faible volume d'eau, présentent une expansion moins élevée, mais liée toujours à l'ettringite secondaire. La différence serait due à la limitation de l'effet colloïdal d'ettringite qui devrait jouer un rôle important dans les quatre modes de conservation précédents.

III. ETUDE DU SYSTEME EXPANSIF CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O

Dans le chapitre bibliographique, nous avons remarqué que les alcalins dans le ciment ont une influence importante sur l'hydratation du ciment et sur le processus de dégradation du béton par sulfates.

Au cours du chapitre précédent, nous avons présenté le phénomène d'expansion dans le système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O. L'expansion est due en premier lieu à la formation d'ettringite secondaire. Les alcalins proviennent en très faible quantité du ciment original et l'influence des alcalins sur l'expansion paraît importante et probablement par effet colloïdal.

Le présent chapitre est donc consacré à l'étude plus précise du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O en comparaison du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O.

III.1. Conception et déroulement des essais

Le principe des essais rejoint toujours le bilan des volumes dans la réaction et la formation de l'ettringite secondaire par apport d'eau extérieure que nous avons présenté dans le chapitre précédent.

Pour des raisons de comparaison, nous avons repris le ciment alumineux fondu Lafarge dont les caractéristiques ont été également données dans le chapitre précédent. Le sulfate de sodium anhydre, un produit chimiquement pur MERCK, a été choisi pour constituer le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O.

Le rapport eau / solide reste inchangé, soit 0.30 pour toutes les séries afin d'obtenir la même porosité initiale.

Les proportions de sulfate de sodium anhydre ont été déterminées de manière à ce que les rapports {mole SO₄²⁻ / masse fondu} soient identiques à ceux des mélanges fondu + gypse étudiés précédemment. Le tableau 2.05 résume la composition des mélanges fondu + Na₂SO₄.

Le mode opératoire pour préparer les éprouvettes est identique à celui des mélanges ciment alumineux - gypse. Les éprouvettes sont conservées également dans les six différents milieux, soit en sacs plastiques (SP), dans l'eau distillée (ED), dans l'eau distillée renouvelée (ER), dans la solution 10mM Ca(OH)₂ (CH), dans la solution 20 NaOH.

Les moyens d'investigation sont également ceux utilisés pour les mélanges ciment alumineux - gypse.

Tableau 2.05 : Composition des mélanges ciment alumineux - Na₂SO₄

Mélanges ciment alumineux - gypse				Mélange ciment alumineux - Na ₂ SO ₄			
N° Réf. des séries	E/S = E/(G+F)	Prop. G/S en masse	Prop. SO ₄ ²⁻ / F en mole / kg	N° Réf. des séries	E/S = E/(N \bar{S} +F)	Prop. N \bar{S} /S en masse	Prop. SO ₄ ²⁻ / F en mole / kg
Témoin	0.30	0.00	0.000	Témoin	0.30	0.000	0.000
G10		0.10	0.646	N \bar{S} _{eq10}		0.084	0.646
G20		0.20	1.450	N \bar{S} _{eq20}		0.171	1.450
G27		0.27	2.150	N \bar{S} _{eq27}		0.234	2.150
G32		0.32	2.732	N \bar{S} _{eq32}		0.279	2.732
G40		0.40	3.871	N \bar{S} _{eq40}		0.355	3.871

Remarque : Porosité initiale constante pour toutes les séries.
 G : gypse, N \bar{S} : Na₂SO₄, F : fondu, E : eau de gâchage, S : solide (F+G ou F+N \bar{S})

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Expansion en fonction du temps et de la teneur en Na₂SO₄ dans différents milieux

Le tableau 2.06 regroupe le gonflement à l'échéance de 22 jours des éprouvettes conservées dans différents milieux. La figure 2.15 représente pour chaque teneur en Na₂SO₄ l'expansion des éprouvettes du système ciment alumineux - Na₂SO₄, en fonction du temps et du mode de conservation.

Tableau 2.06 : Expansion des mélange ciment alumineux - Na₂SO₄ à 22 jours

Mode	Témoin	N \bar{S} _{eq10}	N \bar{S} _{eq20}	N \bar{S} _{eq27}	N \bar{S} _{eq32}	N \bar{S} _{eq40}
SP	-990	-530	590	740	480	570
ED	430	650	1340	2340	détruite	détruite
ER	550	700	1280	non m.	détruite	détruite
CH	600	690	1220	2400	détruite	détruite
NH	570	610	970	2010	détruite	détruite

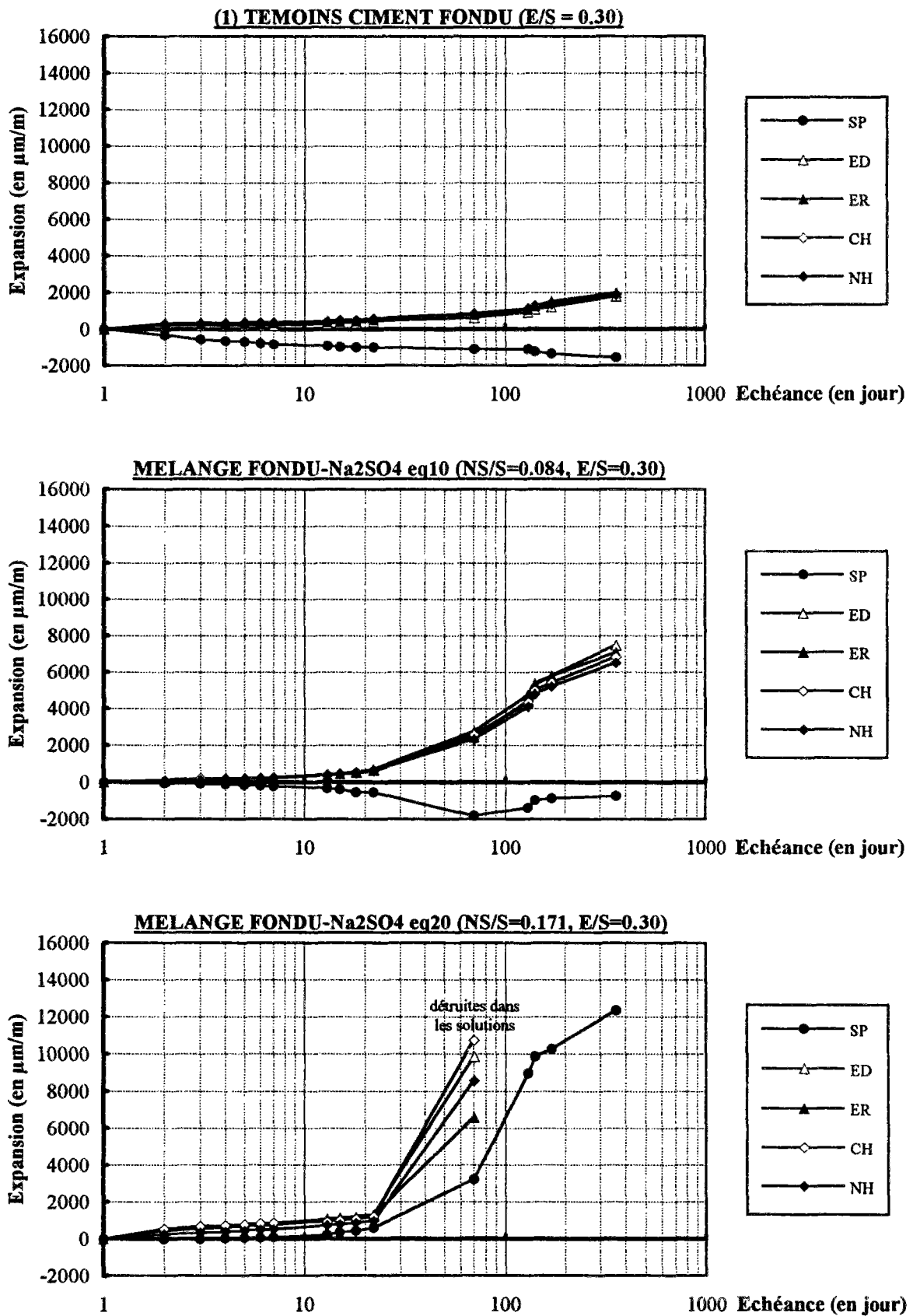


Figure 2.15(a) : Expansion des mélanges Fondu- Na_2SO_4 en fonction du temps et du mode de conservation

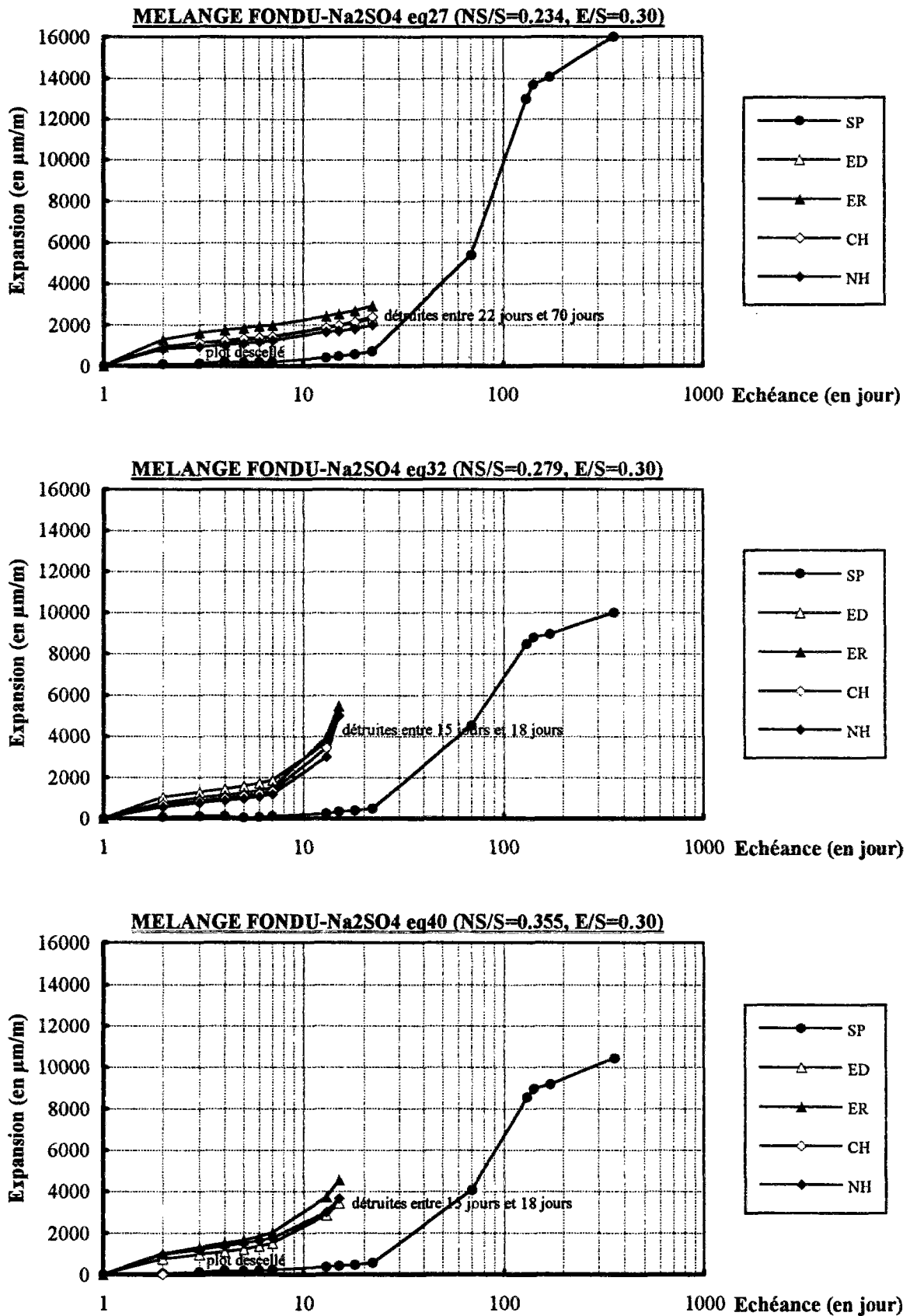


Figure 2.15(b) : Expansion des mélanges Fondu- Na_2SO_4 en fonction du temps et du mode de conservation

Nous remarquons que les comportements de l'expansion peuvent être classés également en deux catégories selon les différents modes de conservation comme dans les mélanges fondu - gypse, quelle que soit la teneur en sulfate de sodium. Ce sont la conservation en sacs plastiques, la conservation dans les solutions ED, ER, CH et NH.

Il faut remarquer également l'importance du comportement dans SP qui se distingue clairement du système ciment - gypse, on trouve curieusement une expansion relativement importante dans toutes les séries sauf témoin et N \bar{S} _{eq10} (N \bar{S} /S=0.084) où un retrait a lieu.

Une des particularité de ces résultats réside dans la différence complète de comportement des éprouvettes conservées dans les solutions ED, ER, CH et NH entre le système CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O et le système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O. On constate que l'amplitude de l'expansion du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O reste plus faible que le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O à la même échéance.

Les éprouvettes sont par contre sévèrement dégradées ; elles sont détruites plus rapidement, à l'échéance entre 15 et 18 jours pour la série N \bar{S} _{eq32} (N \bar{S} /S=0.279) et la série N \bar{S} _{eq40} (N \bar{S} /S=0.355), à l'échéance entre 22 jours et 70 jours pour la série N \bar{S} _{eq27} (N \bar{S} /S=0.234) et même pour la série N \bar{S} _{eq20} (N \bar{S} /S=0.171).

En ce qui concerne la décomposition des éprouvettes, les caractères du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O sont tout à fait différents du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O. Les éprouvettes conservées dans les solutions n'incurvent pas leur axe par l'expansion, mais elles sont généralement détruites en plusieurs écailles autour de l'axe (figure 2.22b, page 113). Plus la teneur en alcalin est élevée, plus l'écaillage des éprouvettes est important. Pourtant les éprouvettes de la série N \bar{S} _{eq10} (N \bar{S} /S=0.084) sont toujours intègres jusqu'à la rédaction du présent rapport (plus de deux ans) et elles ont accusé une expansion plus modérée (8000 μ m/m environ).

Nous avons tracé également les courbes de l'expansion en fonction de la teneur à différentes échéances pour la conservation dans ER (figure 2.16). On constate immédiatement que le comportement de ces mélanges (système CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O) est radicalement différent de celui observé précédemment (figure 2.06 du système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O), aucun seuil n'étant a priori observable entre N \bar{S} _{eq20} et N \bar{S} _{eq27}. Nous pensons donc que le mécanisme de dégradation du système CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O est différent du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O.

Nous avons observé aussi la présence de gels blancs dans toutes les séries conservées dans les solutions et même à la surface des éprouvettes (figure 2.22d, page 113). L'analyse de ces gels sont présentée dans la section suivante.

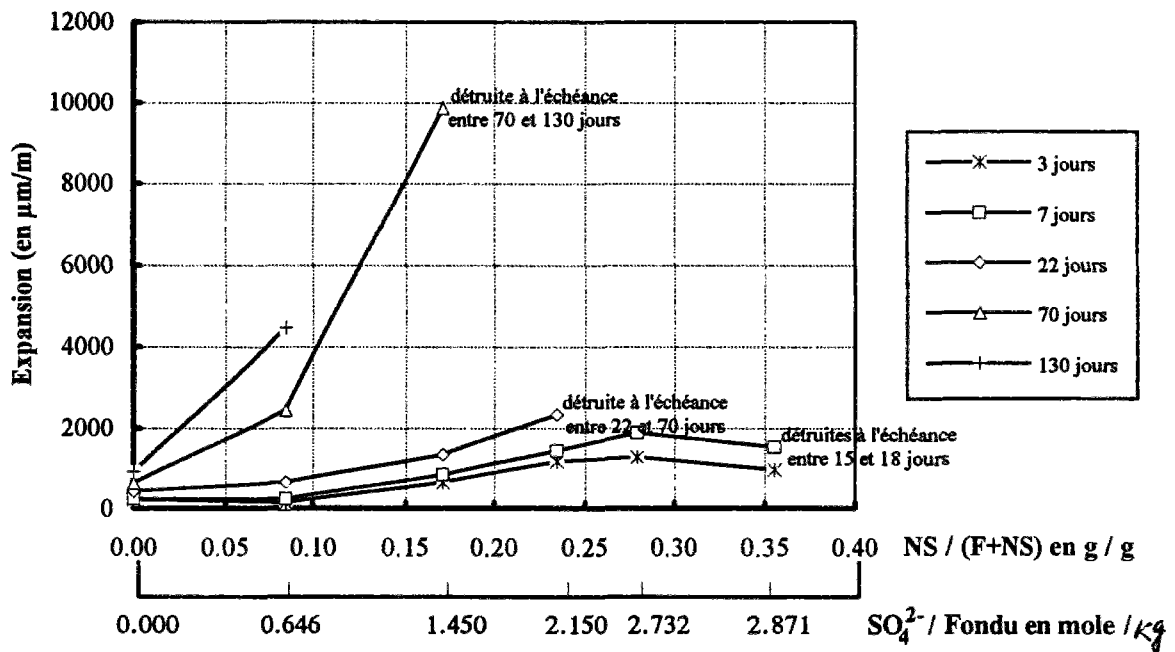


Figure 2.16 : Expansion des éprouvettes fondu + Na₂SO₄ conservées dans l'eau (ER) en fonction de la teneur en Na₂SO₄

III.2.2 Variations pondérales des éprouvettes

Les variations pondérales des éprouvettes conservées dans l'eau sont présentées dans la figure 2.17. Il est à noter qu'il est impossible d'effectuer la pesée pour les éprouvettes dont la teneur en Na₂SO₄ est élevée à cause de la décomposition rapide dès la première échéance, c'est le cas des séries N \bar{S} _{eq27}, N \bar{S} _{eq32} et N \bar{S} _{eq40}. La série N \bar{S} _{eq10} est la seule présentant l'intégrité suffisante pour permettre de suivre précisément la variation pondérale à toutes les échéances.

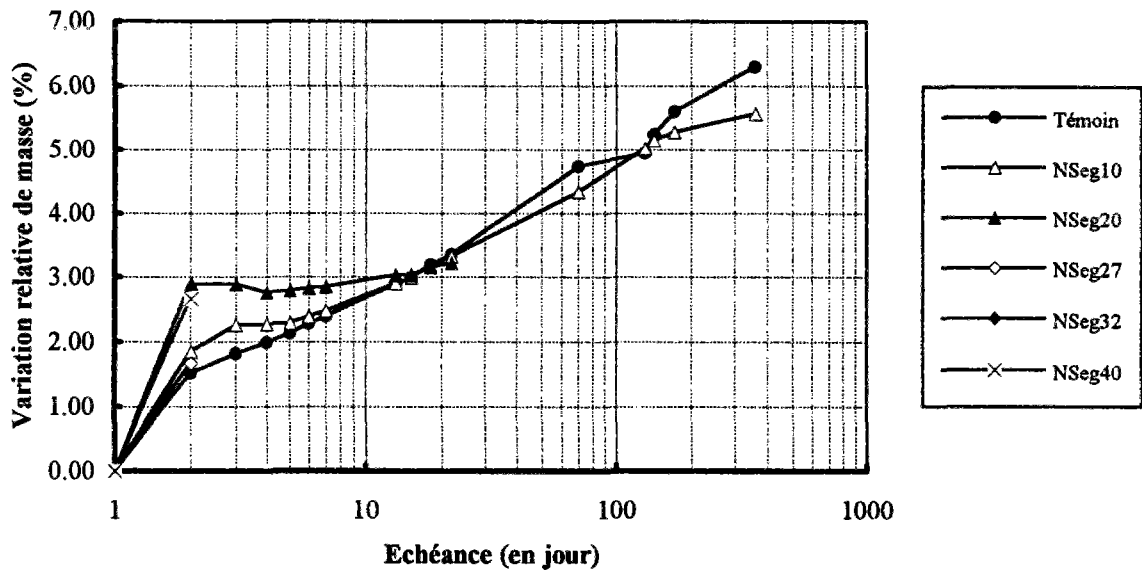


Figure 2.17 : Variations relatives de masse en fonction du temps (conservation dans l'eau)

Nous notons que les variations pondérales présentent exactement le même comportement que l'expansion. Après la prise d'eau immédiate pendant les deux premiers jours due probablement au comblement de la porosité initiale, les éprouvettes des séries N \bar{S} _{eq20}, N \bar{S} _{eq27}, N \bar{S} _{eq32} et N \bar{S} _{eq40} dont la teneur massique en sulfate de sodium N \bar{S} /(F+N \bar{S}) correspond respectivement à 17.1%, 23.4%, 27.9% et 35.5% ont tendance à perdre de la masse en raison de la décomposition dès la première échéance, visible parfois même à l'oeil nu, la pesée est donc irréaliste. La prise d'eau des éprouvettes de la série N \bar{S} _{eq10} reste très modérée, quasiment avec le même rythme que le témoin.

III.2.3. Caractérisation des hydrates formés par DRX

Dans l'étude du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O, le mécanisme d'expansion par la formation d'ettringite secondaire a été confirmé par l'analyse minéralogique semi-quantitative DRX. Le comportement complètement différent du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O nous amène à examiner par DRX la minéralogie de ce système et ses différences éventuelles par rapport du système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O.

Nous avons suivi l'évolution minéralogique des éprouvettes conservées en sacs plastiques et dans l'eau distillée jusqu'à l'échéance de 4 mois. Signalons que la minéralogie des éprouvettes conservées dans ER, CH et NH est exactement la même que dans ED. L'échéance et la teneur en sulfate de sodium modifient éventuellement la quantité relative des composés mais n'influencent pas la minéralogie, puisque l'intensité des raies évolue au cours du temps et en fonction de la teneur en sulfate mais la position des raies reste toujours inchangée. Les diagrammes de la dernière échéance sont regroupés dans l'annexe 2.02.

La première étape concerne l'interprétation de toutes les raies de diffraction présentes sur les diagrammes. En connaissant les anhydres initiaux dans les mélanges ciment Fondu - Na₂SO₄ : CA, Na₂SO₄ et C₄AF en majorité, C₁₂A₇ et C₂S en minorité, nous prenons d'abord en compte tous les hydrates potentiellement formés à partir de ces anhydres : trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite AFt), monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm), sulfate de calcium (gypse, anhydrite, etc.), aluminat de calcium hydraté (CAH₁₀, C₄AH₁₃, C₃AH₆, AH₃). La recherche est ensuite complétée par les hydrates carbonatés éventuels et les phases anhydres initiales. Signalons que toutes les raies caractéristiques de ces composés sont indiquées dans la fiche ASTM et le fichier informatisé JCPDS.

A titre d'exemple, nous prenons le diagramme de l'éprouvette N \bar{S} _{eq40} (N \bar{S} /S=0.355) conservée dans l'eau distillée pendant quatre mois (figure 2.18) pour présenter l'analyse, les pics étant automatiquement indexés par l'appareil informatisé.

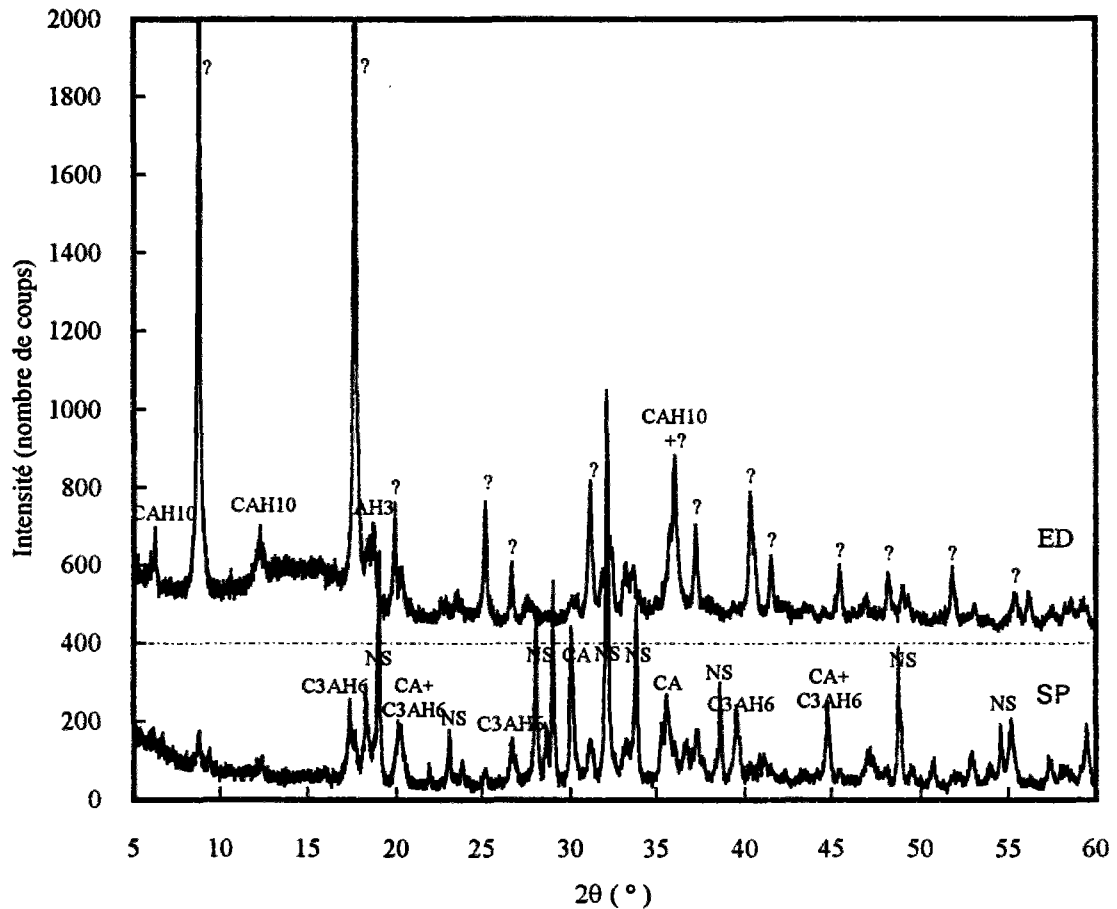


Figure 2.18 : Diagramme DRX des éprouvettes NS_{eq40} conservées en sacs plastiques et dans l'eau distillée pendant quatre mois (DRX : 40kV/25mA, $K\alpha$ (Cu), 3s/0.02°)

Tableau 2.07 : Résumé de l'analyse minéralogique du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O

Mode	Témoin 00	NS_{eq10}	NS_{eq20}	NS_{eq27}	NS_{eq30}	NS_{eq40}
SP	CA	CA	CA	CA	CA	CA
	AH ₃	AH ₃	AH ₃	AH ₃	AH ₃	AH ₃
	C ₃ AH ₆	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
	/	?	?	?	?	?
ED	CA	CA	CA	CA	CA	CA (trace)
	AH ₃	AH ₃	AH ₃	AH ₃	AH ₃	AH ₃
	CAH ₁₀	CAH ₁₀	CAH ₁₀ (trace)	CAH ₁₀	CAH ₁₀	CAH ₁₀
	C ₃ AH ₆	?	?	?	?	?

Remarque : 1) ? signifie la ou les phase(s) correspondant aux raies non attribuables dans la fiche ASTM
 2) la présence éventuelle de C₂S, C₄AF n'est pas apportée dans ce tableau

Le résultat d'analyse est résumé de la façon suivante :

- présence évidente de CAH₁₀, hydrate de CA, C₁₂A₇ ou C₄AF ;
- présence évidente de l'alumine Al(OH)₃ ;
- trace observable de CA ;
- absence totale de thénardite (Na₂SO₄) et mirabilite (Na₂SO₄.10H₂O) ;
- absence totale des hydrates traditionnels incorporant du sulfate pour la conservation en sacs plastiques, ni l'ettringite AFt, ni le monosulfoaluminate de calcium AFm, ni le gypse, mais la trace ou une très faible quantité de l'ettringite a été observée parfois pour la conservation dans l'eau renouvelée ;
- existence abondante des raies dont certaines sont extrêmement intenses, mais attribuables à aucune phase de référence que nous avons citée précédemment, les deux raies les plus intenses se situent à 10.00 et 5.00 Å (1Å = 1 nm) et les suivantes valent aussi la peine de noter ici : 4.46, 3.53, 3.34, 2.87, 2.77, 2.50, 2.49, 2.41, 2.24, 2.18, 1.99.

Il faut signaler la présence plus ou moins abondante des gels blancs dans toutes les solutions de conservation. L'analyse DRX montre qu'ils sont constitués exclusivement d'ettringite. En microscope optique, nous pouvons pu observer des cristaux d'ettringite parfaitement formés en aiguilles (figure 2.22f, page 113).

Ce résultat issu de la série N \bar{S} _{eq40} conservée dans l'eau s'adapte en fait à toutes les séries des mélanges conservés dans tous les types de solution, les séries conservées dans SP comportent également les points essentiels du résultat précédent. L'ensemble des résultats sont résumés dans le tableau 2.07.

La quantité relative de ces composés évolue au cours du temps, en fonction de la teneur en sulfate de sodium et en fonction du mode de conservation (sacs plastiques ou solutions). A titre d'exemple, nous prenons le pic $d = 10.00 \text{ \AA}$ appartenant à la phase non identifiée de la série N \bar{S} _{eq32} conservée en sacs plastiques et dans l'eau distillée.

Ce pic est observable juste après le démoulage (avant la conservation en sacs ou dans l'eau). Après 8 jours de cure dans sac plastique, le pic est plus évident mais reste toujours très faible et l'évaluation de l'intensité est encore difficile. A l'échéance d'un mois, il devient nettement plus important et son intensité peut être évaluée exactement à partir du nombre de coups calculé par l'appareil. A l'échéance de 4 mois, l'intensité est encore légèrement plus importante (figure 2.19).

Pour la conservation dans l'eau, l'évolution d'intensité de ce pic est beaucoup plus forte

par rapport à la conservation en sacs plastiques. A l'échéance de 8 jours, il est déjà très important. A l'échéance d'un mois, ce pic devient intense. Après un mois, l'intensité du pic continue à augmenter, et il devient extrêmement intense à l'échéance de 4 mois (figure 2.19).

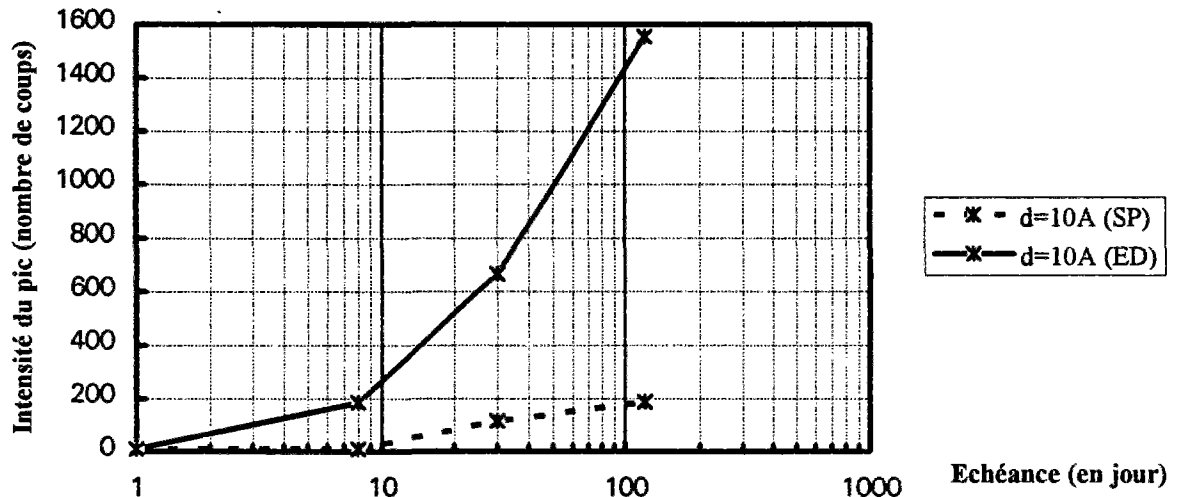


Figure 2.19 : Evolution de l'intensité du pic $d = 10\text{\AA}$ en fonction du temps pour la série N5 eq32 conservée en sacs plastiques et dans l'eau (DRX : 40kV/25mA, $K\alpha$ (Cu), 3s/0.01°)

Il est à noter que l'éprouvette reste encore intègre à l'échéance de 8 jours, les échantillons pour l'analyse sont pris dans la zone périphérique de l'éprouvette. Nous avons pris également des échantillons dans la zone centrale de l'éprouvette et l'analyse DRX montre que l'intensité n'évolue pratiquement pas et ressemble à celle de l'éprouvette en sacs plastiques. Pour l'échéance d'un mois, la différence d'intensité entre la zone périphérique et la zone centrale devient faible, sachant que l'éprouvette est sévèrement dégradée (écaillage). A l'échéance de 4 mois, il n'existe pratiquement plus de différence dans les différentes zones, l'écaillage progresse vers le noyau de l'éprouvette en la détruisant (voire la photo, figure 2.22b, page 113).

La figure 2.20 nous indique l'intensité des composés principaux, mesurée à partir de la hauteur du pic caractéristique, en fonction de la teneur en sulfate de sodium dans les mélanges, les éprouvettes étant conservées quatre mois en sacs plastiques (SP) ou dans l'eau distillée (ED). L'évaluation s'effectue à partir des pics à $d = 2.97 \text{\AA}$ pour CA, à $d = 4.67 \text{\AA}$ pour Na_2SO_4 , à $d = 10.00 \text{\AA}$ pour la phase non identifiée.

Le premier fait marquant de l'analyse DRX est l'existence systématique de raies attribuables à aucune phase traditionnelle, cela signifie la présence d'une nouvelle phase. Dans le système que nous étudions, cette phase peut se former non seulement lors de l'hydratation avec l'eau de gâchage, mais aussi avec l'eau extérieure ; cette formation secondaire est d'autant plus importante que la teneur en sulfate de sodium est élevée. Elle semble être la responsable de l'expansion et de la destruction des éprouvettes car aucun d'autre hydrate présent dans le système hydraté (AH_3 , CAH_{10} , C_3AH_6) ne produit d'effet expansif.

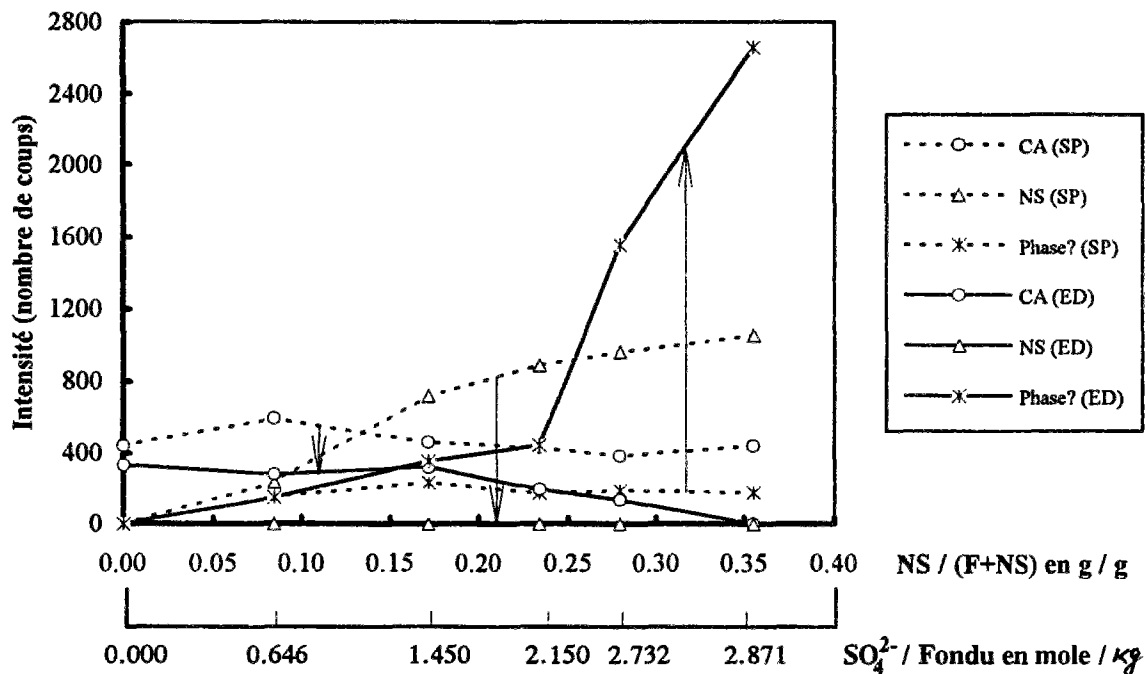


Figure 2.20 : Evaluation semi-quantitative par DRX des composés en fonction de la teneur en Na₂SO₄
 (DRX : 40kV/25mA, K α (Cu), 3s/0.01°)

Le deuxième fait marquant concerne l'évolution de sulfate de sodium anhydre. On observe l'existence de Na₂SO₄ dans toutes les séries conservées en sacs plastiques. Par contre, il disparaît complètement dans toutes les séries conservées dans l'eau.

Les deux principaux problèmes posés maintenant sont l'identification de la nouvelle phase et l'existence d'un lien entre ce minéral et l'évolution du sulfate de sodium.

III.3. Mise en évidence de la phase U

III.3.1. Historique

Les questions posées nous ont conduit à examiner la littérature en donnant spécifiquement notre attention sur les hydrates qui peuvent combiner le sulfate et être influencés par les alcalins. C'est finalement dans l'article de Dosch et zur Strassen (1967) que nous avons trouvé une phase de type AFm incorporant des sulfates et du sodium.

Le travail des auteurs fait suite à l'étude sur le système CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O de Kalousek destinée à déterminer l'influence des alcalins sur l'équilibre des phases hydratés du ciment. Dans un domaine de concentrations plus vaste que la même étude menée par Jones, Kalousek a constaté qu'aucune ettringite n'est plus formée dans des solutions de soude de

concentrations en OH⁻ supérieures à 0.25 N, et qu'au lieu de ce composé, se formaient des membres de la série des cristaux mixtes C₄A \bar{S} ; de plus, des phases propres au système alcalin n'ont pas été observées.

Lors des recherches de Dosch et zur Strassen sur le même système mais s'étendant sur un domaine de concentrations encore plus élevées en aluminat et sulfate de sodium en solution, ils se sont heurtés par contre, lors de l'analyse en DRX des précipités produits dans certains domaines de concentrations très alcalins, à des spectres de raies de diffraction qu'on ne pouvait attribuer à aucune des phases certaines ou douteuses du système exempt d'alcalins, ni même à des liaisons connues avec des carbonates ou des alcalins. La substance correspondant à ces raies de diffraction DRX, baptisée "phase U" par les auteurs, a été déterminée avec diverses méthodes indirectes dans l'article publié en 1967.

S'inspirant des travaux de Dosch et zur Strassen, Seligmann et Greening (1968) ont confirmé la formation de la phase U et démontré par l'expérimentation analogue que la phase U se formant dans un milieu très alcalin en présence de chaux abondante et de Al₂O₃ à faible concentration peut avoir une composition différente. De plus, les auteurs indiquent que l'hydratation d'une fraction de ciment hydraté par huit fractions de la solution soude de concentration 8% donne également naissance de la phase U.

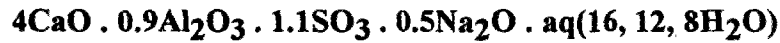
Ultérieurement, la phase U est signalée dans les ouvrages de synthèse de Lea (1970) et de Taylor (1990). Ces auteurs font référence aux travaux de Dosch et zur Strassen. Après un long silence, cette phase a été retrouvée récemment par Way et Shayan (1989), qui ont étudié l'effet de l'hydroxyde de sodium sur la composition de la phase aqueuse et la nature des phases solides pendant l'hydratation du ciment portland.

Nous nous apercevons que la phase U a été peu étudiée. Dans les sections suivantes, nous rapportons d'une part les résultats sur les propriétés de cette phase obtenues par les auteurs précédents, essentiellement ceux de Dosch et zur Strassen, et nous présentons d'autre part nos essais et analyses.

III.3.2. Composition chimique et structure cristalline de la phase U

En utilisant une méthode indirecte basée sur la méthode résiduelle de Schreinemakers, Dosch et zur Strassen ont découvert que la composition de la phase U est proche de celle du monosulfoaluminat de calcium hydraté (4CaO . Al₂O₃ . SO₃ . 12H₂O), mais elle s'en différencie par l'incorporation de l'alcalin Na inclus dans le réseau. Ils ont ensuite déterminé par l'analyse de la structure cristalline la composition chimique plausible de la phase U décrite par la formule suivante, dans laquelle les auteurs n'excluent pas que la teneur en Na₂O puisse

varier dans certains domaines avec la variation de la concentration en alcalins dans la solution en équilibre.



Selon les auteurs, la phase U, comme le monosulfoaluminate, appartient au groupe des structures stratifiées hexagonales de type AFm. Les couches principales ont pour composition $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ et le SO_4^{2-} et le Na^+ sont inclus dans la couche intermédiaire ; ce dernier a pu être substitué par les autres alcalins (Li, K, Rb, Cs). Cependant, il n'est pas exclu qu'une partie des alcalins ne soit pas en position intermédiaire, mais soit liée par adsorption.

Pour la structure stratifiée hexagonale du groupe AFm, le réseau cristallin est constitué des mailles élémentaires avec $a = b = 5.75 \text{ \AA}$. Le vecteur de translation c , épaisseur de couche élémentaire, dépend des espèces incluses dans la couche intermédiaire, $c = 7.94 \text{ \AA}$ pour C_4AH_{13} , $c = 8.93 \text{ \AA}$ pour $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$. Pour la phase U à 16 H_2O , l'étude de Dosch et zur Strassen et nos résultats précédents sur les mélanges fondu - Na_2SO_4 montrent que le vecteur de base c est 10.00 \AA . A partir des indices de Miller correspondants aux différentes diffractions, la fiche des distances interréticulaires et les angles de diffraction peuvent être reconstitués (tableau 2.08) avec la raie $\text{K}\alpha$ du Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en appliquant les relations suivantes pour le réseau cristallin hexagonal (Le Bescop, 1991) :

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}}}, \quad n\lambda = 2d \sin \theta$$

Il est à noter que la phase U peut exister en trois états d'hydratation différentes ($\text{aq} = 16, 12$ et 8), et ces hydrates peuvent se transformer facilement l'un en l'autre selon l'étude de Dosch et zur Strassen (1967). Les diagrammes DRX ont montré que l'axe a reste inchangé (raie $hk0$) alors que l'axe c diminue de 10.0 à 9.30 et 8.10 \AA (raie 001), ces raies sont effectivement bien observées dans nos essais ultérieurs sur la phase U qui est séchée respectivement à $20, 50$ et 105°C . On trouve parfois aussi des raies intermédiaires entre 10.0 et 9.30 selon les conditions.

La technique du microscope électronique à balayage nous permet d'observer la microstructure et la morphologie de la phase U. Elle se présente sous forme de plaquette hexagonale (figure 2.23c, page 114), qui ressemble parfaitement au monosulfoaluminate de calcium hydraté (cf. IV.3.1 de la première partie). L'analyse élémentaire par sonde à dispersion d'énergie donne un spectre analogue au monosulfoaluminate de calcium hydraté, la différence étant la présence du pic de sodium pour la phase U (figure 2.23d, page 114). Ceci confirme la prévision de Dosch et zur Strassen concernant la structure cristalline de la phase U.

Tableau 2.08 : Paramètres cristallographiques de la phase U à 16 H₂O

Indices de Miller (h,k,l)	Vecteurs de base (Å)	U à 16 H ₂ O (c = 10.00 Å)		
		d (Å)	2θ (°)	Intensité (%)
(0,0,1)		10.00	8.84	100
(0,0,2)		5.00	17.72	90
(1,0,1)		4.46	19.90	20
(1,0,2)		3.53	25.22	30
(0,0,3)		3.33	26.72	10
(1,1,0)		2.88	31.08	30
(1,0,3)		2.77	32.29	15
(1,1,1)		2.76	32.38	15
(0,0,4)		2.50	35.89	40
(1,1,2)		2.49	36.01	40
(2,0,0)		2.49	36.04	40
(2,0,1)		2.42	37.18	20
(2,0,2)		2.23	40.44	30
(1,0,4)	a = 5.75	2.23	40.34	30
(1,1,3)	c = 10.00	2.18	41.44	20
(0,0,5)		2.00	45.31	20
(2,0,3)		1.99	45.43	20
(1,1,4)		1.89	48.20	10
(1,2,0)		1.88	48.32	10
(1,0,5)		1.86	49.05	10
(2,1,1)		1.85	49.22	10
(2,0,4)		1.76	51.78	15
(1,2,2)		1.76	51.86	15
(3,0,0)		1.66	55.30	10
(3,0,1)		1.64	56.12	10
(3,0,2)		1.58	58.55	10
(1,2,4)		1.50	61.63	10
(2,1,4)		1.50	61.63	10

Nous avons mesuré également la densité de la phase U par multipycnométrie. La valeur se trouve à 1.95 g/cm³ à 20°C qui est très proche de celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté (Afm) (1.99 g/cm³, Lea, 1970).

En revenant sur l'analyse minéralogique DRX du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O et en comparant les diagrammes DRX avec la fiche de la phase U que nous venons d'établir, on remarque immédiatement que toutes les raies apparaissant sur les diagrammes et attribuables à aucune phase traditionnelle correspondent parfaitement à la phase U.

La figure 2.22e et 2.22f (page 114) montrent les plaquettes hexagonales de la phase U observée sous MEB dans l'éprouvette Nseq40 conservée en sacs plastiques et dans l'eau. Il est à noter que la phase U est le produit le plus fréquent dans l'éprouvette conservée dans l'eau alors qu'elle est beaucoup plus faible dans l'éprouvette conservée en sacs plastiques.

La nouvelle phase étant identifiée, il faut savoir maintenant quel est le lien entre l'expansion, la destruction des éprouvettes et cette nouvelle phase, nous nous proposons une étude plus approfondie sur les propriétés de cette nouvelle phase avant d'interpréter les résultats du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O.

III.3.3. Etude thermodynamique de la phase U

La figure 2.21 montre l'évolution minéralogique dans les essais d'orientation effectués par Dosch et zur Strassen (1967). Une quantité constante de l'ettringite (1.45 g) a été agitée dans 100 ml des solutions soude de différentes concentrations initiales pendant 28 jours. Les points portés sur la figure décrivent la composition des mélanges initiaux.

Les différentes zones ne représentent que la formation préférentielle des phases simples et elles ne peuvent être interprétées comme les zones de stabilité dans un diagramme d'équilibre car les solutions n'atteignaient pas l'état d'équilibre au bout de 28 jours et les points portés ne correspondent pas aux solutions à l'équilibre.

Le trisulfoaluminate, stable dans les solutions faiblement alcalines, se transforme en monosulfoaluminate lorsque les concentrations en aluminium augmentent. Avec l'augmentation de l'hydroxyde alcalin, le trisulfoaluminate est détruit dans le domaine pauvre en Al au-dessus d'une concentration de 2 à 2.5 g NaOH / l et à cet endroit commence le "coin" étroit du domaine de la chaux. A forte concentration en Al et NaOH, le monosulfoaluminate est remplacé par le C₄A hydraté de façon prépondérante. La formation de la phase U est effectivement reliée à cette zone. Il s'ensuit de ces essais que la phase U est stable seulement dans un milieu très alcalin et relativement concentré en Al.

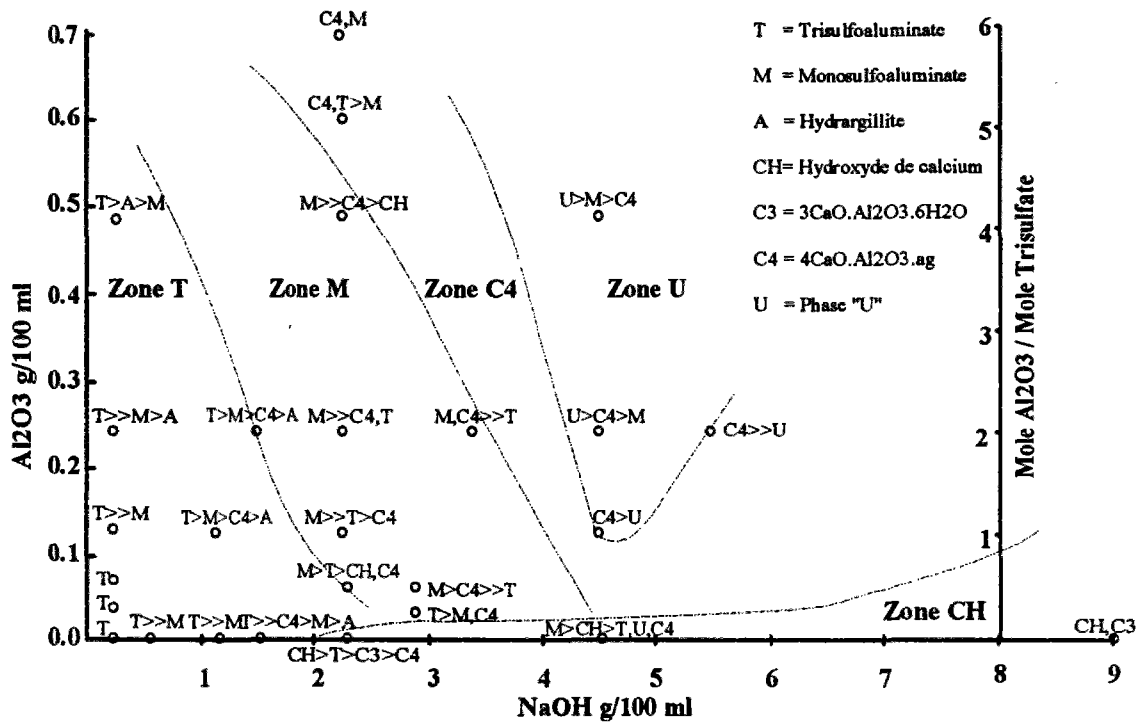


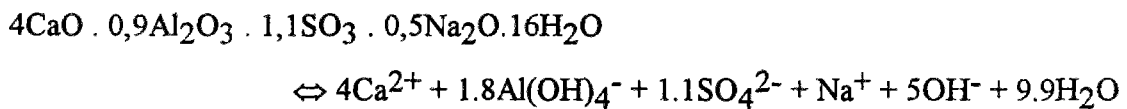
Figure 2.21 : Transformation de l'ettringite dans les solutions de l'hydroxyde de sodium (Dosch, 1967)

Pourtant, Seligmann et Greening ont démontré que la phase U peut se former dans un milieu très alcalin en présence de chaux abondante et de Al₂O₃ à faible concentration. Dans une expérimentation analogue à celle de Dosch et zur Strassen, ils ont trouvé que l'ettringite n'est plus détectable lors que le mélange de 5 g de l'ettringite avec 40 ml l'hydroxyde de sodium de 2.55 N était agité pendant quatre semaines. La solution finale devrait contenir 6.69% de Na₂O et 1.25% de SO₃ selon la composition chimique de la phase U établie par Dosch et zur Strassen, alors que les valeurs réelles sont 7.59% de Na₂O et 1.30% de SO₃. Par comparaison, ils en ont tiré la conclusion précédente.

On peut dire en tout cas que la stabilité de la phase U est fortement influencée par l'alcalinité. Dans nos essais sur les mélanges fondu - N₂SO₄, nous avons pu observer le phénomène de transformation de la phase U sous différentes conditions de traitement. Nous avons prélevé un morceau de l'éprouvette N \bar{S} _{eq40} conservée dans l'eau pendant quatre mois, dans laquelle la phase U s'est formée en grande quantité et où elle semble parfaitement stable. Le morceau est broyé finement en poudre fine, qui est ensuite versée dans une série de bocaux contenant l'eau distillée de volume vastement varié. La pâte (ou suspension) est agitée pendant une demi journée et analysée ensuite par DRX. Nous constatons que la phase U initialement stable dans l'éprouvette s'est transformée plus ou moins en monosulfoaluminate ou/et ettringite. La transformation est plus importante, voire complète, si la quantité d'eau est plus élevée. C'est effectivement la modification des concentrations, surtout de celle en alcalins, qui a perturbé la stabilité de la phase U.

Cependant, ces résultats demeurent qualitatifs. Afin d'avoir une bonne connaissance sur la stabilité de la phase U dans différents milieux, il faut déterminer le produit de solubilité de la phase U qui caractérise l'état d'équilibre solide-solution, quel que soit le milieu. Pour une réaction de dissolution ou de précipitation d'un sel, c'est le produit des activités des ions issus de la dissolution du sel, chacune des activités étant affectée d'un exposant lié à la stoechiométrie de la réaction.

A partir de la composition chimique déterminée par Dosch et zur Strassen, et en retenant la spéciation, la réaction de dissolution de la phase U peut être décrite par l'équation suivante :



et la constante correspondant au produit de solubilité de la phase U s'écrit :

$$pK_u = -\text{Log}\{(\text{Ca}^{2+})^4 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_4^-)^{1,8} \cdot (\text{SO}_4^{2-})^{1,1} \cdot (\text{Na}^+) \cdot (\text{OH}^-)^5\}$$

sachant que les activité (C_i) = $\gamma_i[C_i]$ où $[C_i]$ sont les molarités des ions i , γ_i sont les coefficients d'activité des ions i qui peuvent être calculés avec la formule de Debye et Hückel ou les formules simplifiées ou étendues. En pratique, on utilise souvent les molarités correspondantes pour calculer la constante apparente lié au produit de stabilité apparent :

$$pK_u' = -\text{Log}\{[\text{Ca}^{2+}]^4 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^{1,8} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^{1,1} \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]^5\}$$

La détermination de la constante pK_u nécessite donc la mesure des concentrations molaires, avec lesquelles la phase U est stable et en équilibre avec la solution, et le calcul des coefficients d'activité des ions.

Dans les essais de Dosch et zur Strassen, l'hydroxyde de calcium étant considéré insoluble dans la solution alcaline, les concentrations en Ca^{2+} et OH^- dans les solutions n'ont pas été déterminées, le calcul de la constante pK de la phase U est donc impraticable.

Cependant, nous remarquons que dans la plupart de leurs essais, certains hydrates coexistent de manière stable avec la phase U ; par exemple la formation de l'aluminate tétracalcique (C_4AH_x) est importante par rapport à la phase U dans les essais 022, 023, 024 et A13. Connaissant la constante correspondante au produit de solubilité de C_4AH_n ($K_{sp} = 5,0\text{E}-27$), nous pouvons calculer les concentrations en Ca^{2+} et OH^- à partir de la concentration en Al_2O_3 mesurée dans la solution et en associant l'équation d'électroneutralité suivante :

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] = \text{Al}(\text{OH})_4^- + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Quant au calcul des coefficients d'activité γ_i , on utilise la formule simplifiée de Debye et Hückel pour les solutions diluées :

$$\log \gamma_i = -0.507 Z_i^2 \sqrt{I}$$

ou l'extension de Davies pour les concentrations supérieures à 0.02 mole/kg :

$$\log \gamma_i = -0.507 Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right)$$

où $I = \frac{1}{2} \sum [C_i] Z_i^2$, I est la force ionique, $[C_i]$ représente la molarité et Z_i la charge de l'ion i.

Le tableau 2.09 résume les résultats de notre calcul à partir des essais 022, 023, 024 et A13 de Dosch et zur Strassen, les concentrations en Al₂O₃, SO₃ et Na₂O dans les solutions finales étant dosées par les auteurs.

Tableau 2.09 : Calcul de la constante lié au produit de solubilité de la phase U

Composition des mélanges initiaux	Essais	CaO (mmol)	Al ₂ O ₃ (mmol)	SO ₃ (mmol)	Na ₂ O (mmol)	H ₂ O (ml)
	022	112.6	56.3	56.3	100	100
	023	112.6	56.3	56.3	112.5	100
	024	112.6	56.3	56.3	125	100
	A13	30.0	45.0	90.0	278	310.5
Composition des solution filtrées	Essais	CaO * (mmol/l)	Al ₂ O ₃ (mmol/l)	SO ₃ (mmol/l)	Na ₂ O (mmol/l)	OH ⁻ * (mmol/l)
	022	1.00E-01	119.3	227.9	656.6	619.1
	023	7.49E-02	143.3	227.4	788.3	835.3
	024	8.33E-02	306.1	219.1	847.7	645.2
	A13	7.26E-02	121.7	250.3	880.2	1016.5
Coefficients d'activité des ions	Essais	Ca ²⁺	Al(OH) ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	OH ⁻
	022	0.050	0.473	0.050	0.473	0.473
	023	0.042	0.453	0.042	0.453	0.453
	024	0.040	0.446	0.040	0.446	0.446
	A13	0.037	0.440	0.037	0.440	0.440
Constante liée au produit de solubilité	Essais	pKu			Minéralogie	
	022	27.92			U>C ₄ ≥A≥Cc	
	023	28.07			U>C ₄ ≥N ⁵ ≥Cc	
	024	28.04			U>C ₄ ≥N ⁵ ≥Cc	
	A13	28.10			U>C ₄	
				Moyenne :		
				28.03		

* valeurs calculées par méthode itérative à partir de la constante correspondante au produit de solubilité de C₄AHn et la concentration en Al₂O₃ en associant l'équation d'électroneutralité.

La connaissance du produit de solubilité de la phase U nous permet de traiter toutes les questions de dissolution et de précipitation dans différentes solutions. Théoriquement, à l'aide du jeu d'équations constitué par les équations de formation des complexes et des produits de solubilité en associant l'équation d'électroneutralité de la solution, on peut calculer les concentrations individuelles de chaque espèce et les concentrations totales, et ainsi établir le diagramme d'équilibre des hydrates, y compris la phase U.

Dans ce cadre, Damidot et Glasser (1993) ont effectué un travail intéressant pour établir le diagramme d'équilibre du système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O. Ils ont établi également le diagramme d'équilibre de ce système en présence de Na₂O, mais en considérant simplement que la présence des alcalins n'entraîne que l'influence sur l'électroneutralité et sur les coefficients d'activité des autres ions. Selon notre étude précédente, la phase U peut se former en présence des alcalins à concentration élevée dans ce système. Il faut donc prendre en compte la formation de la phase U dans le système CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O. Il est évident que le système devient beaucoup plus complexe (quatre variantes au lieu de trois).

III.3.4. Méthode de synthèse de la phase U

L'étude approfondie de la phase U nécessite une méthode de production pratique qui permet de synthétiser la phase U en grande quantité, de manière simple et rapide. Dosch et zur Strassen ont décrit à ce sujet les deux procédés suivants :

Variante 1 : dissoudre 1 mole d'aluminium métallique dans 1 litre de soude 1N en l'absence de CO₂. Faire réagir immédiatement la solution fraîche d'aluminate de sodium avec du gypse et de l'oxyde de calcium correspondant à des rapports CaO.Al₂O₃.CaSO₄.Na₂O. Filtrer après une durée d'agitation minimale d'un jour.

Variante 2 : Verser en une fois les ajouts d'Al, CaO et CaSO₄.2H₂O dans la soude. La réaction se produit plus lentement en suivant la dissolution de l'aluminium.

En se basant sur la variante 1, nous avons développé plusieurs méthodes de synthèse. Ces méthodes de synthèse consistent à reproduire et vérifier la variante 1 de Dosch et zur Strassen, ou à modifier la composition des mélanges initiaux pour approcher à la composition chimique de la phase U, ou à remplacer les constituants initiaux par ceux du ciment.

Le tableau 2.10 regroupe les constituants choisis et la composition des mélanges. Les solutions sont agitées pendant deux semaines (parfois 1 mois) et les précipités sont analysés à différentes échéances par DRX. En général, la minéralogie et les quantités relatives ne changent plus au bout d'une semaine. Les diagrammes DRX sont reportés dans l'annexe 2.03.

Tableau 2.10 : Différentes méthodes de synthèse de la phase U

Méthode 1 : Variante 1 de Dosch et zur Strassen - vérification

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	1.0	0.25 mole	CaO	1.0	CaO	≅ 0	U (ti)
Al	1.0	Al ₂ O ₃	0.5		Al ₂ O ₃	0.225	Al ₂ O ₃	0.275	C3AHx (f)
Gypse	0.5	SO ₃	0.5		SO ₃	0.275	SO ₃	0.225	AFm (tf)
Ca(OH) ₂	0.5	Na ₂ O	0.5		Na ₂ O	0.125	Na ₂ O	0.375	AFt (tf)

Méthode 2 : Composition du mélange initial selon la composition de la phase U

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	4.0	1.0 mole	CaO	4.0	CaO	≅ 0	U (ti)
Al	1.8	Al ₂ O ₃	0.9		Al ₂ O ₃	0.9	Al ₂ O ₃	≅ 0	CH (f)
Gypse	1.1	SO ₃	1.1		SO ₃	1.1	SO ₃	≅ 0	AFm (tf)
Ca(OH) ₂	2.9	Na ₂ O	0.5		Na ₂ O	0.5	Na ₂ O	≅ 0	AFt (tf)

Méthode 3 : Remplacement du gypse par Al₂(SO₄)₃ selon la composition de la phase U

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	4.0	1.0 mole	CaO	4.0	CaO	≅ 0	U (i)
Al	1.0	Al ₂ O ₃	0.9		Al ₂ O ₃	0.9	Al ₂ O ₃	≅ 0	CH (i)
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.4	SO ₃	1.2		SO ₃	1.1	SO ₃	0.1	AFm (i)
Ca(OH) ₂	4.0	Na ₂ O	0.5		Na ₂ O	0.5	Na ₂ O	≅ 0	AFt (f)

Méthode 4 : Remplacement partiel d'aluminium par C₃A selon la composition de la phase U

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	4.0	1.0 mole	CaO	4.0	CaO	≅ 0	U (ti)
Al	1.0	Al ₂ O ₃	0.9		Al ₂ O ₃	0.9	Al ₂ O ₃	≅ 0	CH (f)
C ₃ A	0.4	SO ₃	1.2		SO ₃	1.1	SO ₃	0.1	AFm (f)
Gypse	1.2	Na ₂ O	0.5		Na ₂ O	0.5	Na ₂ O	≅ 0	AFt (f)
Ca(OH) ₂	1.6								

Méthode 5 : Remplacement total d'aluminium par C₃A et du gypse par Na₂SO₄ dans la variante 1

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	2.0	0.455 mole	CaO	1.818	CaO	0.182	U (ti) AFm (ti)
C ₃ A	0.5	Al ₂ O ₃	0.5		Al ₂ O ₃	0.409	Al ₂ O ₃	0.091	
Na ₂ SO ₄	0.5	SO ₃	0.5		SO ₃	0.5	SO ₃	≅ 0	
Ca(OH) ₂	0.5	Na ₂ O	1.0		Na ₂ O	0.227	Na ₂ O	0.773	

Méthode 6 : Remplacement total du gypse par Na₂SO₄ dans la variante 1

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	0.5	0.125 mole	CaO	0.5	CaO	≅ 0	U (ti) AH ₃ (tf)
Al	1.0	Al ₂ O ₃	0.5		Al ₂ O ₃	0.1125	Al ₂ O ₃	0.3875	
Na ₂ SO ₄	0.5	SO ₃	0.5		SO ₃	0.1375	SO ₃	0.3625	
Ca(OH) ₂	0.5	Na ₂ O	1.0		Na ₂ O	0.0625	Na ₂ O	0.9375	

Méthode 6.a : Réduction d'aluminium dans la méthode 6

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	0.5	0.125 mole	CaO	0.5	CaO	≅ 0	U pure
Al	0.82	Al ₂ O ₃	0.41		Al ₂ O ₃	0.1125	Al ₂ O ₃	0.2975	
Na ₂ SO ₄	0.5	SO ₃	0.5		SO ₃	0.1375	SO ₃	0.3625	
Ca(OH) ₂	0.5	Na ₂ O	1.0		Na ₂ O	0.0625	Na ₂ O	0.9375	

Méthode 6.b : Réduction en plus d'aluminium dans la méthode 6.a

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	0.5	0.125 mole	CaO	0.5	CaO	≅ 0	U (ti) AH ₃ (n)
Al	0.41	Al ₂ O ₃	0.205		Al ₂ O ₃	0.1125	Al ₂ O ₃	0.0925	
Na ₂ SO ₄	0.5	SO ₃	0.5		SO ₃	0.1375	SO ₃	0.3625	
Ca(OH) ₂	0.5	Na ₂ O	1.0		Na ₂ O	0.0625	Na ₂ O	0.9375	

Méthode 7 : Remplacement total du gypse par Na₂SO₄ selon la composition de la phase U

Composition initiale des mélanges				U			Solution		Précipités
Anhydres initiaux	Quantité (mole)	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Quantité calculée	Oxydes équival.	Quantité (mole)	Oxydes en excès	Quantité (mole)	Analyse DRX
NaOH	1 (1l)	CaO	2.22		CaO	2.22	CaO	≡ 0	U (ti)
Al	1.0	Al ₂ O ₃	0.5	0.555	Al ₂ O ₃	0.50	Al ₂ O ₃	≡ 0	CH (f)
Na ₂ SO ₄	0.61	SO ₃	0.61	mole	SO ₃	0.61	SO ₃	≡ 0	C ₃ AH _x (tf)
Ca(OH) ₂	2.22	Na ₂ O	1.11		Na ₂ O	0.2775	Na ₂ O	0.8325	

ti : très intense, i : intense, f : faible, tf : très faible, n : négligeable

En supposant que la concentration en Ca²⁺ dans la solution est très faible, nous avons calculé la quantité approximative de la phase U à partir de la composition initiale du mélange. Les valeurs ne sont données qu'à titre indicatif pour permettre une comparaison directe et simple. Il est évident que le calcul n'est plus valable si la formation de phases accessoires précipitées est relativement abondante.

Il faut signaler que la manipulation de synthèse est extrêmement difficile et dangereuse à cause notamment du dégagement énorme de l'hydrogène ; la chaleur importante peut provoquer une évaporation importante et une carbonatation est toujours possible. D'ailleurs, il faut introduire les constituants dans la solution au bon moment et surtout respecter rigoureusement l'ordre d'introduction pour éliminer les phases accessoires au degré le plus haut possible.

Nous remarquons que la phase U peut se former en grande quantité dans toutes les configurations, les phases accessoires sont dans la plupart des cas le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm), l'ettringite (AFt) et la portlandite (CH) et l'aluminate de calcium hydraté (C₃AH_x), mais leurs quantités relatives dans les précipités peuvent être différentes.

Il est à noter que la méthode 1, vérification de la variante 1 de Dosch et zur Strassen ne donne pas des résultats satisfaisants ; en effet la formation de l'ettringite et de l'aluminate ne peut pas négligeable et il reste toujours la chaux.

Selon l'analyse minéralogique des phases dans le précipité par DRX, nous avons constaté que les méthodes 6.a et 6.b sont les meilleures : nous avons obtenu un précipité constitué de la phase U quasiment pure, l'alumine hydratée étant la phase accessoire en quantité extrêmement faible. Dans la suite de notre travail, nous utilisons la méthode 6a pour synthétiser la phase U en grande quantité.

Il est intéressant d'observer la formation abondante de la phase U selon la méthode 5. Les constituants initiaux représentent la configuration du ciment dégradé par les sulfates. Ce résultat indique que la phase U pourrait se former à partir des anhydres du ciment et les hydrates bien que la composition du mélange initial et la condition de formation soient éloignées du milieu du ciment hydraté.

III.3.5. Possibilité d'existence de la phase U en milieu de ciment

Une question pratique mais importante est si la formation de la phase U est à envisageable lors de l'hydratation du ciment.

L'étude de Dosch et zur Strassen (1967) était consacrée à la détermination de la composition de la phase U et la transformation de la phase U. Dans leur essais, la phase U prend naissance à partir de l'ettringite ajoutée dans la solution soude. Selon les auteurs, la phase U ne pourrait se former que dans la solution très alcaline dont les concentrations en alumine et sulfate sont élevées. La pâte de ciment durcissante est riche en chaux et relativement pauvre en alumine et sulfate. Lors de l'hydratation du ciment, la solution interstitielle s'enrichit progressivement en base alcaline et la concentration augmente en raison de la consommation d'eau, mais la solution contient trop peu d'alumine et de sulfate pour rendre possible la formation de la phase U. Les auteurs prévoient cependant que la transformation de l'ettringite en phase U par réaction à l'état sec est envisageable dans la pâte de ciment séchée, car il peut arriver le cas où apparaissent des conditions locales favorables à la transformation en phase U, au voisinage de l'ettringite primaire.

Au contraire de l'étude de Dosch et zur Strassen, Seligmann et Greening (1968) ont démontré qu'une phase analogue à la phase U peut se former dans un milieu très alcalin en présence de chaux abondante et de Al₂O₃ à faible concentration. En plus, les auteurs ont indiqué que l'hydratation d'une fraction de ciment hydraté par huit fractions de la solution soude de concentration 8% donne également naissance à la phase U.

Dans une étude sur l'effet de l'hydroxyde de sodium sur la composition de la phase aqueuse et la nature des phases solides pendant l'hydratation du ciment portland, Way et Shayan (1989) ont analysé les composés du ciment Portland (10g) hydraté par différentes solutions de soude (H₂O, 0.5M, 1M, 2M, 4.5M). Ils ont observé la formation de la phase U dans les mélanges 1M, 2M et 4.5M respectivement à 167, 15.5 et 44 heures.

Les résultats de Seligmann et de Way et Shayan montrent que la concentration élevée en alcalins est le facteur prépondérant dans les conditions de formation de la phase U. Cette phase peut également se former dans des concentrations faibles en alumine et sulfate comme dans des

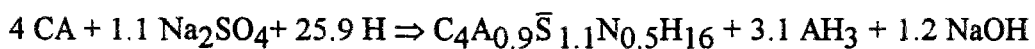
concentrations élevées. Ces résultats signifient que la formation de la phase U pourrait avoir lieu pendant l'hydratation du ciment en présence de solution alcaline concentrée.

Ce milieu particulier est tout à fait compatible avec celui du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O, dans lequel les concentrations en alcalins, alumine et sulfate sont élevées. Par ailleurs, dans des enrobés des déchets radioactifs sulfatés dans le ciment, surtout le ciment CLK qui contient plus d'alumine, les conditions du milieu favorisent également la formation de la phase U, il faut donc l'escompter. C'est dans la troisième partie que nous allons traiter toutes les configurations des enrobés des déchets radioactifs sulfatés.

III.4. Révision des résultats du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O

La formation de la phase U secondaire semble être la responsable de l'expansion et de la destruction des éprouvettes conservées dans l'eau car dans toutes les éprouvettes détruites, la formation de la phase U secondaire est importante (figure 2.20).

En effet, on peut décrire la réaction d'hydratation du système par l'équation suivante :



Comme pour l'ettringite, cette réaction peut avoir lieu non seulement aux premiers stades de l'hydratation du mélange avec l'eau de gâchage en donnant la phase U primaire, mais aussi pendant l'hydratation des anhydres résiduels en donnant la phase U secondaire par apport d'eau extérieure si l'eau de gâchage n'est pas suffisante.

Dans cette réaction, on remarque que le mélange équimolaire de CA (4 moles) et de sulfate de sodium (1.1 moles) s'hydrate avec une quantité équivalente d'eau (25.9 moles) en formant une mole de la phase U et en libérant 3.1 moles d'alumine et 1.2 mole de l'hydroxyde de sodium. Si on traduit le nombre de mole en gramme, on obtient les différents rapports massiques relatifs à l'équation précédente pour un mélange de CA et de sulfate de sodium ; de même pour un mélange de ciment fondu Lafarge et de sulfate de sodium. On détermine ces différents rapports massiques en considérant que le ciment contient 50% de CA en masse :

$$\begin{aligned} \{ \bar{\text{N}}\bar{\text{S}} / (\text{CA} + \bar{\text{N}}\bar{\text{S}}) \} &= 0.200, & \{ \bar{\text{N}}\bar{\text{S}} / (\text{fondu} + \bar{\text{N}}\bar{\text{S}}) \} &= 0.110 ; \\ \{ \text{H} / (\text{CA} + \bar{\text{N}}\bar{\text{S}}) \} &= 0.592, & \{ \text{H} / (\text{fondu} + \bar{\text{N}}\bar{\text{S}}) \} &= 0.328 ; \\ \{ \text{H} / \bar{\text{N}}\bar{\text{S}} \} &= 2.986, & \{ \text{H} / \text{fondu} \} &= 0.369 ; \end{aligned}$$

Il est évident que l'eau de gâchage avec le rapport $\{ \text{H} / (\text{fondu} + \bar{\text{N}}\bar{\text{S}}) \} = 0.30$ ne permet pas une hydratation complète du sulfate de sodium avec les anhydres du ciment si le rapport

{N \bar{S} / (ciment+N \bar{S})} dépasse une valeur critique pour laquelle toute l'eau de gâchage est consommée. Cette valeur critique du sulfate pour le rapport {eau/solide} = 0.30 peut être facilement calculée avec la réaction en jeu. On obtient finalement 0.100 comme le seuil critique de la façon suivante :

$$\{E / (N\bar{S} + F)\} = 0.30 \text{ et } \{NS / (N\bar{S} + F)\} = Sc \Rightarrow \{E / N\bar{S}\} = 0.30 / Sc ;$$

avec E : Eau de gâchage ; N \bar{S} : Na₂SO₄ ; F : Fondu ; Sc : Seuil critique ;

$$0.30 / Sc = \{H / N\bar{S}\} = 2.986 \Rightarrow Sc = 0.100$$

Les proportions de sulfate de sodium {NS / (F+NS)} dans les mélanges étaient 0.084 pour la série N \bar{S} _{eq10}, 0.171 pour la série N \bar{S} _{eq20}, 0.234 pour la série N \bar{S} _{eq27}, 0.279 pour la série N \bar{S} _{eq32}, 0.355 pour la série N \bar{S} _{eq40}. Nous remarquons immédiatement que les proportions de sulfate de sodium des séries N \bar{S} _{eq20}, N \bar{S} _{eq27}, N \bar{S} _{eq32} et N \bar{S} _{eq40} sont toutes supérieures au seuil critique 0.100, la formation de la phase U secondaire peut donc avoir lieu par apport d'eau extérieure et provoquer ainsi l'expansion et la destruction.

Par contre, dans la série N \bar{S} _{eq10}, la proportion du sulfate de sodium est inférieure au seuil, tout le sulfate de sodium peut être consommé en phase U primaire par l'eau de gâchage ; c'est pourquoi l'éprouvette de cette série reste toujours intègre et l'évolution de masse suit la même cinétique que le témoin (figure 2.17).

Selon la réaction précédente, lorsque le rapport {N \bar{S} / (fondu+N \bar{S})} dépasse 0.110 , ce qui est le cas des séries N \bar{S} _{eq20}, N \bar{S} _{eq27}, N \bar{S} _{eq32} et N \bar{S} _{eq40}, la formation de la phase U secondaire au cours de l'immersion (eau extérieure disponible à volonté) devrait être limitée par l'épuisement de CA. La quantité totale de la phase U dans toutes ces séries devrait donc être la même et un excès de sulfate de sodium devrait être observé ; ceci semble être en contradiction avec les résultats obtenus (évolution de l'expansion dans la figure 2.15 et l'évolution minéralogique dans la figure 2.20).

En réalité, nous avons sous-estimé ce seuil critique supérieur car il faut absolument prendre en compte l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF) et l'aluminate C₁₂A₇ qui sont des anhydres du ciment alumineux présents en quantité non négligeable (tableau 2.01), et peuvent donner également naissance à de la phase U (C₄(A,F)_{0.9}S_{1.1}N_{0.5}H₁₆) en présence de sulfate de sodium.

En ce qui concerne les éprouvettes conservées en sacs plastiques, les séries (N \bar{S} _{eq20}, N \bar{S} _{eq27}, N \bar{S} _{eq32} et N \bar{S} _{eq40}) dont la teneur en sulfate de sodium est supérieure au nouveau seuil critique 0.100 ont toutes accusé une expansion importante, alors que la série N \bar{S} _{eq10} (N \bar{S} /S = 0.084) a manifesté un retrait considérable.

Les résultats sont difficiles à expliquer. Ce phénomène pourrait être lié aux trois degrés d'hydratation de la phase U. Au cours du temps, la phase U à 16 H₂O se transformerait progressivement jusqu'à 12 H₂O ou même 8 H₂O sous les conditions de conservation. L'eau dégagée de cette transformation constituerait un apport pour la formation supplémentaire de la phase U à partir du reste du sulfate et des anhydres du ciment alumineux.

Une interprétation analogue à celle développée par Cottin (1979) pour l'expansion ettringitique d'un système sans apport d'eau extérieur peut s'appliquer sur le phénomène observé. Selon l'auteur, la première ettringite précipite sous forme d'une couche d'autant plus éloignée de la surface de l'aluminate que la proportion de sulfate est plus grande. La poursuite de l'hydratation de l'aluminate ne peut se réaliser qu'entre cette couche d'ettringite et le cristal d'aluminate anhydre résiduel. Il se forme ainsi par des réactions à l'état solide, autour de l'aluminate, une "coquille" d'ettringite. Petit à petit, et à une vitesse en fonction de la perméabilité de la "coquille" formée, l'eau et les ions Ca²⁺ et SO₄²⁻ (dans la phase interstitielle) diffusent vers l'aluminate anhydre, provoquant la formation de nouvelles quantités d'ettringite entre coquille et aluminate, dans un volume extrêmement restreint. Il y a donc éclatement de la coquille avec augmentation de son volume.

Pratiquement, pour la stabilité de volume de la pâte de ciment, deux cas peuvent se présenter :

- la consommation totale du sulfate est effective avant le durcissement important de la pâte. Celle-ci a été capable d'absorber, par son élasticité, l'augmentation de volume provoquée par l'éclatement de coquille. Et il n'y a plus de risque d'expansion.

- il reste du sulfate après durcissement : l'augmentation des volumes se poursuit et agit comme le feraient des coins qui fissurent la pâte durcie. Ce mode d'expansion par fissures conduit à de forts gonflements pour des quantités de sulfate réagissant relativement faibles.

Dans notre cas, on suppose que la phase U peut se former en suivant le même processus et l'eau d'hydratation secondaire provient de la transformation de la phase U primaire à 16 H₂O en 12 ou 8 H₂O, ou encore de l'atmosphère extérieure car les sacs plastiques sont souvent ouverts pour effectuer la mesure.

Il est évident que, si le sulfate est complètement combiné en phase U primaire, il ne reste plus de sulfate après l'hydratation par l'eau de gâchage (le cas du série N \bar{S} _{eq10}), l'eau dégagée de la transformation s'évaporerait progressivement au cours du temps et le retrait se manifeste pour les éprouvettes, malgré la conservation en sacs plastiques (il faut ouvrir les sacs plastiques à chaque mesure).

III.5. Conclusions

Nous avons choisi des mélanges ciment fondu-Na₂SO₄ pour représenter le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O. La teneur en sulfate correspond à celle du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O (équimolaire en SO₄²⁻) et les éprouvettes sont conservées dans les mêmes milieux, soit dans SP, ED, ER, 10mM CH, 20mM NH.

Le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O présente des comportements complètement différents du système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O. Les éprouvettes conservées dans l'eau et dans les solutions sont toutes détruites au bout d'un délai relativement court sauf la série N \bar{S} _{eq10} dont la teneur en sulfate de sodium est la moins élevée (N \bar{S} /S = 0.084). L'analyse minéralogique montre la présence abondante d'un minéral très peu étudié dans la littérature, appelé "phase U", dans le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O.

Nous avons mis en évidence les propriétés de la phase U en nous basant notamment sur l'examen de la littérature. La phase U est une phase analogue au monosulfoaluminate de calcium hydraté, elle appartient au groupe des structures stratifiées hexagonales de type AFm, mais elle se différencie d'AFm par l'incorporation du sodium en position interfoliaire. La composition chimique plausible établie est 4CaO . 0.9Al₂O₃ . 1.1SO₃ . 0.5Na₂O.16H₂O avec des hydrates à 16, 12 et 8 H₂O. Nous avons établi la constante liée au produit de solubilité (pK de 28.0) et reconstitué la fiche des distances interréticulaires de la phase U. Cette phase n'existe qu'en milieu très alcalin, elle se transforme progressivement en AFm et puis en ettringite lorsque la concentration alcaline diminue.

Les concentrations élevées en alcalins, alumine et sulfate dans le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O favorisent la formation de la phase U. Aux premiers stades de l'hydratation des anhydres, la phase U primaire se forme avec l'eau de gâchage. Pendant l'immersion des éprouvettes, nous avons montré que l'hydratation se poursuit par apport d'eau extérieure en donnant naissance à de la phase U secondaire. C'est la formation de la phase U secondaire qui semble être la responsable de l'expansion et de la destruction des éprouvettes immergées du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O.

Pour la conservation des éprouvettes en sacs étanches, l'expansion est due probablement à la formation secondaire de la phase U par des réactions à l'état solide des anhydres du ciment et du sulfate résiduel avec l'eau dégagée par la transformation de la phase U à 16 H₂O en 12 ou 8 H₂O.

IV. CONCLUSIONS

Les phénomènes expansifs dans les mélanges ciment fondu - gypse et ciment fondu - Na₂SO₄ représentant respectivement le système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O et le système CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O ont été étudiés. Une teneur critique en SO₄²⁻, correspondant à la consommation complète des sulfates et de l'eau de gâchage pour former de l'ettringite dite primaire a été déterminé théoriquement. Les variations dimensionnelle et l'évolution minéralogique d'éprouvettes conservées dans différents milieux ont été suivies. Ces études expérimentales nous ont permis de mettre en évidence les points importants suivants :

Dans le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O, c'est la formation de l'ettringite secondaire par apport d'eau extérieure qui conduit à l'expansion importante par effet stérique. En effet, lorsque la proportion de gypse dépasse le seuil qui dépend du rapport initial {eau / solide}, la quantité d'eau de gâchage est insuffisante pour que la formation de l'ettringite consomme tout le gypse. Une expansion importante se produit en raison de la formation d'ettringite secondaire avec apport d'eau extérieure. Le seuil critique mis en évidence par l'expérimentation correspond bien à celui théoriquement calculé, à savoir {gypse/(fondu + gypse)} égal à 0.27 pour des mélanges de rapport {eau / (fondu + gypse)} égal à 0.30.

Les éprouvettes conservées dans l'eau, l'eau renouvelée, 10mM Ca(OH)₂ et 20mM NaOH présentent des niveaux d'expansion comparables, qui sont atteints avec la même cinétique. Par contre, celles conservées dans un très faible volume d'eau présentent une expansion moins élevée, mais toujours liée à la formation de l'ettringite secondaire. La différence serait due à la limitation de l'effet colloïdal qui devrait jouer un rôle important dans les quatre modes de conservation précédents.

Dans le système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O, les comportements sont complètement différents du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O. Nous avons mis en évidence les propriétés de la phase U en nous basant notamment sur l'examen de la littérature. La phase U est une phase analogue au monosulfoaluminate de calcium hydraté, elle appartient au groupe des structures stratifiées hexagonales de type AFm, mais elle se différencie d'AFm par l'incorporation du sodium en position interfoliaire. La composition chimique plausible établie est 4CaO . 0.9Al₂O₃ . 1.1SO₃ . 0.5Na₂O.16H₂O avec des hydrates à 16, 12 et 8 H₂O. Nous avons établi la constante liée au produit de solubilité (pK de 28.03) et reconstitué la fiche des distances interréticulaires de la phase U.

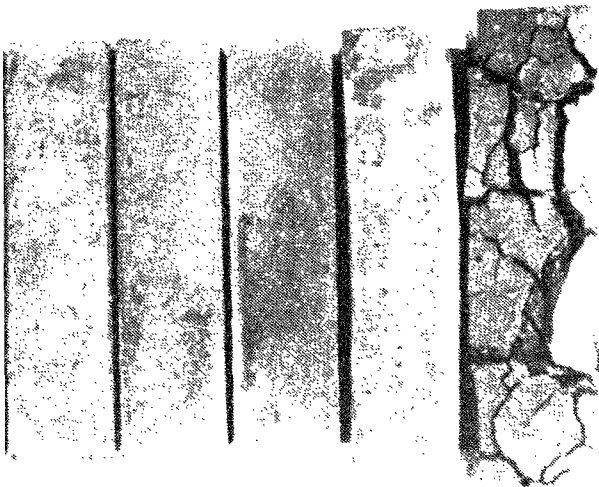
Les concentrations élevées en alcalins dans les mélanges de fondu + Na₂SO₄ favorisent la formation de la phase U. Aux premiers stades de l'hydratation des anhydres, la phase U primaire se forme avec l'eau de gâchage. Pendant l'immersion des éprouvettes, nous avons

montré que l'hydratation se poursuit par apport d'eau extérieure en donnant naissance à la phase U secondaire. C'est en effet la formation de la phase U secondaire qui semble être la responsable de l'expansion et de la destruction des éprouvettes du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O.

Il faut signaler que la phase U pourrait se former au sein d'une pâte de ciment traditionnelle dans le cas où apparaîtraient des conditions favorables. Cette formation doit être envisagée, en particulier dans les enrobés des déchets radioactifs sulfatés dans lesquels les concentrations en alcalins, sulfate et souvent aussi en alumine sont élevées.

La phase U n'est stable qu'en milieu très alcalin (a priori [NaOH] > 0.25 environ selon Dosch et zur Strassen). Au contact d'une source d'eau externe, nous avons vérifié que la phase U se transforme en AFm et puis en ettringite lorsque la concentration alcaline diminue. Cette transformation pourrait avoir lieu dans les éprouvettes conservées dans l'eau en grande quantité lorsque les alcalins diffusent significativement vers l'extérieur.

Des études approfondies sur les conditions de la formation, les propriétés chimiques et thermodynamiques de la phase U sont nécessaires, notamment dans le domaine de la durabilité des enrobés de déchets radioactifs sulfatés.



(a) G10, G20, G27, G32 et G40



(b) Nseq10, NSeq20, Nseq27, Nseq32 et NSeq40



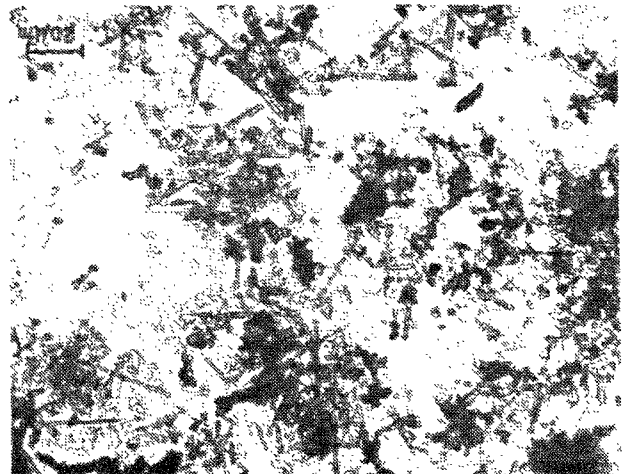
(c) Gels blancs dans les bocaux (fondu-gypse)



(d) Gels blancs dans les bocaux (fondu- Na_2SO_4)

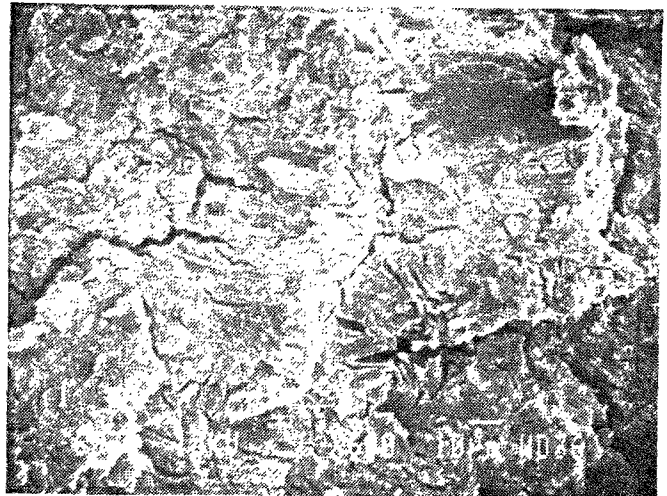
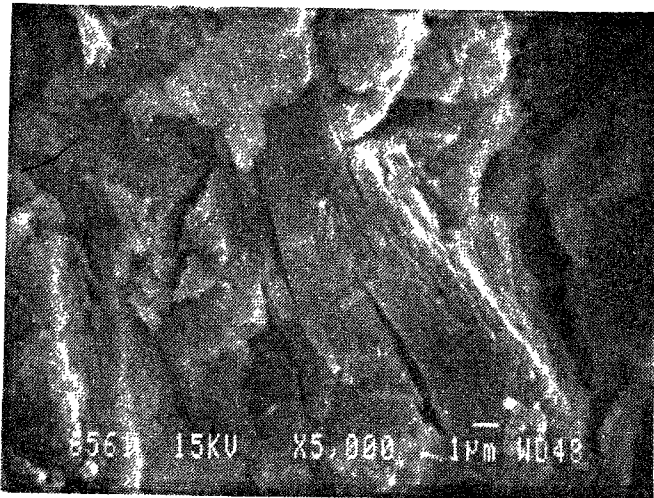


(e) Observation des gels blancs (fondu-gypse)
(sous microscope optique 10 x 50)



(f) Observation des gels blancs (fondu- Na_2SO_4)
(sous microscope optique 10 x 50)

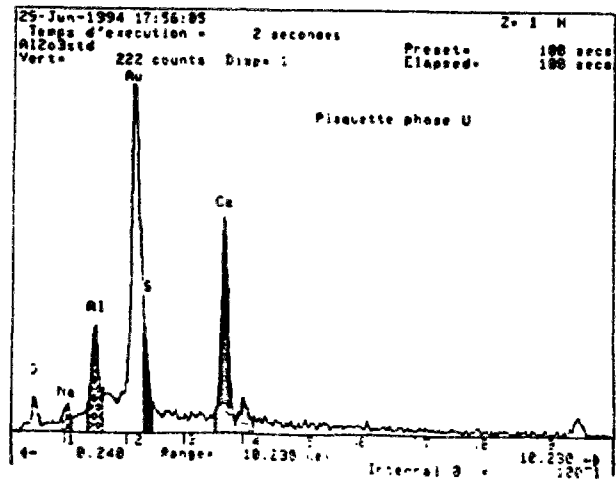
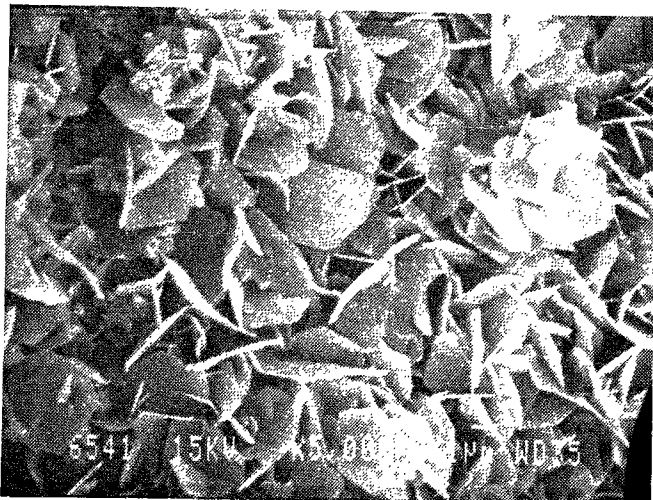
Figure 2.22 : Observation expérimentale des mélanges fondu-gypse et fondu- Na_2SO_4 conservés dans l'eau



Conservation en sacs plastiques

Conservation dans l'eau

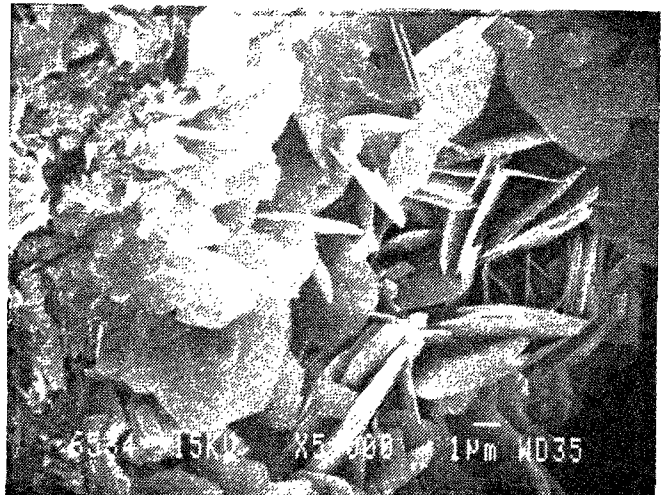
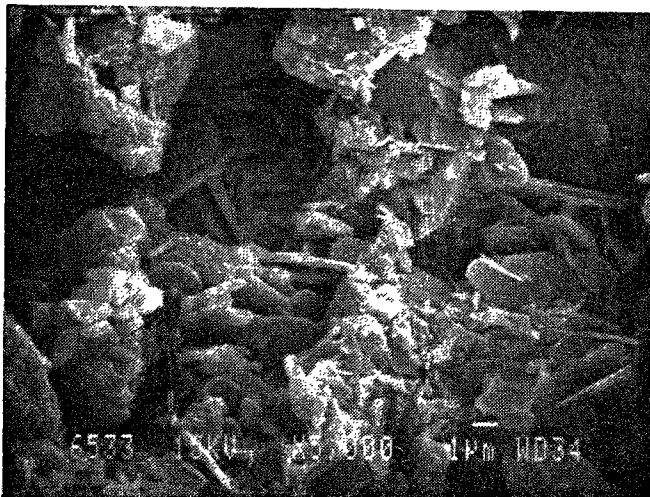
(a) Observation au MEB de l'ettringite massive dans le mélange fondu-gypse G40



Plaquettes hexagonales de la phase U

Analyse élémentaire de la phase U

(b) Observation au MEB de la phase U pure et analyse élémentaire



Conservation en sacs plastiques

Conservation dans l'eau

(c) Observation au MEB de la phase U présente dans le mélange fondu-Na₂SO₄-NSeq40

Figure 2.23 : Observation au MEB de la morphologie de l'ettringite et de la phase U

TROISIEME PARTIE:

***ETUDE DU COMPORTEMENT DES ENROBES
DE DECHETS RADIOACTIFS SULFATES***

SOMMAIRE DE LA TROISIEME PARTIE

I. INTRODUCTION.....	117
I.1. Déchets liquides contenant des sulfates et leur gestion	117
I.2. Caractérisation du stockage	118
II. CARACTERISTIQUES DES ENROBES DE DECHETS SULFATES	119
II.1. Composition des enrobés.....	119
II.1.1. Composition chimique des liants hydrauliques	119
II.1.2. Composition de l'enrobé.....	120
II.2. Hydratation des enrobés	121
II.2.1. Evolution de la température interne	121
II.2.2. Minéralogie des enrobés conservés en sacs étanches.....	122
II.2.3. Composition du liquide interstitiel	126
II.3. Comportement des enrobés immergés.....	128
II.3.1. Observation expérimentale de dégradation des enrobés.....	128
II.3.2. Minéralogie des enrobés dégradés	130
II.3.3. Différents phénomènes expansifs possibles en face d'eau externe	132
II.3.3.a. Expansion par formation d'hydrates secondaires	132
II.3.3.b. Expansion par transformation de la phase U en ettringite....	132
II.3.3.c. Expansion par hydratation de la thénardite en mirabilite.....	132
II.4. Conclusions.....	133
III. DEGRADATION PAR FORMATION DE LA PHASE U SUPPLEMENTAIRE. 134	
III.1. Mise en évidence de la formation de la phase U supplémentaire.....	134
III.1.1. Phase U primaire et phase U secondaire.....	134
III.1.2. Conception des essais	134
III.1.3. Résultats et discussion	137
III.2. Prévion de l'expansion par formation de la phase U dans les enrobés	141
III.2.1. Répartition massique des hydrates dans les enrobés.....	141
III.2.1.a. Modélisation préliminaire.....	141
III.2.1.b. Modélisation améliorée.....	146
III.2.2. Evaluation de l'expansion des enrobés par bilan volumique.....	152
III.3. Conclusions	153

IV. DEGRADATION PAR TRANSFORMATION DE LA PHASE U EN	
ETTRINGITE	155
IV.1. Conditions de la transformation de la phase U	155
IV.2. Mise en évidence de la transformation de la phase U en ettringite	156
IV.2.1. Conception des essais de lixiviation.....	156
IV.2.1.a. Formulation et préparation des éprouvettes.....	156
IV.2.1.b. Description des montages expérimentaux.....	158
IV.2.2. Résultats de la lixiviation	160
IV.2.2.a. Acide ajouté et analyse du lixiviat	160
IV.2.2.b. Variations massiques	162
IV.2.2.c. Suivi de l'expansion en continu	165
IV.2.2.d. Expansion liée au départ des alcalins.....	166
IV.2.3. Analyse théorique de la lixiviation liée à la stabilité des hydrates.....	167
IV.2.3.a. Théorie de diffusion en milieu isotrope	168
IV.2.3.b. Diffusion liée aux réactions chimiques dans la pâte ciment	168
IV.2.3.c. Cinétique de lixiviation et profil de concentrations	172
IV.2.4. Analyse expérimentale des échantillons après lixiviation	177
IV.2.4.a. Analyse semi-quantitative par DRX	177
IV.2.4.b. Etude microscopique par MEB.....	180
IV.2.4.c. Répartition minéralogique et observations morphologiques dans	
les échantillons ayant subi la lixiviation	180
IV.2.5. Réflexions sur les mécanismes de l'expansion liée à la	
transformation de la phase U en ettringite.....	188
IV.2.5.a. Aspect physique	188
IV.2.5.b. Aspect chimique.....	189
IV.2.5.c. Aspect dynamique	192
IV.2.5.d. Aspect mécanique	194
IV.3. Dégradation des enrobés par transformation de la phase U en ettringite.....	196
IV.4. Conclusions	198
V. DEGRADATION PAR HYDRATATION DE LA THENARDITE EN	
MIRABILITE.....	201
V.1. Hydratation de la thénardite en mirabilite et variation volumique	201
V.2. Discussion sur l'hydratation de la thénardite en mirabilite dans les enrobés	202
V.3. Conclusions	205
VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	206

I. INTRODUCTION

I.1. Déchets liquides contenant des sulfates et leur gestion

Parmi les déchets produits par l'industrie nucléaire, les liquides représentent la fraction la plus importante en volume. Ils requièrent des traitements qui visent à concentrer les radionucléides présents dans un volume minimal. Les procédés d'évaporation, qui consistent à chauffer le liquide jusqu'à sa température d'ébullition pour éliminer l'eau en phase vapeur et recueillir dans les concentrats les sels et radionucléides, sont largement appliqués. Les concentrats de faible et moyenne activités, en général destinés à être stockés en surface sous forme solide après conditionnement sont des saumures de composition chimique variée.

Les sels prépondérants sont le borate de sodium (200 à 300 g/l) dans le cas des effluents des réacteurs à eau pressurisée, le sulfate de sodium (200 à 250 g/l) dans le cas des réacteurs à eau bouillante et le nitrate de sodium (200 à 400 g/l) dans le cas des effluents de décontamination ; ces derniers peuvent également contenir jusqu'à 100 g/l de sulfate de sodium.

Ces concentrats sont souvent enrobés dans une matrice à base de liants hydrauliques et enfermés dans un conteneur de béton ou de métal, pour éviter leur dispersion (blocage mécanique) et confiner les radioéléments. Ils sont ensuite stockés dans des structures en béton pour isoler ces colis de déchets de la biosphère. La figure 3.01 représente schématiquement la structure d'un stockage. Elle se constitue essentiellement des conteneurs, de la paroi d'alvéole et du radier.

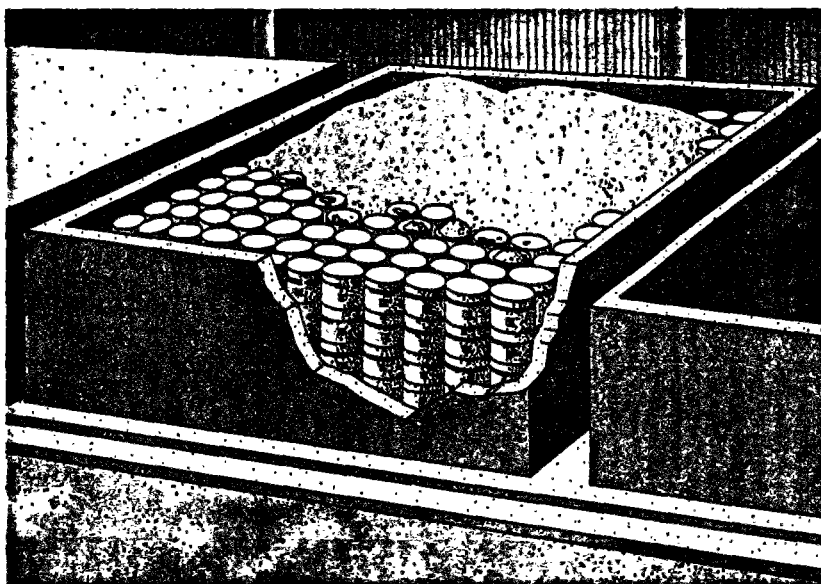


Figure 3.01 : Exemple de structure d'un stockage des déchets

I.2. Caractérisation du stockage

La caractérisation d'un matériau ou d'un objet, en l'occurrence un déchet, une matrice, un enrobé ou un colis consiste à déterminer ses propriétés spécifiques. Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, plusieurs types de caractérisation sont nécessaires pour recouvrir toutes les connaissances utiles pour la sûreté du stockage des déchets radioactifs. On peut retenir principalement trois types de caractérisation :

- la caractérisation des colis et matériaux,
- les études de comportement,
- les études de comportement à long terme.

La finalité de cette ultime étape consiste en un passage de la modélisation du type "majorante" à une modélisation basée sur l'extrapolation des évaluations des caractéristiques à partir des mesures expérimentales.

Depuis plusieurs années, le C.E.A. a engagé des programmes d'études du comportement à long terme des stockages de surface (cinétique de dégradation des barrières ouvragées, propriétés de transfert, etc.). Récemment, le cas particulier de la durée de vie de structures à base de béton abritant des déchets sulfatés cimentés a fait l'objet d'une analyse préliminaire. La première étape de la méthodologie proposée pour évaluer la vie de la structure d'un stockage de déchets radioactifs sulfatés consiste à acquérir les données physico-chimiques caractéristiques des enrobés et analyser dans le détail l'action d'une source d'eau externe (eau d'infiltration dans le stockage).

Dans cet esprit, nous commençons d'abord par une description générale des différentes configurations d'enrobés : la composition des liants utilisés, le taux d'incorporation de déchets, l'évolution de la température interne pendant l'hydratation, etc. En nous basant sur l'observation expérimentale de dégradations des enrobés sous l'effet d'une source d'eau externe, l'analyse minéralogique de ces enrobés simulés conservés en sacs étanches et dans l'eau, l'analyse de la solution interstitielle dans les enrobés et les résultats obtenus sur la phase U dans la deuxième partie, nous avons retenu trois mécanismes d'expansion possibles : l'expansion par formation de la phase U secondaire, l'expansion par transformation de la phase U en ettringite et l'expansion par hydratation de la thénardite en mirabilite.

Nous avons ensuite étudié rigoureusement ces trois mécanismes hypothétiques par conception de systèmes simplifiés mais représentatifs et examiné individuellement la possibilité d'expansion par ces trois mécanismes dans les enrobés de différentes configurations par bilans massique et volumique.

II. CARACTERISTIQUES DES ENROBES DE DECHETS SULFATES

Une des conclusions principales de la deuxième partie est l'influence importante des alcalins sur la minéralogie et les comportements des mélanges fondu- Na_2SO_4 . Dans les enrobés de déchets radioactifs sulfatés, le milieu devrait être aussi très alcalin et concentré en sulfate, comment évolue la minéralogie dans un tel milieu et quels comportements présentent ces enrobés lors du contact avec l'eau externe?

II.1. Composition des enrobés

Pour garantir la représentativité de notre étude, nous avons sélectionné en tant que données de base six configurations d'enrobés réels de déchets radioactifs sulfatés.

II.1.1. Composition chimique des liants hydrauliques

Dans les cas réels étudiés ici, les concentrats à base de sulfate de sodium ont été enrobés dans trois types de liant hydraulique :

- un ciment Portland artificiel (référence CPA),
- un mélange de 58%CPA - 42% laitier de haut fourneau (référence PLB)
- un mélange de 30% CPA - 70% laitier de haut fourneau (référence PLC).

Les compositions chimiques du ciment Portland et du laitier employés sont reportées dans le tableau 3.01. L'utilisation de la formule de BOGUE permet de déterminer la composition potentielle du CPA.

Tableau 3.01 : Composition des liants hydrauliques pour la cimentation des déchets (% en poids)

Liants de base	CPA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Divers
		21.99	5.36	3.05	64.69	1.41	1.92	1.58
		<i>C₃S</i>	<i>C₂S</i>	<i>C₃A</i>	<i>C₄AF</i>	<i>Gypse</i>		
	50.41	25.00	9.05	9.28	4.13			
Laitier	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Divers	
	30.65	15.05	0.99	43.75	4.40	0.90	4.26	
Liants mélangés	PLB	58% CPA + 42% Laitier						
	PLC	30% CPA + 70% Laitier						

Il est à noter que ces liants utilisés pour la solidification des déchets n'existent pas dans la production cimentière française actuelle. Nous avons donc choisi le ciment CPA55R de l'usine Lumbres (Ciment d'Origny) dont la composition est très voisine du CPA précédent. Pour étendre le domaine d'étude sur l'utilisation des liants mélangés, nous avons parfois utilisé le ciment CLK45 de l'usine Lumbres dans nos essais. Les compositions de ces liants sont données dans le tableau 3.02.

Tableau 3.02 : Composition potentielle du liant hydraulique (% en poids)

CPA55R	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Divers
	20.90	5.30	2.90	64.10	0.80	3.30	2.70
	<i>C₃S</i>	<i>C₂S</i>	<i>C₃A</i>	<i>C₄AF</i>	<i>Gypse</i>		
	58.00	19.00	9.00	9.00	4.00		
CLK45	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Divers
	30.00	9.70	2.80	44.20	6.70	1.90	4.70
Laitier	33.38	11.21	2.90	39.93	8.60	0.14	3.84

II.1.2. Composition des enrobés

Les compositions des enrobés de déchets sulfatés examinés sont indiquées dans le tableau 3.03. Elles se distinguent par le taux d'incorporation et la concentration du déchet en sulfate de sodium (200 g Na₂SO₄ / kg ou 250 g Na₂SO₄ / kg) de concentrat, et par la nature du liant utilisé (CPA, PLB, PLC), soit 6 compositions au total.

Tableau 3.03 : Composition des enrobés déchet sulfaté - liant hydraulique

Enrobés	Liant (C)	Déchet (D)	Proportion D / C (en poids)
CPA20	CPA	20% (en poids) Na ₂ SO ₄ solution	0.50
PLB20	PLB		0.50
PLC20	PLC		0.50
CPA25	CPA	25% (en poids) Na ₂ SO ₄ solution	0.33
PLB25	PLB		0.58
PLC25	PLC		0.59

II.2. Hydratation des enrobés

II.2.1. Evolution de la température interne

Lors du contact avec de l'eau, l'hydratation du ciment se manifeste et la prise et le durcissement se suivent. La température joue un rôle très important dans le système. Cinétiquement, elle accélère ou retarde les réactions chimiques entre l'eau et les constituants anhydres, thermodynamiquement elle change la nature et la stabilité des hydrates. A titre d'exemple, la figure 3.02 montre l'influence de la température sur l'hydratation d'un ciment contenant 73% C_3S et 4% C_3A (Regourd, 1982) : à 60°C, la réaction débute plus tôt et elle est plus rapide qu'à 20°C. Généralement, l'élévation de la température favorise les réactions.

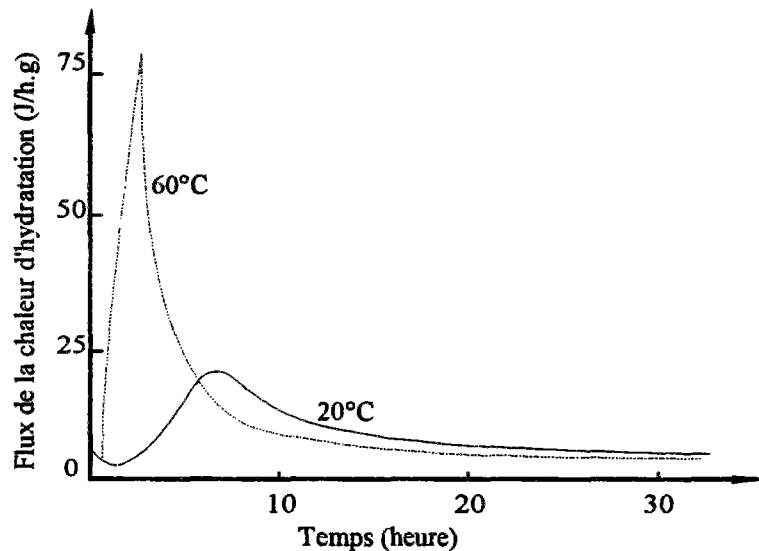


Figure 3.02 : Chaleur d'hydratation du ciment contenant 73% C_3S et 4% C_3A à différente température (Regourd, 1982)

L'élévation de la température peut être d'origine externe (chaleur climatique ou traitement thermique des bétons), ou interne (chaleur dégagée pendant l'hydratation du ciment). Dans les bétons massifs on se trouve proche de conditions adiabatiques : l'échauffement ne se dissipe que très faiblement au cours du temps. Pour que notre étude se déroule dans des conditions réelles, nous avons suivi l'évolution de la température dans les enrobés.

Les essais se font sur le ciment CPA55R et le ciment CLK45 hydratés par une solution de Na_2SO_4 à 20% en masse, le rapport massique {solution / liant} étant 0.50. En comparaison, nous avons aussi réalisé des essais sur les mêmes ciments hydratés par l'eau distillée ($E/C = 0.50$). Les mélanges sont malaxés selon la norme NF EN 196-3 et puis coulés immédiatement dans un conteneur isolant de dimension $\Phi 110$ mm x H210 mm (2 litres).

L'évolution de la température est suivie à l'aide d'un thermocouple lié à un enregistreur. Les résultats sont résumés sur la figure 3.03.

Nous remarquons d'abord que la température peut atteindre un niveau très élevé dans tous les cas : plus de 100°C pour CPA55R, plus de 60°C pour CLK45. La différence de température entre CPA55R et CLK45 est due à la composition différente de clinker dans les liants : CLK45 comprend beaucoup moins de clinker. La chaleur se dégage principalement par l'hydratation de clinker.

Nous notons en plus que la température dans tous les cas passe par un maximum avant de revenir à température ambiante mais les temps nécessaires pour atteindre la température maximale sont différents. Dans les cas CPA55R et CLK45 hydratés par la solution de Na_2SO_4 à 20% en masse, la température atteint le maximum plus tôt que dans les cas CPA55R et CLK45 hydratés par l'eau distillée et la chaleur dégagée est plus importante, ceci signifie que l'hydratation des ciments dans la solution de sulfate est intense et la nature des hydrates formés pourrait être différente.

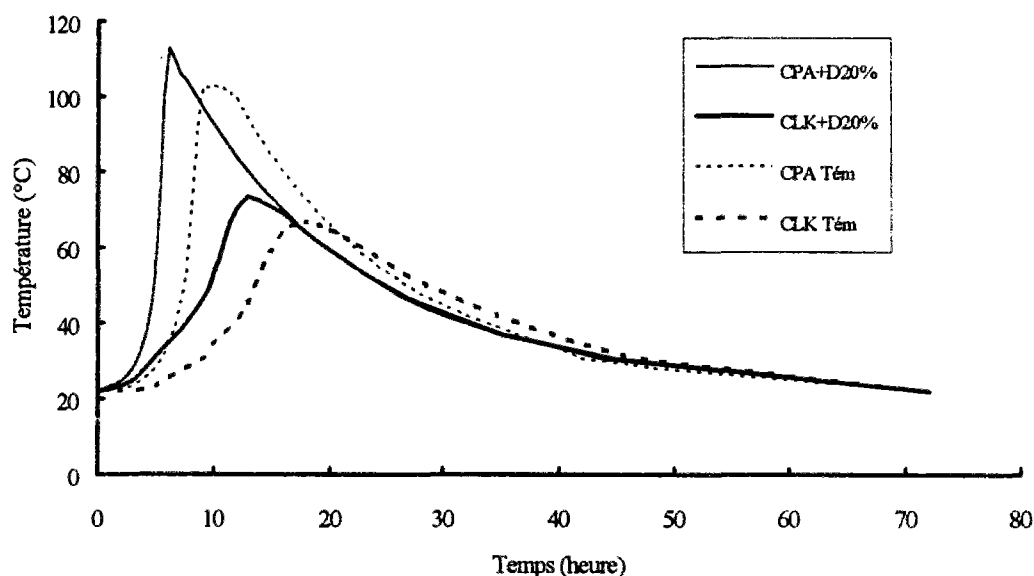


Figure 3.03 : Evolution de la température d'hydratation au cours du temps (D20% = 20% Na_2SO_4 solution)

II.2.2. Minéralogie des enrobés conservés en sac étanches

La bonne connaissance des caractéristiques physico-chimiques est indispensable dans la caractérisation d'un matériau. Dans ce but, nous avons effectué une analyse détaillée des données relatives aux enrobés réels d'une part, et nous avons réalisé des essais pour vérifier ou compléter ces informations d'autre part. Nos essais se font toujours à la proportion identique

déchet/liant = 0.5 et pour prendre en compte de l'effet de la température, les échantillons sont souvent chauffés dans une étuve programmable où l'évolution de la température suit exactement celle de la température interne dans les enrobés.

L'analyse s'est basée notamment sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des rayons X. Une analyse approfondie des diagrammes de diffraction des rayons X des enrobés CPA25, PLB25 et PLC25 a été effectuée par Le Bescop (1991). Les diagrammes des rayons X sont reportés en annexe 3.01. L'identification des raies caractéristiques s'est déroulée en deux étapes, les pics de diffraction apparaissant sur les diagrammes étant indexés manuellement :

a) identification des raies caractéristiques correspondant aux connaissances classiques du système sulfate - ciment (recherche de sulfate de calcium, sulfate de sodium et de sulfoaluminate de calcium) (fiche JCPDS) ;

b) identification des raies inexpliquées en prenant en compte la phase U en se référant à la fiche des distances interréticulaires calculées (cf. 2^{ème} partie).

Nous nous intéressons surtout aux trois minéraux : la phase U, la portlandite et la thénardite Na_2SO_4 dont les intensités (hauteurs) des pics caractéristiques sont spécifiquement indiquées dans le tableau 3.04 ($d=10.00$ pour U, $d=4.67$ pour $\text{N}\bar{\text{S}}$, $d=4.92$ pour CH).

Tableau 3.04 : Minéraux identifiés dans les enrobés conservés en sac étanche par DRX
(DRX: 40kV/40mA, $\text{K}\alpha$ (Cu), 0.15s/0.01°)

Type enrobé	Echéance (jours)	Intensité des pics caractéristiques			Autres	Hydrates probables
		phase U	$\text{N}\bar{\text{S}}$	CH		
CPA25	28	*	*	230		
	56	20	*	230		C_4AH_n
	182	35	50	280		C_4AH_n
	2 ans	50	30	400		
PLB25	28	90	70	210	C_3S	
	56	100	*	130	C_2S	C_4AH_n
	182	90	60	230	CSH	C_4AH_n , (AFt)
	2 ans	130	30	300	CC	C_4AH_n
PLC25	28	100	80	90	(C ₄ AF)	
	56	120	30	60		C_4AH_n , (AFt)
	182	110	50	90		C_4AH_n , (AFt)
	2 ans	110	50	110		C_4AH_n

* Mesure manuelle impossible

La figure 3.04 représente le diagramme de diffraction des rayons X de l'enrobé simulé PLB25 préparé avec un mélange de 58% CPA55R + 42% laitier et une solution de Na_2SO_4 à 25% en masse, le rapport {solution / solide} étant 0.58. Les éprouvettes sont placées dans une bouteille adiabatique juste après le moulage et elles y sont conservées pendant trois mois environ. Nous trouvons que la phase U se présente de façon prépondérante. La figure 3.05 nous montre l'observation au MEB de la phase U présente dans l'enrobé PLB25.

Trois points très importants ont abouti de cette analyse : la présence de la phase U quelle que soit la phase liante enrobante, la présence de sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 coexistant avec de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et l'absence de sulfate de calcium, l'absence systématique d'ettringite dans les enrobés conservés en sac étanche. En ce qui concerne les intensités des raies, il faut signaler qu'en général elles augmentent au cours du temps et qu'à l'échéance déterminée, les intensités des raies de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varient suivant l'ordre CPA25 > PLB25 > PLC25, alors que celles de la phase U suivant l'ordre CPA25 < PLB25 = PLC25. La différence des intensités des raies $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peut s'expliquer par les différents teneurs en $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S}$ dans les mélanges.

Il faut signaler l'importance de la température pour la minéralogie : dans beaucoup des éprouvettes de petite taille conservées à température ambiante, on ne trouve plus la phase U, par contre l'ettringite est présente. Cette différence minéralogique due à la température est notamment évidente dans l'hydratation de laitier avec une solution Na_2SO_4 de 20% (figure 3.06) : on observe la présence de l'ettringite si l'éprouvette est conservée à température ambiante pendant l'hydratation, mais on observe la présence de la phase U si l'éprouvette est conservée à 100°C pendant l'hydratation.

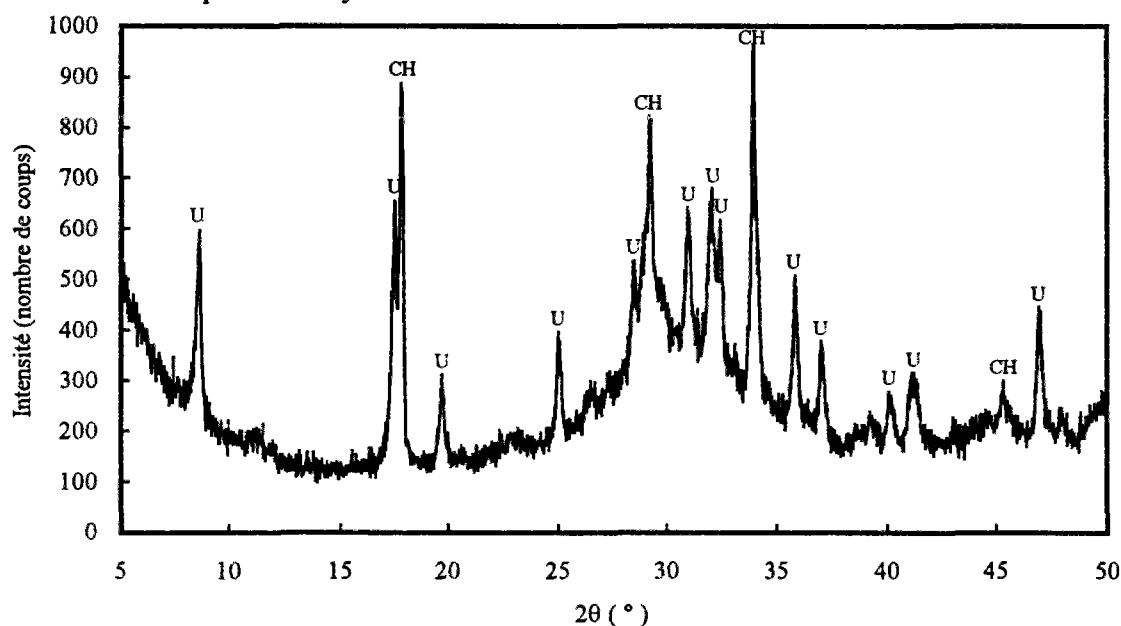
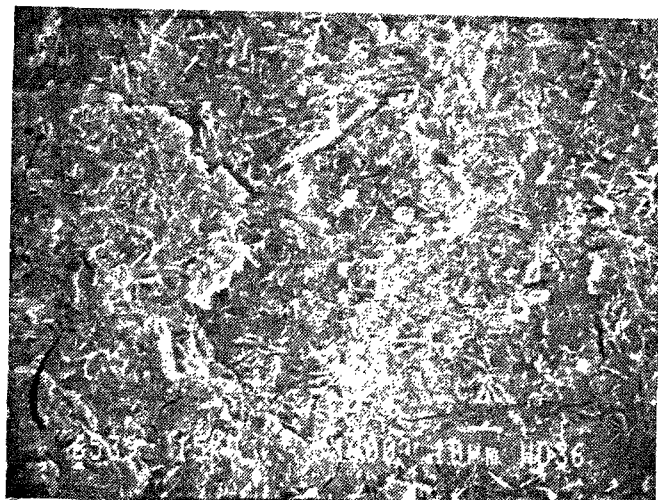
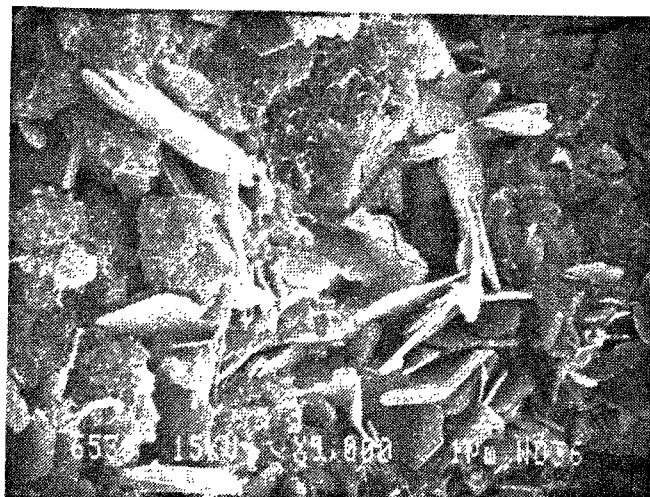


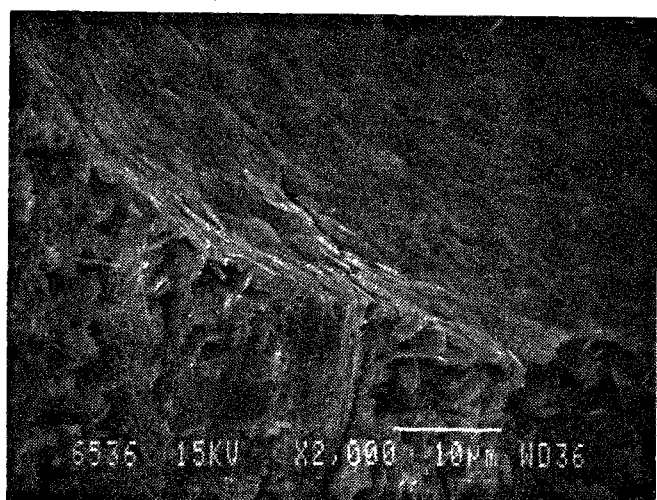
Figure 3.04 : Diagramme DRX de l'enrobé PLB25 conservé en sac étanche pendant 3 mois (DRX : 40kV/25mA, $K\alpha$ (Cu), 3s/0.02°)



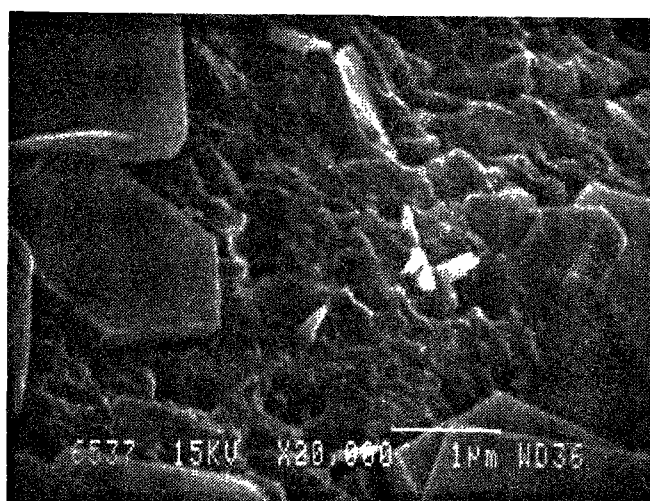
(i) Vue générale de l'enrobé PLB25



(ii) Plaquettes hexagonales de la phase U

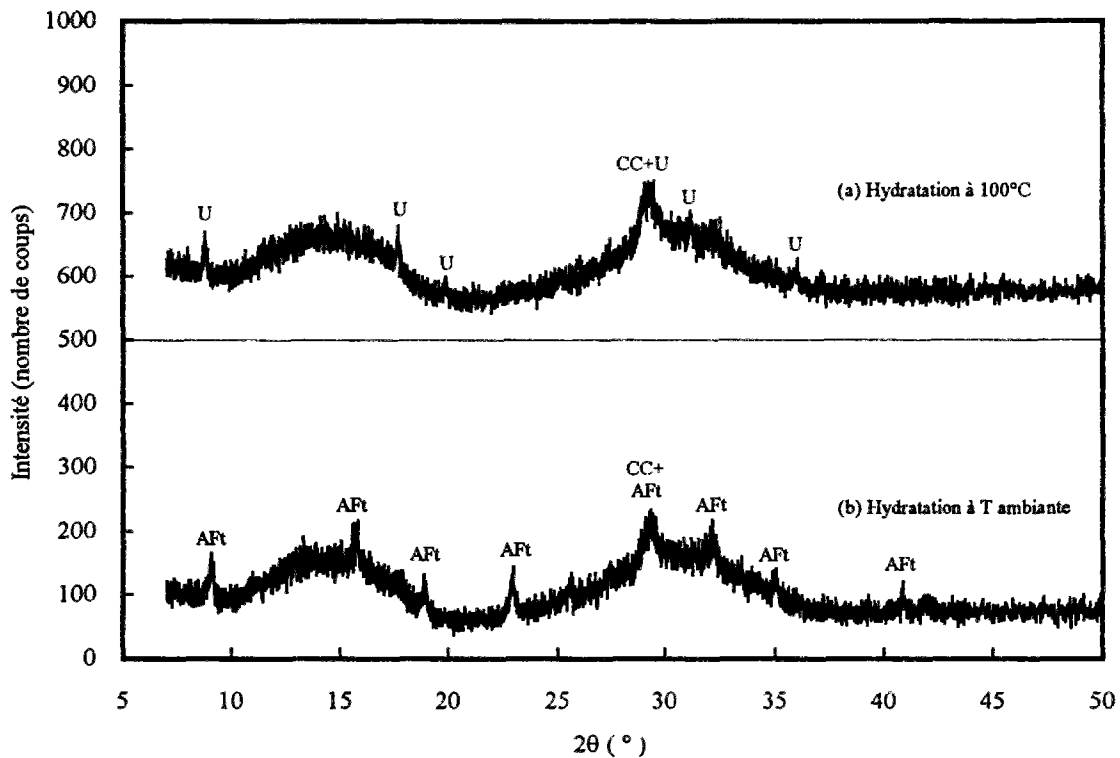


(iii) Formation de la phase U dans une bulle



(iv) Vue détaillée de la phase U dans la bulle

Figure 3.05 : Observation au MEB de la phase U présente dans l'enrobé PLB25
(Conservation en sac étanche pendant 3 mois)



(a) présence de la phase U - hydratation du laitier à 100°C

(b) présence de l'ettringite - hydratation du laitier à température ambiante

Figure 3.06 : Diagrammes DRX du laitier hydraté par la solution de Na_2SO_4 à 20% à différentes températures (conservation dans les moules étanches pendant 1 jour, DRX : 40kV/25mA, $\text{K}\alpha$ (Cu), 3s/0.01°)

II.2.3. Composition du liquide interstitiel

Généralement, l'eau de gâchage exigée par la mise en oeuvre est en excès par rapport de l'eau nécessaire à l'hydratation des éléments anhydres du ciment. Puisque les molécules d'eau adsorbées et combinées, à des degrés différents peut-être, comme celles dans l'ettringite et celles dans le C-S-H par exemple, sont engagées dans des liaisons, elles sont rigidifiées avec le solide et ne sont donc pas disponibles en tant que solvant. C'est l'eau qui se trouve dans les pores, capillaires qui constitue la phase liquide interstitielle "active".

La connaissance de la composition de la phase liquide interstitielle est importante pour étudier la minéralogie du solide car elle est toujours en équilibre avec la phase solide. Dans notre cas, Na^+ , SO_4^{2-} et pH sont les facteurs les plus importants dans les transformations du solide et la dégradation éventuelle. A partir de l'analyse de composition des solutions de conservation des enrobés CPA25, PLB25 et PLC25 (cf. annexe 3.02), nous pouvons estimer la concentration de Na^+ et SO_4^{2-} en supposant que NaOH était initialement complètement concentrée dans la solution interstitielle. Les essais de lixiviation ont été faits avec un rapport

volumique lixiviat/échantillon = 10 et sans renouvellement du lixiviat. Si on appelle p le pourcentage du volume occupé par la solution interstitielle par rapport du volume de l'éprouvette, égal pour tous les échantillons, nous pouvons finalement calculer le facteur de dilution 10/p et estimer les concentrations en Na₂SO₄ et en NaOH dans la solution interstitielle, soit :

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10/p \cdot [\text{SO}_4^{2-}] ;$$

$$[\text{NaOH}] = 10/p \cdot \{[\text{Na}^+] - 2[\text{SO}_4^{2-}]\}.$$

Le tableau 3.05 nous montre la concentration en NaOH et en Na₂SO₄ selon cette estimation approximative pour le pourcentage p = 10%. Les valeurs calculées ne sont qu'approximatives car nous n'avons pas pris en considération les éventuelles dissolutions ou transformations de certaines phases solides entraînant des fortes variations de concentrations en solution.

Tableau 3.05 : Concentrations en NaOH et en Na₂SO₄ dans la phase interstitielle (mole/litre)

Estimation selon les essais de lixiviation ¹			Analyse LRB ² (D20= 20% Na ₂ SO ₄)		
Enrobé (échéance)	[NaOH]	Na ₂ SO ₄	Enrobé	[NaOH]	Na ₂ SO ₄
CPA25 (300 jours)	4.0	1.54	D20/CPA55R=0.5	3	1.72
PLB25 (104 jours)	4.9	0.80	D20/CLK45 = 0.5	3	1.99
PLC25 (104 jours)	2.9	0.33	D/Laitier = 0.5	/	/

1. Les échantillons sont conservés en sac étanche pendant 28 jours avant les essais.

2. Les échantillons sont conservés en sac étanche pendant 7 jours avant les essais.

Pour acquérir une meilleure connaissance des concentrations initiales dans les enrobés simulés, nous avons extrait le liquide interstitiel dans les échantillons 20% Na₂SO₄ / CPA55R = 0.5 et 20% Na₂SO₄ / CLK45 = 0.50, préparés dans des conditions réelles (effet de la température), conservés en sac étanche pendant 7 jours.

Au moment des essais d'extraction, une précipitation se manifeste tout de suite dans les liquides extraits des deux enrobés. L'analyse de ces précipités par la diffraction des rayons X montre clairement la coexistence de Na₂SO₄ et Na₂SO₄.10H₂O. Selon l'étude menée par Zemaitis et al. (1986) sur la solubilité dans le système H₂O-NaOH-Na₂SO₄ (cf. V.1. de la présente partie), ce point de coexistence correspond aux concentrations en solution suivantes : [Na₂SO₄] 1.8 mole/litre, [NaOH] 3.00 moles/litre.

La faible quantité du liquide due à l'extraction difficile ne permet pas de doser toutes les

espèces dans le liquide. Nous n'avons déterminé que le sulfate par chromatographie ionique sur la solution diluée. Les concentrations en SO_4^{2-} obtenue par cette méthode sont 1.72 mole/litre et 1.99 mole/litre respectivement dans les enrobés avec CPA55R et avec CLK45. Parallèlement nous avons mesuré la valeur du pH sur les liquides originaux ; les solutions étant très concentrées en soude, le pH est très proche de 14.

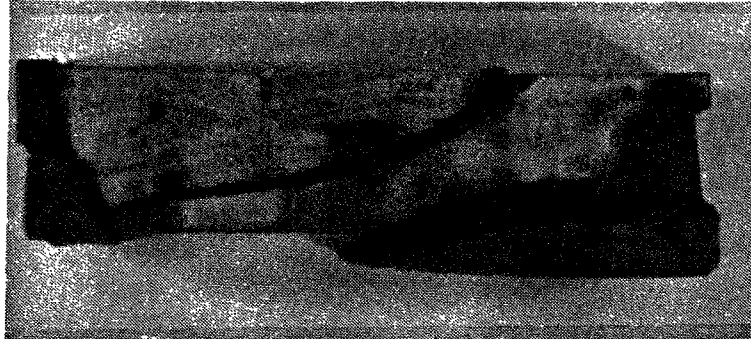
Le liquide extrait ne représente pas tout à fait la phase interstitielle dans l'échantillon, car il est perturbé par l'atmosphère et stabilisé par des précipitations ; cependant il apparaît que la phase interstitielle dans les enrobés est très concentrée en sulfate et en soude. La présence du sulfate de sodium anhydre et l'absence systématique du sulfate de sodium hydraté dans les enrobés (cf. II.2.2) laissent supposer que la concentration en NaOH est au moins de 3 moles/litre dans l'eau interstitielle des ciments.

II.3. Comportement des enrobés immergés

II.3.1. Observation expérimentale de dégradation

Des éprouvettes préparées dans des conditions réelles de même composition que celles conservées en sacs étanches, ont été mises dans l'eau distillée pour examiner leurs comportements en immersion. Avant l'immersion, les éprouvettes ont été conservées en sacs étanches pendant une durée déterminée, 28 jours et 91 jours pour CPA25, PLB25 et PLC25 (7 jours pour les essais CPA55R + 25% Na_2SO_4 et CLK45 + 25% Na_2SO_4).

L'examen du comportement d'enrobés immergés a mis en évidence des expansions significatives. Elles sont si importantes que cela entraîne en général une fissuration, une déformation et finalement une destruction complète des éprouvettes. A titre de référence nous avons reporté dans la figure 3.07 l'observation expérimentale d'éprouvettes CPA25, PLB25 et PLC25 en immersion après 91 jours de conservation préalable en sacs étanches à 20°C. Toutes les éprouvettes sont détruites au bout d'un certain temps et la dégradation des éprouvettes PLB25 est la plus sévère.



(a) Observation de l'enrobé CPA25 immergé



(b) Observation de l'enrobé PLB25 immergé



(c) Observation de l'enrobé PLC25 immergé

Figure 3.07 : Observation de dégradation des enrobés immergés dans l'eau

II.3.2. Minéralogie des enrobés dégradés

Nous avons comparé la minéralogie des enrobés conservés en immersion par rapport à ceux conservés en sacs étanches. Les éprouvettes ayant subi des dégradations importantes, l'examen de la minéralogie se fait sur les échantillons principaux et sur les débris. A titre d'exemple, nous reportons ici les diagrammes obtenus par rayons X de l'enrobé PLB25 immergé 98 jours après 28 jours de conservation en sac étanche (figure 3.08).

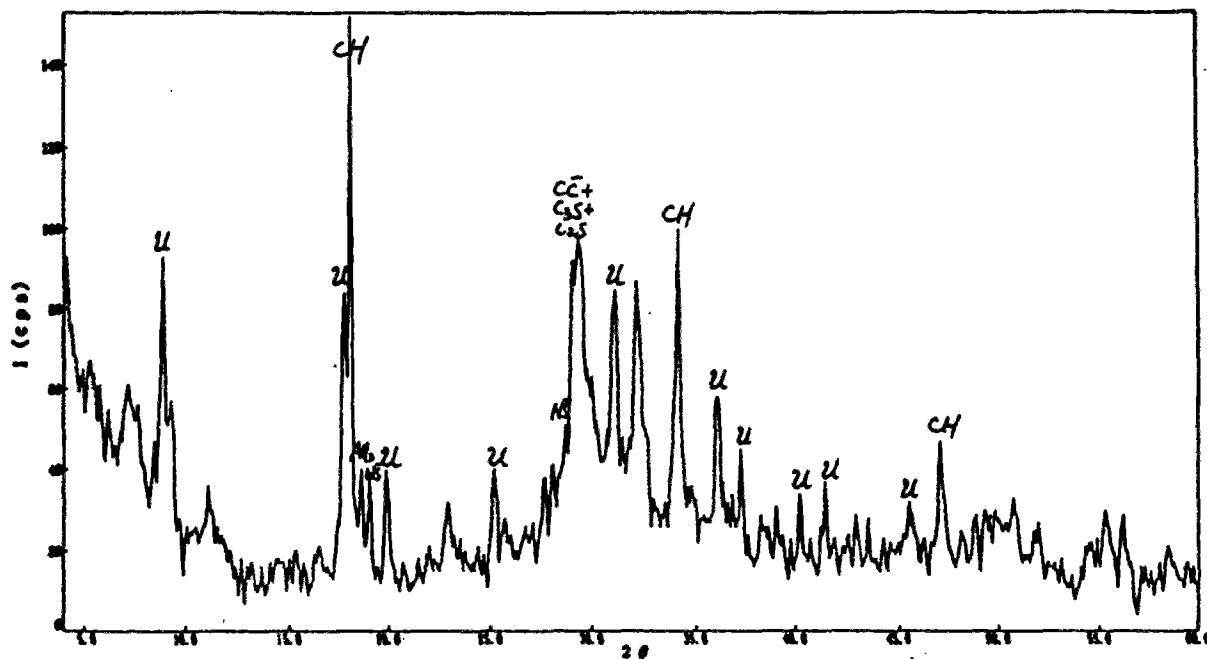
Dans l'échantillon principal des enrobés en immersion, nous retrouvons les mêmes composés qu'en sacs étanches. Les hydrates principaux sont la phase U, la thénardite et la portlandite et l'ettringite n'est pas présente.

Par contre, le diagramme du débris met en évidence la présence d'une quantité importante d'ettringite. Cette ettringite est très bien cristallisée, car les pics de diffraction sont fins, intenses, et on observe toutes les raies caractéristiques reportées dans la fiche ASTM 371476 (ettringite de synthèse). Le tableau 3.06 résume les résultats d'examen sur les enrobés CPA25 et PLB25 : échantillon principal et débris, d'après Le Bescop (1991). On note également que sur certains diagrammes la présence de AFm, de C_4AH_{13} , d'anhydres et de C-S-H est possible.

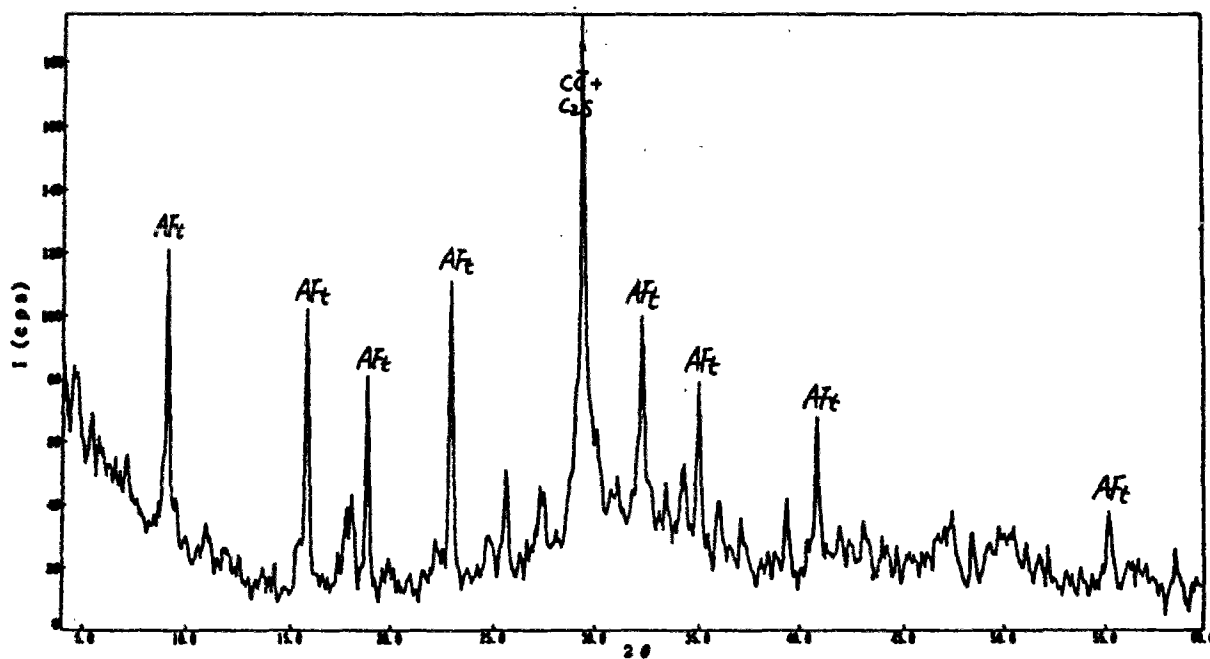
Tableau 3.06 : Composées présents dans les enrobés conservés en immersion
(Analyse DRX : 40kV/40mA, $K\alpha$ (Cu), 0.15s/0.01°)

Type enrobé ¹	Echéance (jours)	Dans l'échantillon principal	Dans les débris
		Hydrates principaux (hauteur du pic d_x)	Hydrates principaux (hauteur du pic d_x)
CPA25	77	U ($d_{10.00}=10$)	AFt ($d_{9.72}=20$)
		$N\bar{S}$ ($d_{4.66}=10$)	$N\bar{S}$ ($d_{4.66}=\text{trace}$)
		CH ($d_{4.92}=120$)	CH ($d_{4.92}=130$)
PLB25	49	U ($d_{10.00}=80$)	AFt ($d_{9.72}=80$)
		$N\bar{S}$ ($d_{4.66}=40$)	$N\bar{S}$ ($d_{4.66}=10$)
		CH ($d_{4.92}=160$)	CH ($d_{4.92}=50$)
	98	U ($d_{10.00}=70$)	AFt ($d_{9.72}=100$)
		$N\bar{S}$ ($d_{4.66}=30$)	$N\bar{S}$ ($d_{4.66}=\text{trace}$)
		CH ($d_{4.92}=140$)	CH ($d_{4.92}=30$)

(1. Conservation de 28 jours en sac étanche avant l'immersion)



(a) Echantillon principal



(b) Débris

Figure 3.08 : Diagrammes DRX d'enrobé PLB25 immergé pendant 98 jours après 28 jours en sac étanche

(DRX : 40kV/40mA, $K\alpha(Cu)$, 0.15s/0.01°)

II.3.3. Différents phénomènes expansifs possibles en face d'eau externe

L'observation expérimentale nous a montré que les enrobés exposés à une source d'eau externe subissent des dégradations importantes provoquées par expansion. L'analyse des enrobés conservés en sacs étanches et immergés dans l'eau permet de mettre en évidence des différences minéralogiques : présence de la phase U, de thénardite coexistant avec de la portlandite et absence systématique d'ettringite dans les enrobés conservés en sac étanche ; présence significative de l'ettringite dans les débris des enrobés immergés mais la nature des hydrates reste inchangée dans les échantillons principaux. Ceci nous permet de penser aux trois phénomènes expansifs possibles lors de l'apport d'eau externe.

II.3.3.a. Expansion par formation d'hydrates secondaires

Dans le cas classique de l'hydratation du CPA ayant un E/C inférieur au seuil critique, les réactions s'arrêtent quand la porosité est comblée. Il reste alors des anhydres même après immersion et les gonflements mesurés sont faibles. Cependant, s'il subsiste des ions SO_4^{2-} non combinés à l'ettringite, la formation d'ettringite se poursuit, l'espace nécessaire pour contenir les hydrates secondaires ne peut être fournie que par l'augmentation du volume apparent de la matrice, on observe un gonflement. C'est le phénomène expansif par effet stérique. Nous avons déjà mis en évidence ce phénomène sur un modèle simplifié pour le système ciment alumineux - gypse dans la deuxième partie du présent rapport. Dans le cas des enrobés, si l'eau de gâchage n'est pas suffisante pour hydrater tous les anhydres du ciment et le sulfate, il est aussi possible que la formation de la phase U secondaire par apport d'eau dans le système étudié engendre une expansion et la dégradation.

II.3.3.b. Expansion par transformation de la phase U en ettringite

Nos travaux ont confirmé que la phase U peut se transformer en ettringite en présence d'une quantité suffisante d'eau (2^{ème} partie, III.3.). Dans les chapitres précédents, nous avons vu que les enrobés immergés ont accusé une expansion significative et ont été dégradés. La comparaison minéralogique des divers échantillons a mis en évidence l'existence de la phase U dans les enrobés conservés en sac étanche et l'existence de l'ettringite dans les débris des enrobés immergés. Il est donc raisonnable d'envisager la possibilité du phénomène expansif par la transformation de la phase U en ettringite.

II.3.3.c. Expansion par hydratation de la thénardite en mirabilite

A la température ambiante et la pression atmosphérique, la thénardite (Na_2SO_4) peut se transformer en mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau par hydratation topochimique

s'accompagnant d'une forte augmentation volumique des cristaux. Dans la phase liquide interstitielle des enrobés, nous avons montré qu'elle est très concentrée en NaOH (3 moles/l) et la thénardite se présente de manière stable, par contre la mirabilite n'est pas stable. Lors de l'immersion des enrobés dans l'eau, la concentration en NaOH pourrait diminuer significativement et la thénardite ne serait plus stable, la mirabilite pourrait se former si la concentration en NaOH < 3 moles/l. Ce phénomène expansif est donc envisageable.

II.4. Conclusions

L'étude du comportement de différents types de ciment vis-à-vis du sulfate de sodium est nécessaire. Ces configurations correspondent souvent à des cas réels rencontrés dans le conditionnement des déchets radioactifs sulfatés.

Les résultats des analyses minéralogiques sur des enrobés cimentés incorporant du sulfate de sodium conservés en sacs étanches ont mis en évidence la présence systématique du sulfate de sodium anhydre, de la phase U qui a été observée dans le système ciment alumineux + sulfate (voire la deuxième partie), et l'absence systématique de l'ettringite. L'histoire thermique de l'échantillon joue un rôle important dans la formation initiale de la phase U en milieu ciment.

La solution interstitielle dans les enrobés est très concentrée en NaOH et en Na₂SO₄. Ces concentrations seraient très proches du point de coexistence de sulfate de sodium anhydre et hydraté, soit 3 mole/litre NaOH et 1.8 mole/litre Na₂SO₄ approximativement.

Les comportements des éprouvettes vis-à-vis de l'apport d'eau externe conduisent à des dégradations importantes. Trois mécanismes sont envisagés en prenant en compte la présence de la phase U, de l'ettringite et du sulfate de sodium anhydre :

- 1) L'expansion par formation de la phase U secondaire.
- 2) L'expansion par transformation de la phase U en ettringite.
- 3) L'expansion par hydratation de la thénardite en mirabilite.

La partie expérimentale qui suit va nous permettre d'aborder respectivement ces trois hypothèses de dégradation des enrobés de déchets sulfatés, sous l'action d'une source d'eau externe. Pour rendre les essais plus rapides et les différents phénomènes expansifs plus faciles à contrôler, nous avons été amenés à simplifier les systèmes et étudier individuellement les trois phénomènes expansifs possibles.

III. DEGRADATION PAR FORMATION DE LA PHASE U SUPPLEMENTAIRE

Nous nous posons les deux questions suivantes : La formation supplémentaire de la phase U peut-elle provoquer une expansion conduisant à une dégradation ? La formation de cette phase peut-elle se produire dans les enrobés que nous étudions ? Une réponse positive à ces deux questions permettrait d'expliquer en partie la dégradation des enrobés de déchet sulfaté - ciment.

III.1. Mise en évidence de la formation de la phase U supplémentaire

III.1.1. Phase U primaire et phase U secondaire

Comme nous avons défini l'ettringite primaire et l'ettringite secondaire dans la partie précédente, nous appelons ici la phase U formée à partir des anhydres et de l'eau de gâchage au cours de l'hydratation et du durcissement la phase U primaire, par contre la phase U formée à partir des anhydres résiduels ou des autres hydrates déjà formés après le durcissement par apport d'eau externe la phase U supplémentaire ou secondaire.

L'hydratation du ciment avec l'eau de gâchage entraîne une diminution du volume absolu total : le volume de l'hydrate formé est inférieur à la somme des volumes initiaux de l'anhydre et de l'eau. C'est le phénomène de la contraction Le Chatelier. Les hydrates primaires combleront la porosité et rendent la structure compacte pendant le durcissement. Ils n'entraînent pas de risques d'expansion importante. Les hydrates secondaires se forment par apport d'eau externe après le durcissement. La moindre augmentation du volume des hydrates peut alors provoquer un gonflement important.

Cette définition peut s'étendre à tous les hydrates, tels que CSH, AH₃, ettringite etc., mais les hydrates secondaires se distinguent en deux catégories : ceux qui ne sont pas détériorants comme CSH, AH₃ et ceux qui sont détériorants comme le gypse et l'ettringite. A quelle catégorie appartient la phase U ?

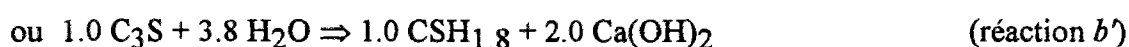
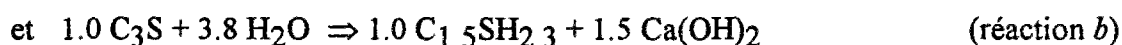
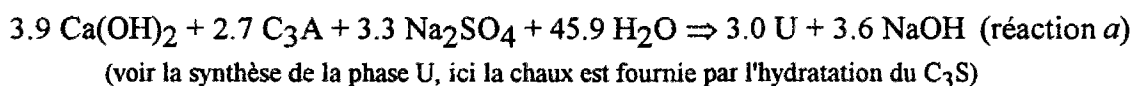
III.1.2. Conception des essais

Nous avons choisi un système simple **C₃A-C₃S-Na₂SO₄-H₂O** pour étudier la formation de phase U supplémentaire. Les matériaux utilisés sont C₃A de synthèse, C₃S de

synthèse et Na₂SO₄ pur. Pour mélanger ces constituants et prévoir les phases après réactions, nous avons fait les hypothèses suivantes :

- 1) La composition chimique de la phase U est 4CaO.0.9Al₂O₃.1.1SO₃.0.5Na₂O.16H₂O.
- 2) C₃A est hydraté avec Na₂SO₄ par l'eau de gâchage disponible en phase U, la Ca(OH)₂ nécessaire est fournie par l'hydratation du C₃S.
- 3) C₃S est hydraté en C_{1.5}SH_{2.3} pour le cas du CPA. Puisque le C-S-H peut exister sous d'autres formes, C_{1.0}SH_{1.8} pour le mélange CPA / laitier par exemple, nous avons également effectué le calcul pour ce type de C-S-H. Il faut signaler que le milieu interstitiel est très alcalin, le rapport C/S devrait être relativement faible que les valeurs habituelles (C/S=1.8 pour le CPA, C/S=1.3 pour le CLK)

Les réactions potentielles sont décrites selon les formules suivantes :



Le tableau 3.07 donne les résultats du calcul stoechiométrique pour tous les réactifs nécessaires à ces réactions complètes.

Tableau 3.07 : Calcul des rapports critiques pour les composés en équivalence

Réaction potentielle	Unité	Réactifs				Produits	
		C ₃ A	C ₃ S (CH)	N \bar{S}	H ₂ O	U	NaOH
réaction a	mole	2.70	/ (3.90)	3.30	45.90	3.00	3.60
réaction b	mole	/	2.60 (/)	/	9.88	/	/
réaction b'	mole	/	{1.95 (/)}	/	{5.85}	/	/
système entier	mole	2.70	2.60 (/) {1.95 (/)}	3.30	55.78 {51.75}	3.00	3.60
a + b ou {a + b'}	g	729.54	593.66 (/) {445.20 (/)}	468.73	1004.88 {932.28}	2170.14	144.00
rapports critiques	mole	C ₃ A / N \bar{S} = 0.818	C ₃ S / N \bar{S} = 0.788 {0.591}	/	H ₂ O / N \bar{S} = 16.90 {15.68}	/	/
	masse	C ₃ A / N \bar{S} = 1.556	C ₃ S / N \bar{S} = 1.267 {0.950}	/	H ₂ O / N \bar{S} = 2.144 {1.989}	/	/
Rapport critique massique C ₃ S/C ₃ A (pour fournir la chaux nécessaire) est 0.814 {0.610 pour réaction b'}.							

Pour une quantité du C_3A arbitrairement fixée, 2.70 moles par exemple, la quantité des autres réactifs de la réaction a est équivalente à celle du C_3A , soit 3.30 moles $N\bar{S}$, 3.90 moles CH et 45.90 moles H_2O . La portlandite nécessaire dans la réaction a (3.90 moles) est fournie par la réaction b (ou b') qui exige également une quantité équivalente de C_3S (2.60 moles) et de H_2O (9.88 moles). Ainsi nous pouvons obtenir pour 2.70 moles de C_3A la quantité équivalente de C_3S , $N\bar{S}$, H_2O et tous les rapports critiques par rapport au sulfate de sodium tels que $C_3A / N\bar{S}$, $C_3S / N\bar{S}$ et $H_2O / N\bar{S}$ dans le système entier composé de C_3A , C_3S , $N\bar{S}$ et H_2O .

Nous avons envisagé deux types de phénomène expansif par formation de la phase U secondaire par apport d'eau externe :

- 1) la formation de la phase U secondaire se produit uniquement par apport d'eau externe,
- 2) la formation de la phase U secondaire se produit par apport d'eau externe d'une part et par apport du sulfate externe d'autre part.

Pour que la réaction a ne s'interrompe en aucun cas par manque de portlandite, nous introduisons une quantité de C_3S suffisante dans le système telle que le rapport C_3S / C_3A soit supérieur au rapport critique (0.814).

Pour étudier le phénomène expansif de type 1, il faut qu'il reste encore des anhydres de C_3A et de Na_2SO_4 après l'épuisement de l'eau de gâchage. Pour étudier le phénomène expansif de type 2, il faut en plus qu'il reste des anhydres de C_3A après l'épuisement de Na_2SO_4 initialement introduit et que la source externe de Na_2SO_4 soit maintenue pour l'hydratation ultérieure. Ces deux types de phénomène expansif nécessitent un rapport $C_3A / N\bar{S}$ supérieur au rapport critique 1.556 et un rapport $H_2O / N\bar{S}$ inférieur au rapport critique 2.144 {1.989}.

En effet, nos essais ont été conduits sur le mélange de composition suivante : $C_3S / C_3A = 1.000 > 0.814$, $C_3A / N\bar{S} = 1.667 > 1.556$, $H_2O / N\bar{S} = 1.500 < 2.144 \{1.989\}$.

Les éprouvettes sont confectionnées avec la solution de sulfate dans les flacons plastiques bien étanches pour éviter l'évaporation. Elles sont démoulées après 3 jours, puis montées sur la chaîne de mesure de gonflement en continu. Deux solutions de conservation ont été utilisées : l'une à 3 moles / litre de soude (3M) pour assurer la stabilité de la phase U et un apport d'eau externe, l'autre à 3 moles / litre de soude théoriquement saturée en sulfate de sodium (1.8 mole / litre environ) (3M($N\bar{S}$)) pour la stabilité de la phase U, un apport d'eau externe, et en plus un apport du sulfate de sodium. La première solution est pour le phénomène expansif de type 1 et la deuxième pour le type 2.

III.1.3. Résultats et discussion

Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous pouvons estimer l'amplitude de l'expansion des mélanges conservés dans les deux solutions choisies. Les réactions en jeu sont la réaction *a* et la réaction *b*. Les caractéristiques physico-chimiques des composés concernants dans le système sont indiqués dans l'annexe 3.03.

La variation volumique *V* pour former une mole de la phase U (réaction *a*) en consommant 0.9 mole C₃A s'obtient donc :

1) uniquement par apport d'eau externe

$$V = [(370.96 \cdot 3.0 + 18.78 \cdot 3.6) - (33.22 \cdot 3.9 + 90.07 \cdot 2.7 + 53.00 \cdot 3.3)] / 3 \\ = 210.58 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

2) par apport d'eau externe et du sulfate externe

$$V = [(370.96 \cdot 3.0 + 18.78 \cdot 3.6) - (33.22 \cdot 3.9 + 90.07 \cdot 2.7)] / 3 \\ = 269.25 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

La composition du mélange est C₃S/C₃A = 1.000, C₃A/N \bar{S} = 1.667, H₂O/N \bar{S} = 1.500. Le tableau 3.08 indique le calcul approximatif de l'amplitude de l'expansion dans le mélange dont la quantité C₃A est initialement fixée à 1000 g.

Tableau 3.08 : Calcul approximatif du taux d'expansion dans le mélange C₃A+C₃S+Na₂SO₄

Stade d'hydrat.	Réactifs disponibles dans le système (g)				U formée (mole)	Variation volumique	Expansion linéaire (10 ⁻⁶)
	C ₃ A	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	C ₃ S			
t = 0	1000	600	900	(1000)	0	Vol. initial :	
t = t ₀	346.83	180.22	0	(/)	2.697	1776.70 cm ³	/
t = t ₁ > t ₀ Eau externe	66.40	0	externe	(/)	+ 1.154	+ 243.01 cm ³	+ 45590
t = t ₂ > t ₁ Na ₂ SO ₄ externe (Eau externe)	0	externe	externe	(/)	++ 0.273	++73.50 cm ³	++ 13790

Nous remarquons que l'expansion estimée peut atteindre 45600 μm / m pour l'éprouvette conservée dans la solution de soude à 3 moles / litre et 59400 (45600 + 13800) μm / m pour l'éprouvette conservée dans la solution de soude à 3 moles / litre saturée en sulfate de sodium.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 3.09. L'expansion linéaire exprimée en μm / m évolue en fonction de deux paramètres : l'échéance et le mode de

conservation, les éprouvettes ayant été conservées pendant quatre mois environ dans les deux solutions : soude à 3 moles / litre et soude à 3 moles / litre saturée en sulfate de sodium.

Le premier fait important à enregistrer a trait à l'expansion énorme après l'immersion quel que soit le mode de conservation : les gonflements atteignant $40000 \mu\text{m} / \text{m}$ à l'échéance de 20 jours, les éprouvettes sont fissurées ou dégradées. Ce phénomène expansif ne peut s'expliquer que par formation de la phase U secondaire, car il ne peut se produire que cette formation dans le système étudié.

Il est intéressant de trouver que les résultats expérimentaux et les résultats estimés s'accordent avec une bonne approximation, surtout pour l'éprouvette conservée dans la solution de soude à 3 moles / litre. Pour l'éprouvette conservée dans la solution de soude à 3 moles / litre saturée en sulfate de sodium, l'expansion mesurée est plus élevée que l'expansion estimée. Le décalage pourrait s'expliquer par le fait que l'éprouvette conservée dans cette solution est énormément fissurée et déformée.

Par ailleurs nous avons remarqué que les expansions démarrent quasiment simultanément pour les deux milieux de conservation mais qu'elles progressent avec des allures différentes. L'expansion de l'éprouvette conservée dans la solution de soude à 3 moles / litre augmente rapidement à courte échéance et atteint un niveau presque stable au bout de trois semaines alors que celle de l'éprouvette conservée dans la solution de soude à 3 moles / litre saturée en sulfate augmente moins rapidement à courte échéance mais elle rattrape la première et se poursuit jusqu'à plus de $80000 \mu\text{m}/\text{m}$ pendant la conservation.

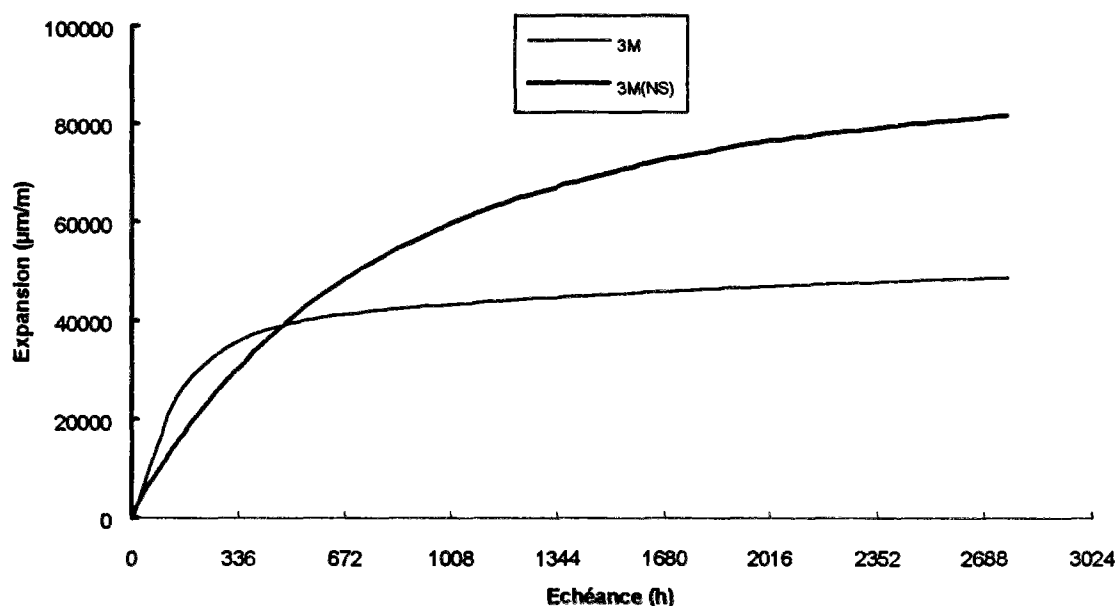


Figure 3.09 : Expansion linéaire du mélange $\text{C}_3\text{A} - \text{C}_3\text{S} - \text{N}\bar{\text{S}} - \text{H}_2\text{O}$ conservé dans la solution de soude à 3 mole/l (3M) et la solution de soude à 3 mole/l saturée en sulfate de sodium (3M(N $\bar{\text{S}}$))

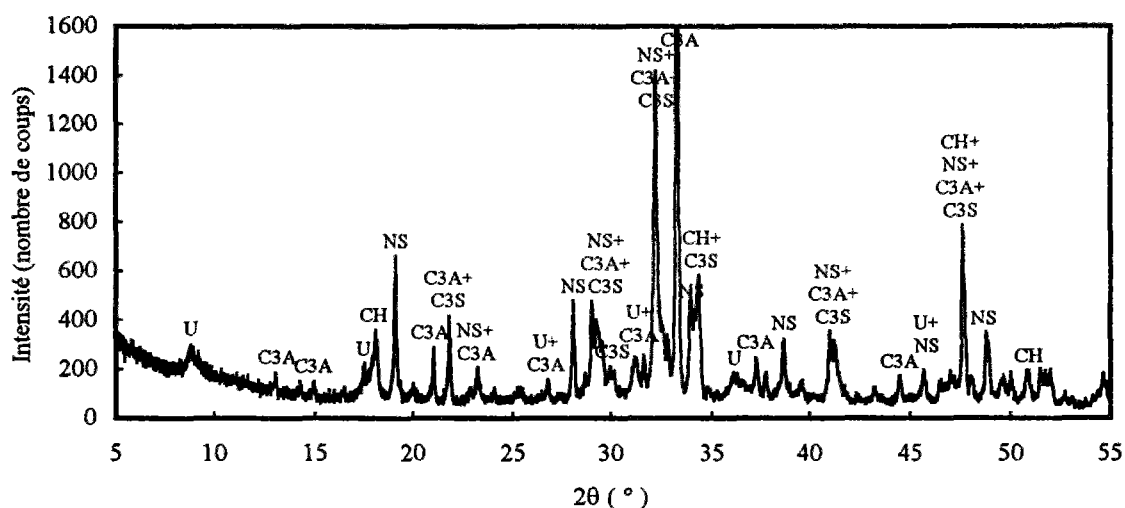
L'analyse des diagrammes des rayons X des éprouvettes juste avant l'immersion et à la fin des essais est indiquée dans la figure 3.10. On remarque tout de suite la distinction très nette de la quantité de la phase U avant et à la fin de l'immersion. L'intensité du pic typique de la phase U à $d = 10.00 \text{ \AA}$ a augmenté de 30 à 120 environ pour la conservation en soude à 3 moles / litre et à 180 pour la conservation en soude de 3 moles / litre saturée en sulfate de sodium. Ceci montre une formation importante de la phase U secondaire dans le système étudié.

Puisqu'il ne s'agit pas de la transformation des phases dans les éprouvettes, ni d'échange ionique important entre les éprouvettes et les solutions de conservation (représentative de la solution interstitielle), l'expansion des éprouvettes est liée évidemment à la formation de la phase U secondaire et la force mise en jeu provient probablement de l'effet stérique : la formation de la phase U se poursuit par apport d'eau extérieure, mais l'espace nécessaire pour contenir ces hydrates supplémentaires se produit seulement par l'augmentation du volume apparent de la matière.

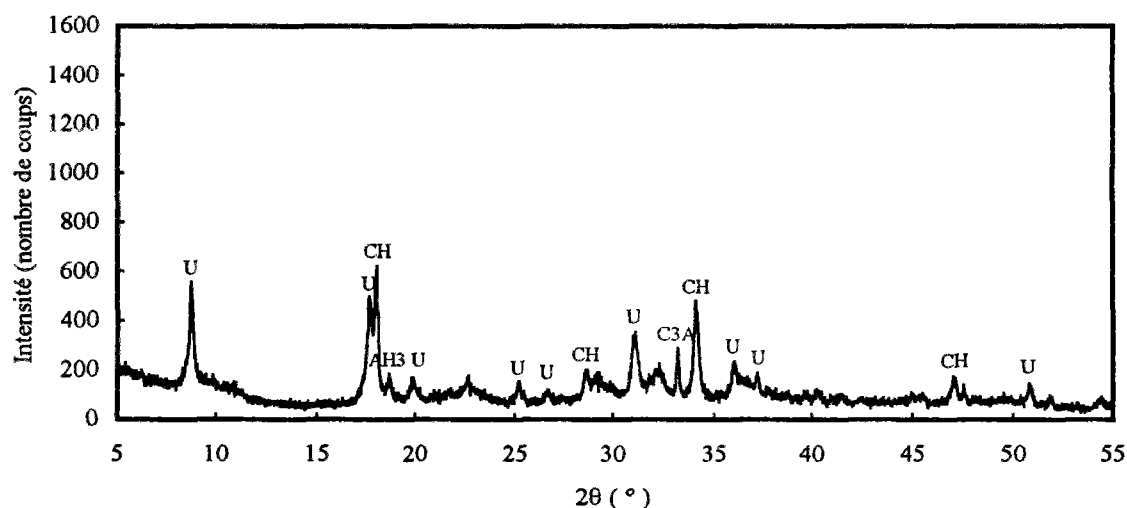
L'évolution des pics caractéristiques du C_3A avance une autre preuve de cette formation. En effet, la diminution de la hauteur des pics caractéristiques du C_3A indique la formation de la phase U car elle est le seul hydrate formé aux dépens du C_3A dans le système étudié. Ainsi nous prenons le pic typique du C_3A à $d = 2.69 \text{ \AA}$. Au départ il est intense : il reste du C_3A anhydre considérable après l'hydratation primaire du système, à la fin de l'immersion : il est devenu très faible dans le cas de la conservation dans la solution de soude à 3 moles / litre et encore beaucoup plus faible dans le cas de la conservation dans la solution de soude à 3 moles / litre saturée en sulfate. La formation de la phase U secondaire est bien évidente.

La différence d'intensité des pics caractéristiques (tant pour la phase U que pour le C_3A) entre les deux modes de conservation s'explique par le fait qu'il y a l'apport externe de sulfate permettant de former plus de phase U secondaire et consommer donc plus de C_3A dans le second milieu.

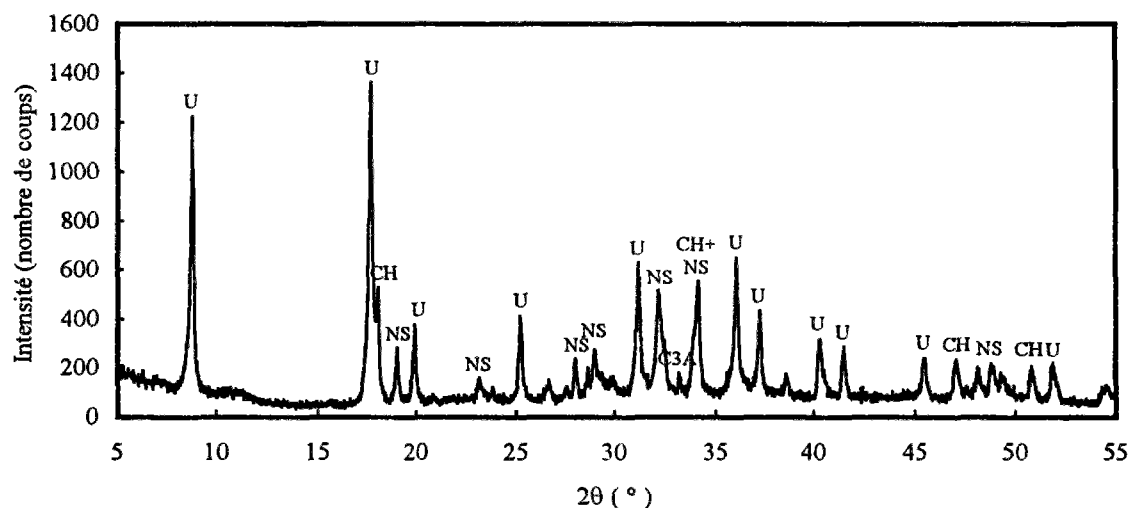
Les pics caractéristiques du sulfate de sodium n'évoluent pas de la même façon que ceux du C_3A . Ils sont intenses avant l'immersion car l'eau de gâchage n'est pas suffisante pour le consommer entièrement en phase U. A la fin de l'immersion, le sulfate est presque épuisé dans le cas de la conservation dans la solution de soude à 3 moles / litre, car l'hydratation secondaire nécessite la quantité correspondante du sulfate et de C_3A , et le C_3A dans le système est en excès non seulement par rapport à l'eau de gâchage mais aussi par rapport au sulfate. Par contre pour la conservation en soude de 3 moles / litre saturée en sulfate, le sulfate reste encore assez important grâce à l'apport du sulfate externe par la solution de conservation en tout le temps.



(a) Analyse DRX avant l'immersion



(b) Analyse DRX après l'immersion en soude de 3 moles / litre



(c) Analyse DRX après l'immersion en soude de 3 moles / litre saturée en sulfate

Figure 3.10 : Diagrammes DRX des éprouvettes C₃A - C₃S - NS⁻ - H₂O avant et après l'immersion (DRX : 40kV/25mA, K α (Cu), 3s/0.02°)

Quant à la portlandite, les pics caractéristiques sont très nets dès le départ, En effet, la réaction du C_3S est rapide et la quantité de C_3S mis dans le système a été calculée par rapport à la quantité nécessaire pour offrir suffisamment de portlandite au profit de la formation de la phase U (tableau 3.07). Après l'immersion, on observe une quantité plus importante de la portlandite car l'hydratation du C_3S s'est poursuivie dans les deux cas. La quantité de portlandite est légèrement plus faible dans le cas de la conservation dans la solution de soude à 3 moles / litre saturée en sulfate car la formation plus importante de la phase U secondaire exige plus de portlandite.

Ainsi nous pouvons conclure que :

- la formation de la phase U secondaire est possible,
- la phase U secondaire est gonflante, ce gonflement étant du à un effet stérique.

Fort de ces résultats, il est maintenant nécessaire d'évaluer la situation minéralogique des enrobés avant leur immersion dans l'eau pour déterminer si les conditions favorables au développement du mécanisme précédemment mis en évidence sont réunies dans les enrobés.

III.2. Prévion de l'expansion par formation de la phase U dans les enrobés

III.2.1. Répartition massique des hydrates dans les enrobés

III.2.1.a. Modélisation préliminaire

- Hypothèses :

A partir des résultats d'examen minéralogique des enrobés (cf. II.2. de la présente partie) et en nous basant sur la chimie du ciment, nous avons posé les hypothèses suivantes :

i) Al_2O_3 et Fe_2O_3 jouent le même rôle. Fe_2O_3 existe sous forme minéralogique de C_4AF dans le ciment. Nous savons que dans l'hydratation du ciment traditionnel, l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF donne, plus lentement, les mêmes hydrates que le C_3A , en substituant Al par Fe, tels que $C_4(A,F)H_{13}$, $C_3(A,F)H_6$, $3CaO.(Al,Fe)_2O_3.CaSO_4.12H_2O$ et $3CaO.(Al,Fe)_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$. Les études de Dosch (1967) montrent que la phase U comme le monosulfoaluminate, appartient au groupe des structures stratifiées hexagonales. Il est donc raisonnable de supposer que Fe_2O_3 contribue à la formation de la phase U au même titre que Al_2O_3 . Pour des raisons d'écriture, nous notons A l'ensemble de Al_2O_3 et Fe_2O_3 et U la phase U correspondante. Dans le calcul, la masse molaire de A prend la moyenne de la masse molaire de Al_2O_3 et Fe_2O_3 dans le liant anhydre.

ii) A est combiné en U et C_4AH_{13} . L'examen minéralogique des enrobés a montré la présence de C_4AH_{13} dans le système, mais l'analyse n'a pas pu aboutir à des résultats quantitatifs. Dans notre modèle, nous avons introduit une proportion paramétrique entre C_4AH_{13} et la phase U.

iii) SiO_2 est complètement combiné avec CaO et H_2O en C-S-H. Le C-S-H peut exister sous différentes formes selon le type du ciment : $C_{1.5}SH_{2.3}$ pour CPA et $C_{1.0}SH_{1.8}$ pour CLK. Il faut signaler que nous avons pris le rapport C/S relativement plus faible que dans les ciments traditionnels (C/S=1.8 pour CPA et C/S=1.3 pour CLK) en raison de la forte alcalinité dans le milieu étudié.

iv) SO_3 est combiné en phase U et en Na_2SO_4 anhydre noté par NS .

v) Le reste de CaO s'hydrate en $Ca(OH)_2$.

vi) Le reste de Na_2O s'hydrate en NaOH. La quantité de NaOH est conditionnée par la proportion relative entre C_4AH_{13} et la phase U ; en effet, plus élevée cette proportion, la part disponible de SO_3 pour former Na_2SO_4 anhydre est plus importante, le sodium se retrouvant sous forme de soude dans la solution devient par conséquent de plus en plus faible. La modélisation prend fin lorsque la valeur de la soude devient nulle ou négative. Il faut signaler que la concentration en NaOH doit être supérieure à une valeur limite vis-à-vis de la stabilité de la phase U, parce qu'elle n'est stable qu'en équilibre avec la soude concentrée.

vii) MgO et K_2O s'hydratent en $Mg(OH)_2$ et en KOH respectivement.

viii) Les autres oxydes de faible quantité ou non identifiés dans le liant anhydre restent inchangés dans le système.

En conclusion, ces hypothèses peuvent aboutir à un état final du système comprenant les composés suivants : C-S-H, C_4AH_{13} , U, $Ca(OH)_2$, Na_2SO_4 anhydre, $Mg(OH)_2$, KOH, NaOH, oxydes non identifiés et l'eau libre éventuelle.

- Equations et condition aux limites :

A partir de la composition du liant utilisé, la concentration du déchet en sulfate de sodium et le taux d'incorporation, nous avons établi selon les hypothèses prises les équations en fonction de la quantité molaire de C_4AH_{13} pour calculer la répartition massique (en g) des hydrates, la masse du liant étant fixée à 1000 g.

Pour une comparaison nette entre les différents types d'enrobé, il est préférable de transformer la répartition massique des hydrates à partir de 1000 g de liant en répartition

massique dans un volume identique pour tous les types. En effet, nous avons divisé la quantité des hydrates (pour 1000 g de liant initial) par le volume correspondant du mélange frais (volume de 1000 g de liant + volume de déchet), ainsi nous avons obtenu la **répartition massique volumique**. Les densités utilisées sont : 3.15 g/cm^3 pour le ciment CPA, 2.90 g/cm^3 pour le laitier et 1.18 g/cm^3 pour la solution Na_2SO_4 .

La condition aux limites est $\text{NaOH} \geq 0$.

La modélisation a été exploitée sur toutes les configurations que nous avons citées précédemment : les enrobés incorporant la solution Na_2SO_4 à 250 g/kg de rapport massique déchet sur le liant de 0.33 pour CPA25, 0.58 pour PLB25, 0.59 pour PLC25 et les enrobés incorporant la solution Na_2SO_4 à 200 g/kg de rapport massique déchet sur le liant de 0.50 pour tous les trois CPA20, PLB20, PLC20).

Les équations issues de la modélisation pour ces six configurations sont regroupées en annexe 3.04.

- Résultats et discussion :

Les résultats sont représentés sur les figures 3.11A, 3.11B et 3.11C.

Nous remarquons tout d'abord l'insuffisance systématique d'eau. Ceci signifie que l'hydratation des liants est incomplète. Il subsiste donc des anhydres, surtout ceux qui s'hydratent lentement, comme C_2S et C_4AF et le laitier.

Dans le cas du liant CPA, la prise en compte de C-S-H moins riches en eau d'hydratation ($\text{C}_{1.5}\text{SH}_{1.5}$ au lieu de $\text{C}_{1.5}\text{SH}_{2.3}$) ne suffit pas à compenser le déficit en eau obtenu à partir de l'hypothèse d'une hydratation complète du système car l'insuffisance d'eau est trop importante.

Le liant PLB est un mélange de CPA (58%) et de laitier (42%). La modélisation confirme l'insuffisance d'eau pour l'hydratation complète, elle montre aussi clairement que c'est Na_2SO_4 qui limite la formation de la phase U dans les enrobés. Ceci peut s'expliquer par le fait que le laitier apporte plus d' Al_2O_3 que le CPA. Quand la quantité de C_4AH_{13} diminue, la concentration de la phase U augmente et le Na_2SO_4 est incorporé dans la phase U.

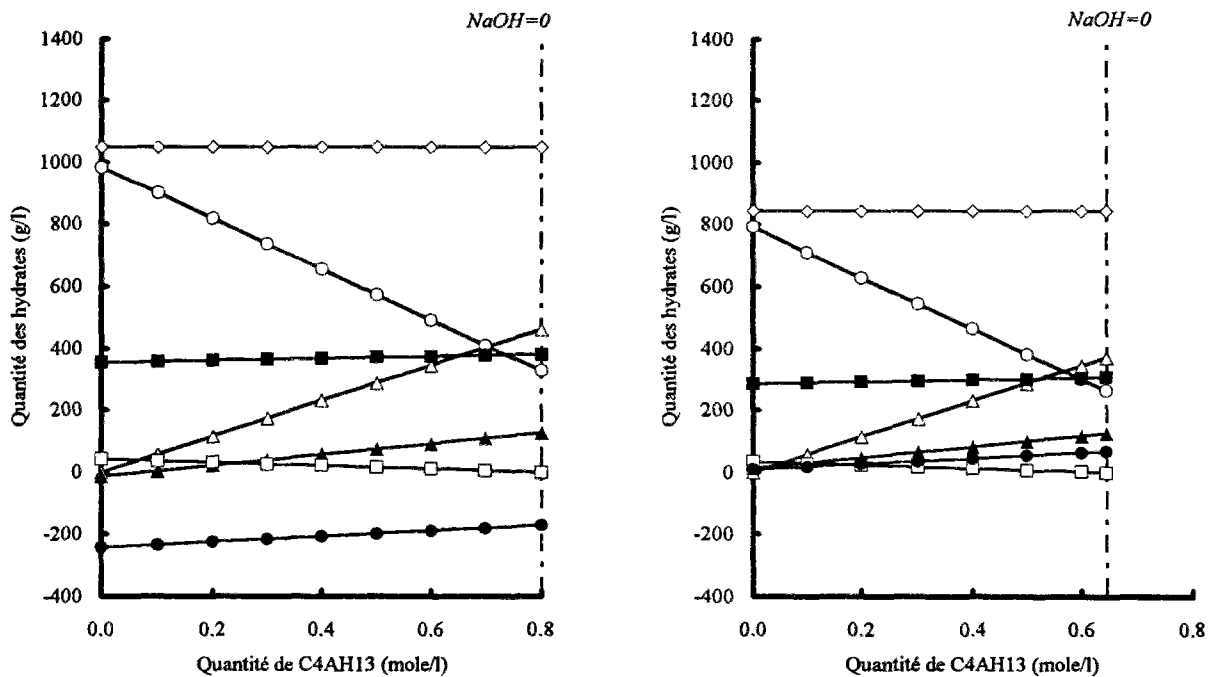
Quant au liant PLC qui contient encore plus de A dans le liant (70% du laitier), le modèle n'est pas valable du tout à cause non seulement de la valeur négative de l'eau et de la valeur négative de Na_2SO_4 pour faibles quantités de C_4AH_{13} , mais surtout de la valeur négative de CaO à tout moment.

Rappel de la composition des enrobés

Référence des liants	Liants	Composition des enrobés
CPA	100% CPA	CPA25: Solution 25% Na ₂ SO ₄ / Liant A = 0.33
		CPA20: Solution 20% Na ₂ SO ₄ / Liant A = 0.50
PLB	58% CPA + 42% laitier	PLB25: Solution 25% Na ₂ SO ₄ / Liant B = 0.58
		PLB20: Solution 20% Na ₂ SO ₄ / Liant B = 0.50
PLC	30% CPA + 70% laitier	PLC25: Solution 25% Na ₂ SO ₄ / Liant C = 0.59
		PLC20: Solution 20% Na ₂ SO ₄ / Liant C = 0.50

Légende des courbes:

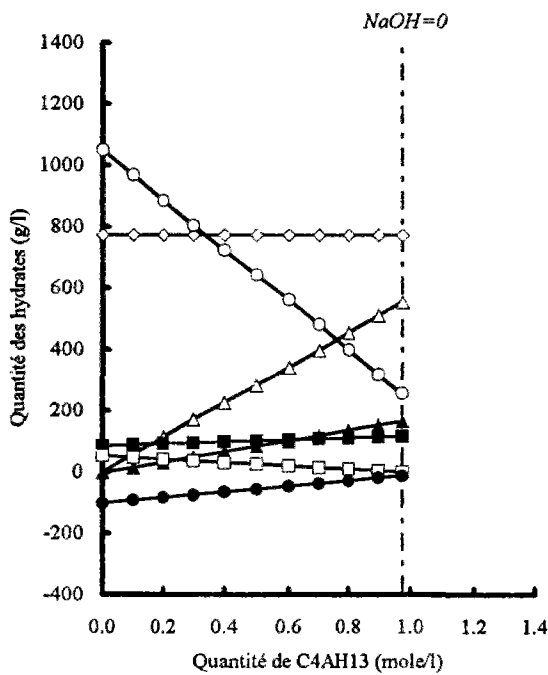
---△---	---◇---	---○---	---▲---	---■---	---□---	---●---
C ₄ AH ₁₃	CSH	phase U	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	NaOH	H ₂ O



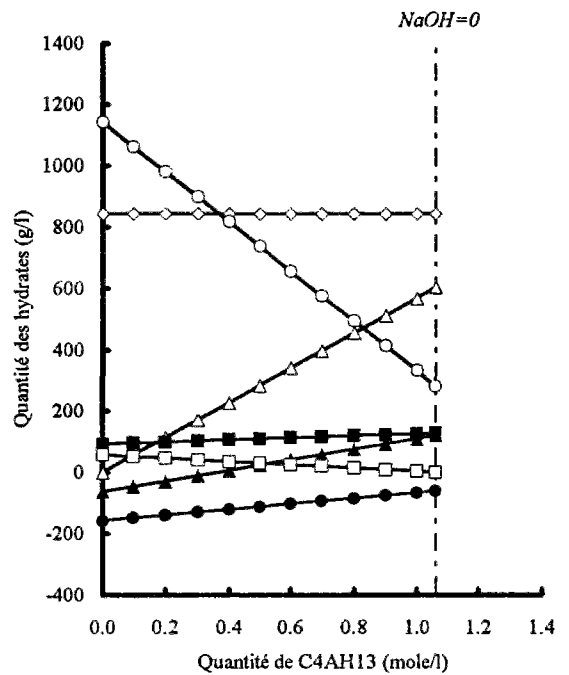
Composition CPA25 - liant 100%CPA
Solution Na₂SO₄ 25% : Liant = 0.33 : 1.0

Composition CPA20 - liant 100%CPA
Solution Na₂SO₄ 20% : Liant = 0.50 : 1.0

Figure 3.11A : Modélisation préliminaire de l'enrobé CPA par bilan massique

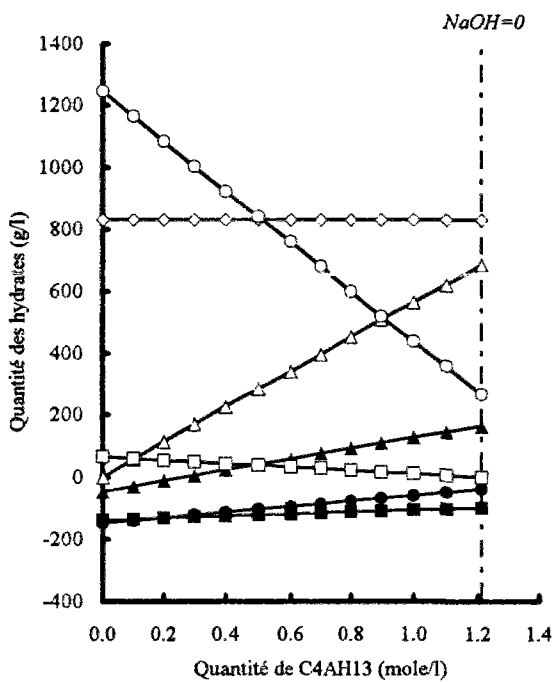


Composition PLB25 - liant 58%P + 42%L
Solution Na₂SO₄ 25% : Liant = 0.58 : 1.0

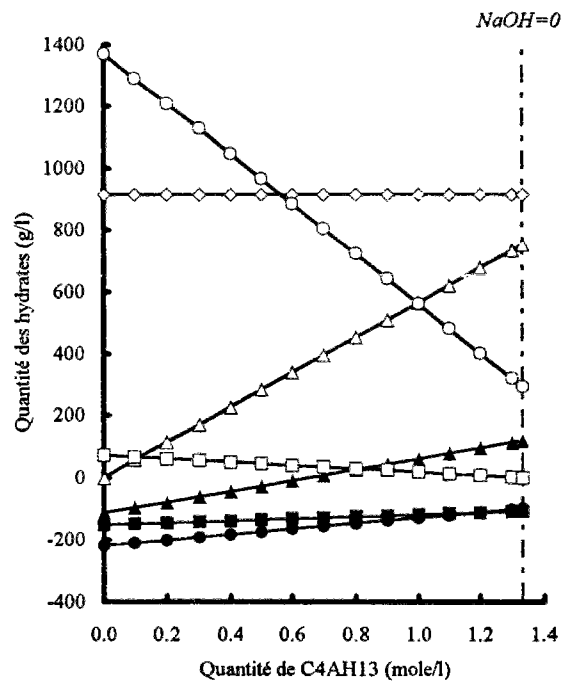


Composition PLB20 - liant 58%P + 42%L
Solution Na₂SO₄ 20% : Liant = 0.50 : 1.0

Figure 3.11B : Modélisation préliminaire de l'enrobé PLB par bilan massique



Composition PLC25 - liant 30%P + 70%L
Solution Na₂SO₄ 25% : Liant = 0.59 : 1.0



Composition PLC20 - liant 30%P + 70%L
Solution Na₂SO₄ 20% : Liant = 0.50 : 1.0

Figure 3.11C : Modélisation préliminaire de l'enrobé type C par bilan massique

Nous savons que la chaux consommée au profit de la formation de la phase U est fournie par l'ajout direct (voire la synthèse de la phase U) ou par l'hydratation du C_3S ou C_2S (cf. III.1. de la présente partie) ou encore peut-être par l'hydratation du laitier lui même. En effet, par rapport au CPA, le laitier contient plus de SiO_2 et Al_2O_3 et moins de CaO , donc la quantité de la phase U calculée à partir de Al_2O_3 dans la modélisation a été certainement surestimée dans le cas des enrobés PLC.

III.2.1.b. Modélisation améliorée

- Hypothèses supplémentaires :

Au cours de la modélisation préliminaire pour déterminer la répartition massique des hydrates formés dans les enrobés, nous avons remarqué que la quantité d'eau est insuffisante pour l'hydratation complète des liants dans tous les cas. D'ailleurs, le modèle ne s'adapte pas à la configuration PLC parce que les calculs faits ont surestimé la formation de la phase U et ont abouti à une valeur négative pour CaO . Pour obtenir une composition finale et un bilan volumique plus réalistes, nous allons introduire les taux d'hydratation du C_2S , C_4AF et du laitier dans la modélisation améliorée.

En effet, les minéraux du ciment présentent des vitesses d'hydratation différentes. C_3A et C_3S sont les composés les plus réactifs, ils s'hydratent plus vite que C_2S et C_4AF . L'hydratation de C_3S et C_3A a lieu dès la mise en contact du ciment anhydre avec l'eau et entraîne un effet thermique important dès les premières échéances. Elle n'évolue pas de façon sensible entre 28 jours et 6 mois alors que C_2S et C_4AF continuent à s'hydrater progressivement. En cas d'insuffisance d'eau de gâchage, la plupart, voire la totalité, de C_3S et C_3A peuvent donc s'hydrater à une échéance déterminée tandis que C_2S et C_4AF ne s'hydratent que partiellement. Entre C_4AF et C_2S , le premier s'hydrate plus vite que le second et cette différence de cinétique d'hydratation devient plus importante si l'on prend en compte l'effet thermique produit par l'hydratation de C_3S et C_3A . Selon Copland et Kantro (1960), les taux d'hydratation de C_3A et de C_3S atteignent plus de 70% pendant les deux premiers jours alors que C_4AF ne s'hydrate que 40% environ et C_2S 20%.

Bien que les laitiers vitreux soient hydrauliques dès qu'ils sont activés, la vitesse d'hydratation est beaucoup plus lente que celle des ciments Portland (Regourd et al., 1980). D'un point de vue chimique, l'hydratation d'un mélange de ciment et de laitier est différente de celle des ciments Portland, la portlandite libérée par l'hydratation des silicates du clinker (qui intervient en premier) constitue un des activants du laitier, on trouve de moins en moins de portlandite au fur et à mesure qu'augmente la teneur du laitier ou que l'hydratation du laitier se poursuit.

Pour la modélisation plus réaliste, certaines hypothèses supplémentaires concernant l'hydratation du C_2S , C_4AF et laitier ont été prises :

i) L'hydratation s'avance jusqu'à épuisement d'eau de gâchage, ceci correspond à la composition finale du système des enrobés. Nous supposons que C_3S et C_3A s'hydratent complètement, mais C_2S et C_4AF peuvent rester partiellement anhydres pour l'enrobé à base du liant CPA, et que les minéraux du CPA s'hydratent complètement mais le laitier peut rester partiellement anhydre pour les enrobés à base des liants PLB et PLC. On a donc introduit le taux d'hydratation paramétrique du C_4AF pour l'enrobé à base du liant CPA et le taux d'hydratation paramétrique du laitier pour les enrobés à base des liants PLB et PLC. Dans l'enrobé à base du liant CPA, on suppose en plus que le taux d'hydratation de C_2S est approximativement la moitié de celui de C_4AF (Copland et Kantro, 1960).

ii) La formation potentielle de la phase U prend fin lorsqu'un des réactifs est consommé totalement à l'exception de l'eau qui peut être apportée de l'extérieur. Les oxydes concernés sont CaO , Al_2O_3 , SO_3 et Na_2O . Nous discutons spécifiquement le cas de l'oxyde CaO qui a produit les inconvénients pour la composition PLC dans la modélisation précédente. En effet, au fur et à mesure que la proportion de laitier augmente, la proportion de CaO dans le système diminue alors que celle de Al_2O_3 augmente, $Ca(OH)_2$ libérée par l'hydratation du clinker devient donc de plus en plus faible. A partir des études de Regourd et al. (1976, 1980) sur l'hydratation du laitier et de notre étude du système $CaO-Al_2O_3-SO_3-Na_2O-H_2O$ (cf. deuxième partie), nous supposons que :

- l'activation du laitier est initialement mixte car il subsiste le sulfate, la portlandite libérée par l'hydratation du clinker et la phase interstitielle est très concentrée en soude. Les produits d'hydratation du laitier sont ainsi C-S-H, la phase U et C_4AH_{13} qui existe au minimum.

- l'activation devient sulfatique si la portlandite est épuisée. Les produits d'hydratation sont ainsi C-S-H, la phase U, $Al(OH)_3$ et C_4AH_{13} au minimum.

- l'activation devient calcique si le sulfate est épuisé avant la portlandite. Les produits d'hydratation sont ainsi C-S-H et C_4AH_{13} .

- l'activation devient alcaline si la portlandite et le sulfate sont tous épuisés. Les produits d'hydratation sont ainsi C-S-H, C_4AH_{13} et C_2ASH_8 .

iii) Les cas où C_4AH_{13} se produit au maximum correspondent à l'instabilité extrême du système, et inversement C_4AH_{13} au minimum correspond à la stabilité du système. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que C_4AH_{13} peut se transformer en phase U en présence de chaux et de sulfate et en $Al(OH)_3$ en absence de la chaux, par apport d'eau de gâchage ou

d'eau extérieure. Puisque la concentration en NaOH diminue quand la concentration de C_4AH_{13} augmente et qu'une faible concentration de la soude correspond à une phase U instable, donc la quantité maximale de C_4AH_{13} peut s'obtenir de telle façon que la concentration de la soude (par rapport de l'eau libre dans le système) ne soit pas inférieure au seuil déterminé (0.5 mole/l selon Dosch, cf. 2^{ème} partie). Du point de vue pratique, C_4AH_{13} au minimum correspond au système stable et nous nous y intéressons spécifiquement.

- Equations et conditions aux limites :

La modélisation est plus compliquée que la préliminaire. La prise en compte des différentes activations aboutit aux différents systèmes d'équations. Nous avons regroupé ces équations en annexe 3.05, y compris les conditions correspondantes.

Il est également préférable de transformer les valeurs calculées à partir de 1000 g de liant initial en répartition massique volumique, les densités du ciment CPA, du laitier et de la solution Na_2SO_4 étant indiquées dans la modélisation préliminaire.

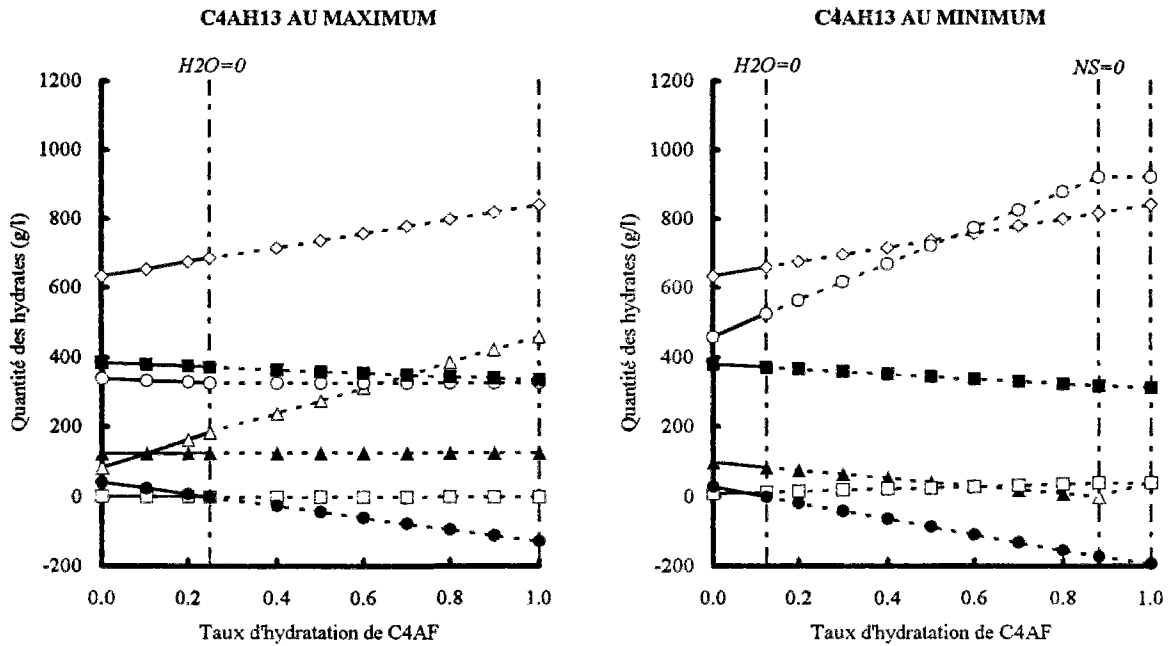
- Résultats et discussions :

Les résultats pour six compositions CPA25, CPA20, PLB25, PLB20, PLC25 et PLC20 d'enrobé sont indiqués dans les figures 3.12A, 3.12B et 3.12C.

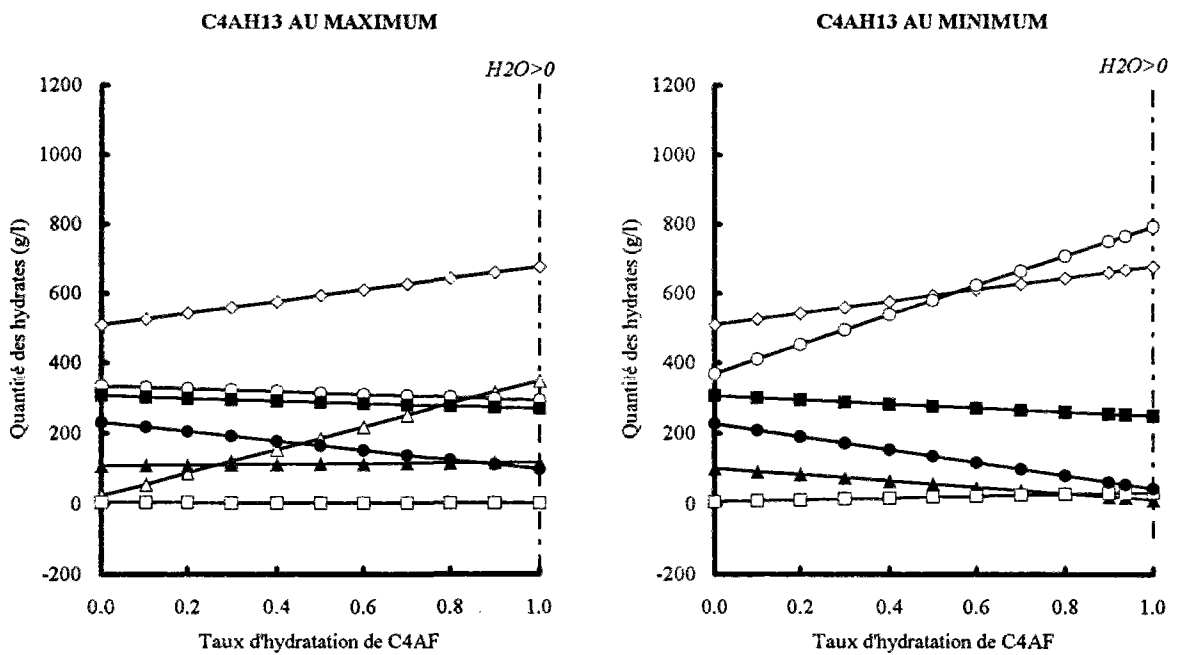
Les traits continus représentent l'hydratation du système avec l'eau de gâchage qui correspondent à l'état ultime, les traits discontinus représentent l'hydratation secondaire du système par apport d'eau extérieure après la consommation totale de l'eau de gâchage jusqu'à l'hydratation complète du liant. Ceci nous permet de comparer facilement la formation de la phase U supplémentaire et la quantité totale de la phase U dans différentes configurations.

Nous remarquons que le modèle amélioré permet de suivre l'évolution massique et minéralogique dans différents types d'enrobés. L'état ultime des enrobés est bien défini et l'hydratation secondaire par apport d'eau externe est bien décrite. Les inconvénients du modèle préliminaire sont surmontés par la prise en compte de l'activation du laitier. Le modèle amélioré est donc beaucoup plus réaliste.

L'exploitation de ces résultats massiques en terme de volume d'hydrates supplémentaires théoriques va nous permettre d'évaluer l'expansion potentielle des différents enrobés en présence d'une source d'eau externe. La suite de notre travail consiste à estimer l'expansion des enrobés par formation supplémentaire de la phase U par bilan volumique à partir de la répartition massique.



Composition CPA25 - Solution 25% Na₂SO₄ / Liant CPA = 0.33 / 1.0



Composition CPA20 - Solution 20% Na₂SO₄ / Liant CPA = 0.50 / 1.0

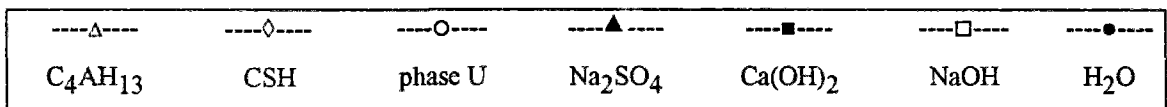
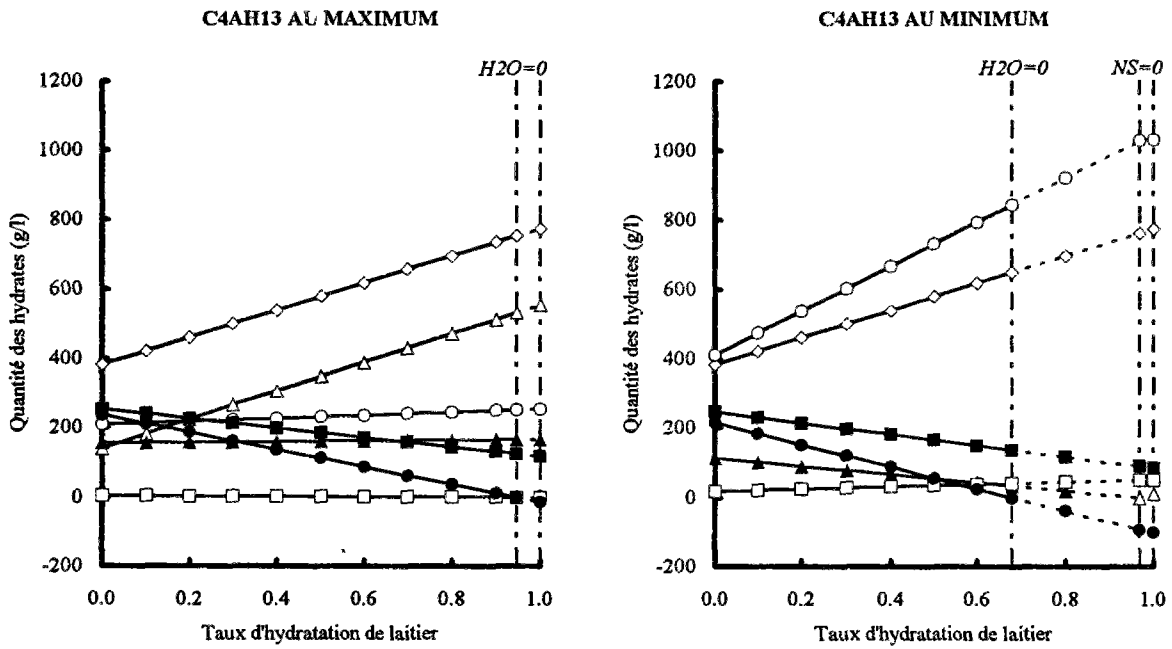
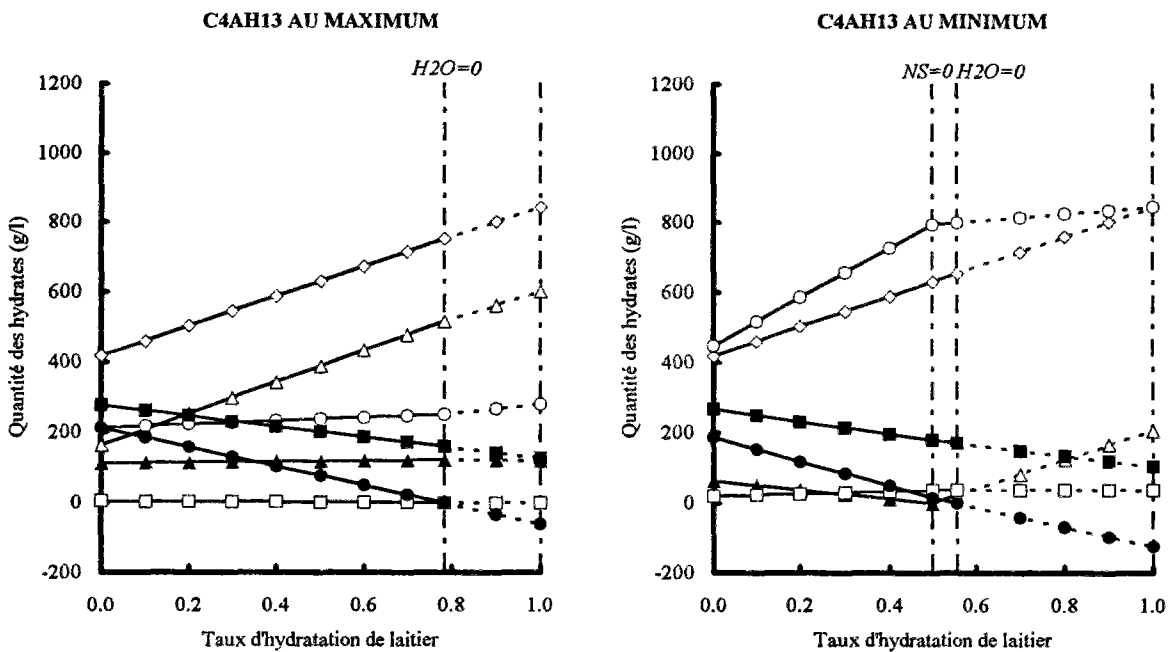


Figure 3.12A : Hydrates potentiellement formés dans les enrobés CPA (pour un litre d'enrobé)



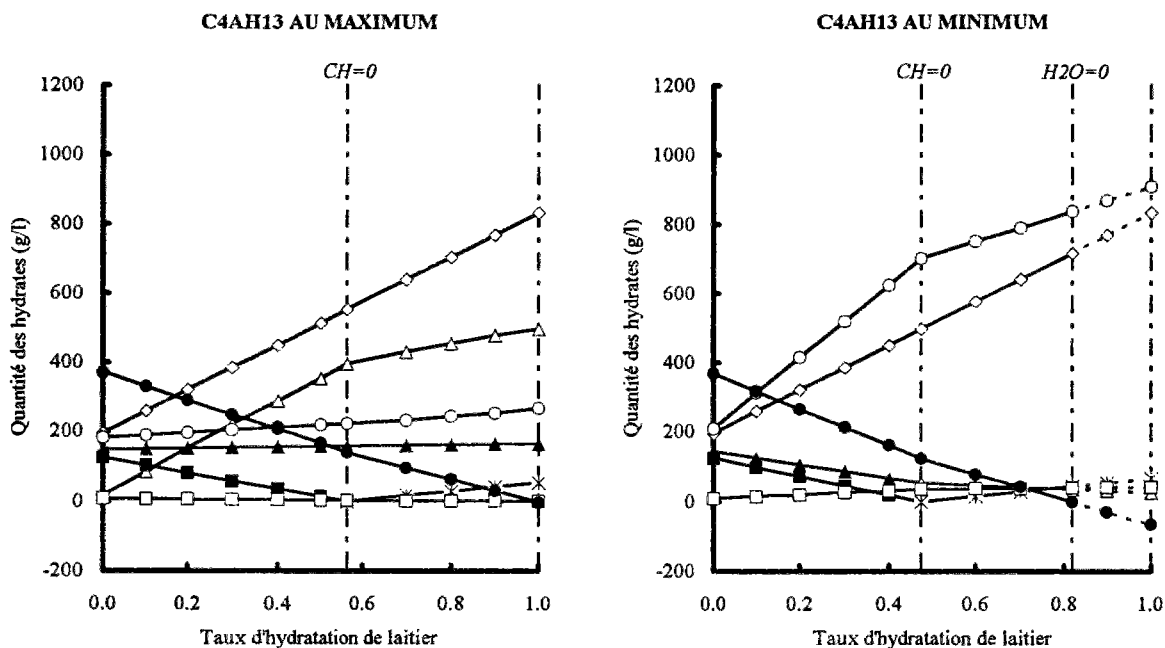
Composition PLB25 - Solution 25% Na₂SO₄ / Liant PLB = 0.58 / 1.0



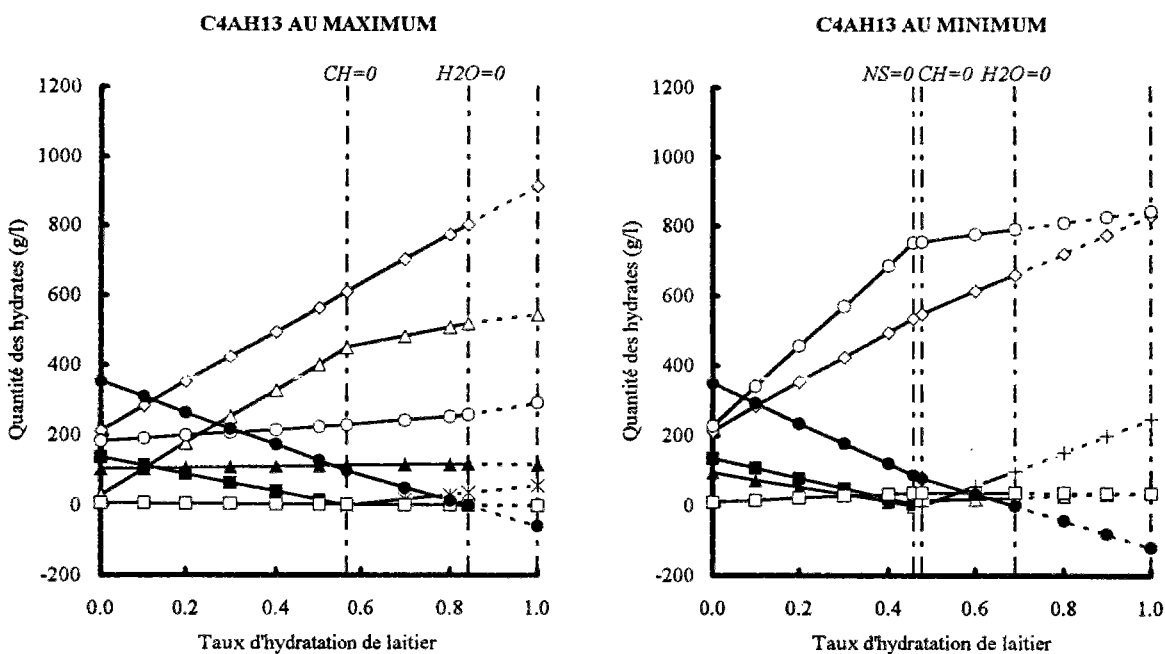
Composition PLB20 - Solution 20% Na₂SO₄ / Liant PLB = 0.50 / 1.0

---△---	---◇---	---○---	---▲---	---■---	---□---	---●---
C ₄ AH ₁₃	CSH	phase U	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	NaOH	H ₂ O

Figure 3.12B : Hydrates potentiellement formés dans les enrobés PLB (pour un litre d'enrobé)



Composition PLC25 - Solution 25% Na₂SO₄ / Liant PLC = 0.59 / 1.0



Composition PLC20 - Solution 20% Na₂SO₄ / Liant PLC = 0.50 / 1.0

---△---	---◇---	---○---	---▲---	---■---	---□---	---●---	---*---	---+---
C ₄ AH ₁₃	CSH	phase U	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	NaOH	H ₂ O	Al(OH) ₃	C ₂ ASH ₈

Figure 3.12C : Hydrates potentiellement formés dans les enrobés PLC (pour un litre d'enrobé)

III.2.2. Evaluation de l'expansion des enrobés par bilan volumique

Au cours de la section précédente, nous avons montré que la quantité d'eau disponible ne permet pas une hydratation complète dans la plupart des configurations. En contact avec l'eau externe, plusieurs effets seront engendrés dans les éprouvettes dont certains seront étudiés dans les paragraphes suivants :

* l'hydratation des anhydres résiduels comme C_2S , C_4AF et laitier ;

* l'hydratation secondaire à partir des hydrates déjà formés telles que C_xSH_y en $C_xSH_y'(y'$ est plus élevé que $y)$, C_4AH_{13} en phase U et Na_2SO_4 en $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$;

* la dilution de la solution interstitielle, la diffusion des ions vers le milieu extérieur et éventuellement la dissolution ou la précipitation des hydrates, surtout la transformation de la phase U.

Dans le cadre de la formation de la phase U secondaire en cas de contact avec de l'eau externe, nous pouvons calculer l'expansion potentielle par le bilan volumique à partir de l'état ultime issu de l'hydratation avec l'eau de gâchage que nous avons obtenu dans la section précédente pour chaque configuration.

Supposons que la formation de la phase U secondaire se réalise par la réaction suivante :

$$0.9C_4AH_{13} + 1.1 Na_2SO_4 + 0.4CH + 4.5H \Rightarrow C_4A_{0.9}\bar{S}_{1.1}N_{0.5}H_{16} + 1.2 NaOH$$

Les volumes molaires utilisés de tous les composés sont indiqués dans l'annexe 3.03.

La variation volumique pour former une mole de la phase U secondaire V s'obtient :

$$V = (370.96 + 1.2 \cdot 18.78) - (277.46 \cdot 0.9 + 53.00 \cdot 1.1 + 33.22 \cdot 0.4) \\ = 72.19 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

L'expansion volumique de chaque configuration des enrobés peut se calculer donc à partir de la quantité de la phase U formée avec l'eau externe (Tableau 3.09).

Nous trouvons que l'expansion par la formation de la phase U secondaire pourrait se manifester dans toutes les configurations sauf l'enrobé CPA20. En général, l'expansion dans les enrobés CPA25, PLB25, PLC25 est plus importante que celle dans les enrobés CPA20, PLB20, PLC20, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la solution du sulfate utilisée dans les premiers est plus concentrée en Na_2SO_4 (25%) que celle utilisée dans les derniers (20%), l'eau combinée en phase primaire est donc plus importante. Le rapport solution / liant pour CPA25 est exceptionnellement faible (0.33), le manque d'eau est évident.

Tableau 3.09 : Expansion volumique par la formation de la phase U secondaire

Configuration des enrobés	Quantité de la phase U secondaire (g / litre) / (moles / litre)	Expansion volumique (%)
CPA25	389.36 / 0.538	3.88
PLB25	189.38 / 0.262	1.89
PLC25	72.65 / 0.100	0.72
CPA20	0 / 0	0
PLB20	45.78 / 0.063	0.45
PLC20	51.81 / 0.072	0.52

L'expansion par formation de la phase U secondaire dans les enrobés est nettement faible. En effet, la modélisation a montré que la formation de la phase U secondaire est limitée par la consommation quasiment totale du sulfate avant l'épuisement de l'eau de gâchage pour l'enrobé PLB20 et par la chaux insuffisante pour l'enrobé PLC20 (même cas pour PLC25).

En tout cas, la formation de la phase U peut provoquer une expansion plus ou moins importante selon la configuration. Le mécanisme de l'expansion doit rester toujours le même, c'est à dire par effet stérique, nous l'avons déjà décrit précédemment.

III.3. Conclusions

Les résultats des essais conduits sur un système simple de $C_3A+C_3S+Na_2SO_4$ avec un rapport eau/ C_3A prédéterminé pour obtenir une hydratation initiale incomplète nous ont montré de façon claire que la formation de la phase U secondaire peut engendrer une expansion importante par le mécanisme d'effet stérique.

L'expansion est autant plus importante que la formation de la phase U secondaire est plus abondante. Si les anhydres alumineux sont suffisants, la formation de la phase U secondaire peut avoir lieu par apport d'eau externe non seulement en consommant du sulfate interne, mais aussi en profitant du sulfate externe. Ce dernier cas peut conduire à une expansion plus importante.

La modélisation de toutes les configurations par les bilans massique et volumique nous permet de déterminer théoriquement la répartition massique des hydrates formés dans les enrobés et de suivre l'évolution quantitative de la minéralogie par apport d'eau externe. Les

résultats nous ont montré que l'expansion par la formation de la phase U secondaire peut se produire plus ou moins, quasiment dans toutes les configurations. La formation de la phase U secondaire constitue donc un des facteurs du phénomène expansif des enrobés.

Pour rendre la modélisation plus réaliste, il est envisagé de mieux connaître les conditions de formation de la phase U, les propriétés physico-chimiques de la phase U, la minéralogie présente dans les enrobés réels, le mécanisme d'hydratation du laitier dans les enrobés etc.

Le modèle par le bilan massique et le bilan volumique n'est pas capable de répondre tout seul à la question sur la différence des caractères de la décomposition des éprouvettes avec différents types de liant que nous avons observé dans le deuxième chapitre.

IV. DEGRADATION PAR TRANSFORMATION DE LA PHASE U EN ETTRINGITE

Nous avons vu précédemment que l'eau externe peut conduire à l'hydratation secondaire dont la formation de la phase U secondaire est la plus importante. Mais l'effet de l'eau externe ne se limite pas qu'à ça, plusieurs phénomènes ont lieu simultanément en réalité. Par exemple, la diffusion des espèces vers l'extérieur peut changer progressivement la concentration de la phase interstitielle et déstabiliser les hydrates formés. L'objectif de ce chapitre est de chercher à savoir ce qui se passe sur la phase U en contact avec de l'eau externe : la transformation de la phase U peut-elle provoquer une expansion? si oui, comment?.

IV.1. Conditions de la transformation de la phase U

En étudiant la formation de la phase en solution, Dosch et Zur Strassen ont montré que la phase U n'est stable que dans la solution fortement alcaline. Dans leurs essais, une quantité constante d'ettringite (1.45g) était agitée dans les solutions d'aluminate de sodium de différentes concentrations initiales pendant 28 jours. Les résultats ont été résumés dans la figure 2.21 (deuxième partie, page 99). Bien que les équilibres ne soient pas atteints pendant cette période, et donc que le diagramme ne puisse être considéré comme un diagramme d'équilibre, des zones de formation préférentielle des phases peuvent être déterminées à partir de la répartition des phases dans les précipités, sachant que les points portés décrivent la composition des mélanges initiaux et non pas celle des solutions à l'équilibre.

Nous avons vu effectivement que la phase U devient instable quand elle entre en contact avec l'eau pure ; elle se transforme progressivement en ettringite par l'intermédiaire de C_4AH_{13} et du monosulfoaluminate qui apparaissent successivement lors de la diminution de la concentration en soude :



La concentration alcaline critique de cette transformation se situe entre 2 et 2.5 g/l soit 0.5 mole et 0.625 mole/l selon les auteurs. Signalons que dans leur étude sur l'hydrolyse et la décomposition de la phase U, les auteurs ont constaté que la transformation est réversible : en présence de faible quantité d'eau, la phase U se transforme en ettringite ; si l'on met en présence de l'ettringite avec une solution de soude à plus de 2% (0.5 mole/l), elle se transforme en phase U.

Cette transformation doit être prise en compte dans les enrobés que nous étudions lors de l'immersion dans l'eau. En effet, les conditions que nous avons constatées dans les enrobés

favorisent la formation et la stabilité de la phase U, surtout quand la concentration alcaline dans la solution interstitielle est au moins de 3 mole / l. Mais lors du contact avec l'eau externe, cette concentration peut diminuer significativement au fur et à mesure de la diffusion de sodium vers l'extérieur, la transformation de la phase U en ettringite est donc possible.

IV.2. Mise en évidence de la transformation de la phase U en ettringite

Dans cette section, nous nous proposons de mettre en évidence expérimentalement la transformation de la phase U en ettringite par la méthode de lixiviation. Cette méthode représente non seulement le cas le plus pénalisant pour la durabilité des bétons de stockage, mais elle reproduit aussi un milieu (avec le gradient des alcalins) s'adaptant à la transformation des hydrates que nous étudions. Nous commençons d'abord par une analyse théorique de la lixiviation, puis nous la vérifions avec les résultats expérimentaux, mais le but reste toujours le même : chercher à savoir si la transformation de la phase U et par conséquent une expansion peuvent se produire.

IV.2.1. Conception des essais de lixiviation

Les études de Dosch et zur Strassen (1967) sur la phase U ont été conduites dans les différentes solutions obtenues par la dissolution des oxydes ou/et des hydrates. Elles ont éclairé la transformation en solution de la phase U en ettringite, mais elles n'ont pas permis de répondre aux questions concernant le ciment hydraté. Est-ce que la transformation peut avoir lieu dans les enrobés ? Est-ce que la transformation peut provoquer l'expansion et pourquoi ? Si elle se produit, comment la transformation se fait-elle ?

Dans ce chapitre, nous allons tenter de répondre à ces questions. Les essais ont été conçus pour déterminer les conséquences d'une évolution de la phase U déjà formée dans des enrobés sous effet d'eau externe et sous effet de diffusion de sodium.

IV.2.1.a. Formulation et préparation des éprouvettes

L'hydratation du ciment est compliquée, les hydrates formés sont divers et il est difficile de contrôler la solution interstitielle. Cependant, on peut prévoir l'état minéralogique ultime des enrobés qui sera un mélange composé principalement du silicate de calcium hydraté, de la portlandite et de la phase U. Les deux premiers sont issus de l'hydratation de C_3S et C_2S et le dernier de C_3A et C_4AF du ciment anhydre. Pour étudier la transformation de la phase U en ettringite en éliminant les facteurs indéterminables mais sans perdre la représentativité des enrobés, nous avons choisi un mélange de C_3S + phase U hydraté par une solution

représentative du milieu interstitiel (riche en NaOH).

La proportion de la phase U dans le mélange a été déterminée par référence à la composition des enrobés CPA et PLC. Nous supposons que Al_2O_3 et Fe_2O_3 sont combinés en phase U, ainsi nous pouvons calculer la quantité équivalente de la phase U à partir du pourcentage de Al_2O_3 et Fe_2O_3 dans les liants. Quant à la quantité de C_3S dans le mélange, nous avons aussi pris en compte une partie équivalente au pourcentage de C_2S dans les liants, car C_2S et C_3S ne diffèrent que sur la cinétique d'hydratation, non pas sur l'état ultime. Ainsi nous avons obtenu deux proportions massiques différentes de mélange :

- (1) $U / C_3S = 0.6894$ qui correspond à la configuration de l'enrobé CPA,
- (2) $U / C_3S = 0.9744$ qui correspond à la configuration de l'enrobé PLC,
- (3) $U / \text{laitier} = 0.9744$ qui diffère de (2) par le remplacement total de C_3S par le laitier,
- (4) $U / C_3S = 0$ sert au témoins .

Le mélange (3) a été choisi pour comparer le comportement de la phase U dans l'état ultime d'origine de différents liants, c'est à dire les liants avec et sans clinker, sachant que la phase U peut également se former pendant l'hydratation du laitier. Le mélange (4), la pâte pure de C_3S en effet, sert au témoin.

La phase U est le produit synthétisé avec la meilleure méthode que nous avons décrite dans la deuxième partie. L'analyse par DRX a montré qu'elle est pratiquement pure, bien que le produit obtenu contienne probablement de la soude car la synthèse se fait dans une soude très concentrée et le filtrage, le lavage et le séchage dans l'acétone sont très difficiles à effectuer.

Pour que le milieu interstitiel du mélange après l'hydratation de C_3S soit représentatif de celui dans les enrobés (riche en NaOH, 3 mole/l approximativement) et aussi que la phase U préalablement introduite dans le mélange soit stable (soude assez concentrée), les mélanges sont gâchés avec une solution de soude de 1.5 mole/l. Un rapport massique de soude / C_3S (soude / laitier pour le mélange 3) égal à 0.70 est appliqué sur tous les mélanges quelle que soit la proportion de la phase U.

Les éprouvettes sont effectivement petites afin qu'elles s'adaptent à la dimension du récipient thermostaté. Une autre raison pratique est la difficulté de synthétiser la phase U en grande quantité. Par ailleurs, ce choix peut accélérer l'effet expansif engendré par la transformation de la phase U, s'il existe bien sûr. Finalement la dimension des éprouvettes que nous avons fabriquées est cylindrique, avec un diamètre d'environ 3 cm et une hauteur d'environ 3 cm.

Les composants solides sont bien mélangés puis agités dans la solution de gâchage. La

pâte est directement coulée dans des moules. Les éprouvettes sont démoulées après 1 jour, puis conservées en sacs étanches pendant un mois jusqu'à la mise en route des essais de lixiviation pour que l'hydratation de C_3S soit assez complète. Toutes les manipulations se sont déroulées à la température ambiante (20°C environ).

L'analyse des échantillons à l'échéance de deux semaines montre que la plupart du C_3S est hydraté et la phase U reste bien stable dans l'échantillon. Bien évidemment, le C_3S sera encore mieux hydraté à l'échéance d'un mois.

IV.2.1.b. Description des montages expérimentaux

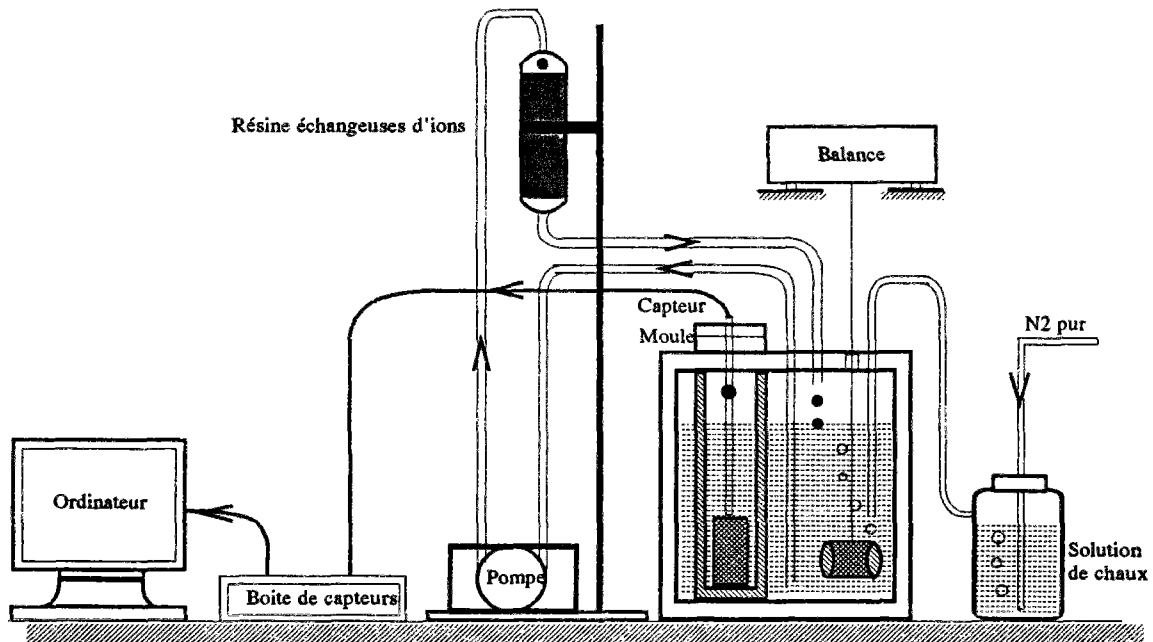
Les dispositifs de lixiviation développés par Adenot F. (1992) permettent de maintenir des concentrations constantes des différents ions de la solution agressive, ils représentent ou approchent le cas le plus pénalisant pour la durabilité des bétons de stockage. Nous avons amélioré ces dispositifs pour notre essai sur la transformation de la phase U en ajoutant la chaîne de mesure du gonflement en continu utilisée déjà dans la deuxième partie du présent rapport. Les dispositifs sont représentés dans la figure 3.13.

Dans le premier dispositif, la solution agressive est de l'eau maintenue pure ($pH = 7$) par recirculation sur des résines échangeuses d'ions. La circulation du lixiviat rapide, en continu et sur lit mélangé de résines fortes échangeuses d'ions permet de maintenir l'eau désionisée et à $pH = 7$. Deux échantillons identiques sont mis en position dans chaque récipient, l'un est suspendu à une balance munie d'un dispositif de pesée sous socle afin de suivre la cinétique de lixiviation, l'autre est monté sur la chaîne de mesure de gonflement située dans le récipient pour mesurer l'effet expansif sous les mêmes conditions.

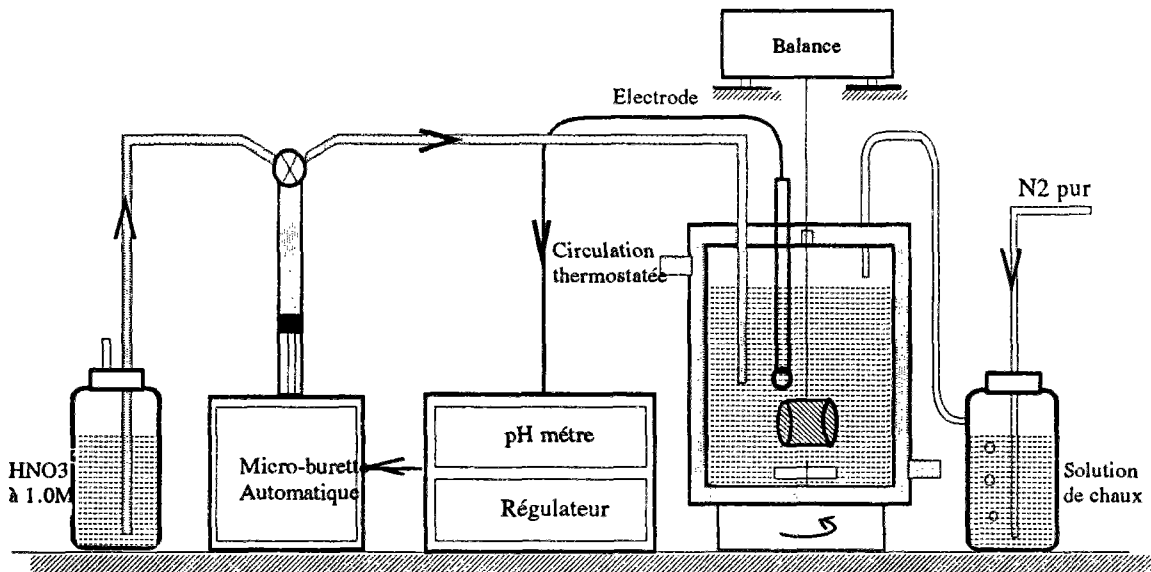
Pour protéger le lixiviat et les échantillons contre la carbonatation et renforcer l'agitation de la solution par la recirculation (sans gradients de concentration), on effectue un bullage par de l'azote dépourvu de toute trace de dioxyde de carbone.

Ce premier dispositif permet de suivre la cinétique par mesure assez précise de l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps, dans des conditions bien définies et constantes. Malheureusement, il ne permet pas de suivre les espèces lixiviées car elles sont fixées par les résines échangeuses d'ions.

Dans le deuxième dispositif, la solution agressive est ajustée à $pH = 7$ par une microburette automatique extrêmement précise (à 1 μl) contenant une solution d'acide nitrique de 1 mole/l (les nitrates sont considérés comme très peu réactif avec le ciment), la solution agressive est renouvelée régulièrement de telle manière que les concentrations y restent faibles par rapport aux concentrations interstitielles de la pâte.



(1) Dispositif permettant le suivi de la cinétique par pesée hydrostatique et le suivi de l'expansion en continu



(2) Dispositif permettant le suivi de la cinétique par microburette automatique et par renouvellement régulier

Figure 3.13 : Deux dispositifs expérimentaux pour suivre la cinétique de lixiviation et de l'expansion en continu

La solution thermostatée à 20°C est agitée avec un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéité du milieu. Pour se prémunir contre la carbonatation du lixiviat et de l'échantillon, une surpression légère est maintenue dans le récipient par de l'azote décarbonaté par passage dans une solution de chaux.

Le deuxième dispositif a l'avantage de permettre le suivi des espèces lixiviées, le relâchement des alcalins peut être facilement déterminé et le lixiviat renouvelé peut être chimiquement analysé. Le suivi de l'évolution massique de l'échantillon par pesée hydrostatique peut s'effectuer également sur ce dispositif.

Ces deux dispositifs sont comparables. Les résultats obtenus par Adenot (1992) ont montré que les variations de concentrations dans la solution agressive du deuxième dispositif ne modifient ni les mécanismes ni la cinétique de la lixiviation. Nous insistons sur ce point dans l'exploitation des résultats de notre essais.

IV.2.2. Résultats de la lixiviation

IV.2.2.a. Acide ajouté et analyse du lixiviat

Nous reportons dans la figure 3.14 la quantité cumulée d'acide ajouté en fonction de la racine carrée du temps de lixiviation pour les mélanges de U / C₃S = 0.6894 (1) et 0.9744 (2). Nous remarquons que les courbes sont quasi-linéaires pour les deux mélanges, cependant elles s'infléchissent plus en plus vers le bas au cours du temps et chaque configuration possède un point de virage à partir du quel le changement de la pente devient plus important.

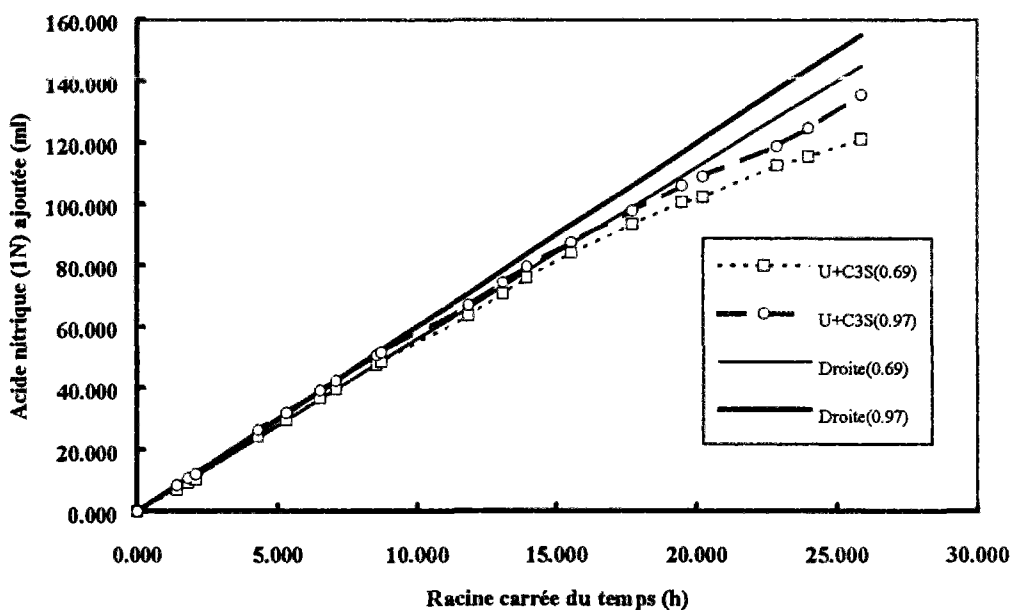


Figure 3.14 : Quantité cumulée d'acide ajouté en fonction de la racine carrée du temps

La quantité cumulée du mélange (0.6894) est toujours inférieure à celle du mélange (0.9744) qui contient relativement plus de la phase U. Limité par les voies disponibles du dispositif expérimental, nous n'avons malheureusement pas effectué les mêmes essais sur les autres mélanges.

L'analyse chimique du lixiviat régulièrement renouvelé nous apporte plus de renseignements sur la cinétique de lixiviation. Nous avons dosé le calcium dans le lixiviat par EDTA (acide citrique) et les résultats sont présentés sur la figure 3.15. Nous trouvons que la quantité cumulée de Ca^{2+} lixivié est une fonction parfaitement linéaire de la racine carrée du temps, mais contrairement à la quantité cumulée d'acide ajouté, la quantité cumulée des Ca^{2+} lixiviés du mélange ($U/\text{C}_3\text{S} = 0.6894$) est toujours supérieure à celle du mélange ($U/\text{C}_3\text{S} = 0.9744$) qui comprend relativement moins de C_3S , donc moins de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

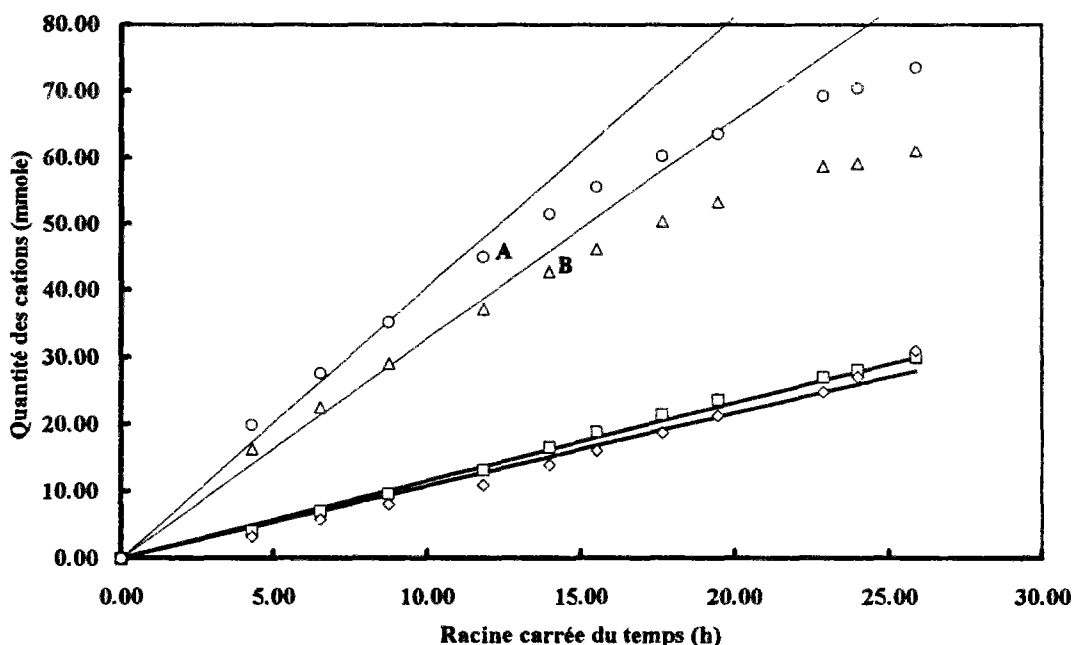


Figure 3.15 : Quantité cumulée des Ca^{2+} et Na^{+} lixiviés en fonction de la racine carrée du temps

La quantité cumulée de Na^{+} lixivié se calcule à partir de la quantité d'acide ajouté et de la quantité des Ca^{2+} lixiviés. En effet, dans le système étudié, les concentrations en Ca^{2+} et en Na^{+} sont beaucoup plus importantes que les autres espèces comme SO_4^{2-} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ résultant de la dissolution des hydrates. Nous considérons donc que ce sont les ions hydroxydes associés aux ions Ca^{2+} et Na^{+} qui sont neutralisés par l'acide ajouté pour maintenir $\text{pH} = 7$ dans la solution. Etant données la quantité d'acide ajouté et la quantité de Ca^{2+} , la quantité de Na^{+} peut être déduite de l'électroneutralité :

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+], \quad [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] - 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}].$$

Nous remarquons que la quantité des Na^+ lixiviés est très importante par rapport la quantité Ca^{2+} lixiviés. En effet, les Na^+ lixiviés ne peuvent provenir que de deux différentes sources : de la soude introduite dans le système d'une part et de la transformation de la phase U lorsque pH diminue d'autre part. La quantité de la phase U dans le mélange (1) ($\text{U}/\text{C}_3\text{S} = 0.6894$) est moins importante que dans le mélange (2) ($\text{U}/\text{C}_3\text{S} = 0.9744$), on a introduit ainsi relativement plus de soude dans le mélange (1), mais le résultat nous indique que la quantité d'ions Na^+ lixiviés dans le mélange (1) est plus faible que celle dans le mélange (2). La transformation de la phase U est donc évidente.

D'ailleurs, la cinétique de lixiviation de Na^+ est vraisemblablement linéaire pendant un premier temps (diffusion dans un milieu semi-infini) mais elle s'écarte plus en plus de la linéarité (à partir des points A et B). Cet écart doit être lié directement au processus de transformation de phase U et la diminution de la concentration élevée en Na^+ au coeur de l'éprouvette.

IV.2.2.b. Variations massiques

L'évolution massique des échantillons peut nous fournir également les informations sur la cinétique de lixiviation. La figure 3.16 représente la perte relative de masse en fonction de la racine carrée du temps pour les mélanges ($\text{U}/\text{C}_3\text{S}=0.69$) et ($\text{U}/\text{C}_3\text{S}=0.97$) installés sur le dispositif acide. Les échantillons sont hydrostatiquement pesés avec une très bonne précision.

Nous avons suivi aussi l'évolution de la masse des échantillons de toutes les compositions (cf. IV.2.1.a) montés sur le dispositif résine. Les résultats sont indiqués de la même manière sur la figure 3.17. Il faut noter que la mesure a été énormément perturbée, parce que chaque échantillon avait été mis au départ dans un filet pour prévenir la dispersion en cas d'expansion énorme et souvent des bulles d'air apparaissent sur la paroi du filet. L'influence de ce phénomène est très importante surtout pendant le premier temps. Les résultats sont donc moins réalistes mais peuvent cependant être comparés avec les résultats précédents. Ils indiquent des différences qualitatives entre les différents mélanges.

On met en évidence un régime quasi-linéaire sur les deux mélanges, mais la perte de masse n'est pas la même. Plus le mélange est riche en phase U, plus la perte de masse est importante, à l'exception du mélange U+laitier dont la perte est nettement inférieure aux autres (moins de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le mélange). On trouve également des points de virage (A, B) à partir desquels la perte de masse est accélérée. Ces points tombent quasiment à la même échéance que ceux présents dans les courbes de la quantité d'acide ajouté pour chaque configuration.

Pour transformer les résultats expérimentaux en véritable perte de masse à l'atmosphère, on admet que les deux phénomènes chimiques qui interviennent sur la perte de masse sont la

dissolution de la portlandite et du CSH et la transformation de la phase U. Nous n'avons effectué la correction de la perte de masse qu'avec la dissolution de la portlandite car la plupart des ions Ca^{2+} lixiviés proviennent de la dissolution de portlandite et des alcalins lixiviés de la phase interstitielle. Les résultats expérimentaux doivent tenir également compte de la perturbation d'une dilatation des échantillons résultant d'une augmentation du volume. La correction s'effectue de la manière suivante :

Supposons que l'état initial d'un échantillon est :

- V_0 : Volume apparent initial ;
- Φ_0 : Porosité initiale ;
- M_{0s} : Masse initiale des solides ;

D'où la masse totale de l'échantillon est $M_{0t} = M_{0s} + V_0 \cdot \Phi_0 \cdot \rho_h$ et la pesée hydrostatique initiale est $P_0 = M_{0t} - V_0 \cdot \rho_h$ (ρ_h : densité de l'eau = 1 g/cm^3)

A l'échéance t , l'échantillon marque une expansion axiale ε , une perte de masse à l'atmosphère ΔP_a et une perte de masse hydrostatique ΔP_h , l'état de l'échantillon s'exprime par

- V_t : Volume apparent à t ;
- Φ_t : Porosité à t ;
- M_{ts} : Masse des solides à t ;

Puisque $\frac{dV}{V} = 2 \cdot \frac{dr}{r} + \frac{dh}{h} = 3\varepsilon$ en supposant que $\frac{dr}{r} = \frac{dh}{h} = \varepsilon$,

nous avons donc $V_t = V_0 \cdot (1+3\varepsilon)$;

La porosité $\Phi_t = \frac{V_0 \Phi_0 + x v_{CH} + (V_t - V_0) \cdot k}{V_t}$ et la masse des solides $M_{ts} = M_{0s} - \Delta P_a$; où

x désigne le nombre de moles Ca^{2+} lixiviés et v_{CH} le volume molaire de Ca(OH)_2 , k représente le coefficient volumique des vides produits par l'expansion : la fraction des vides dans l'augmentation volumique due l'expansion, il est lié en effet à l'état de fissuration de l'éprouvette. Nous avons donc la masse totale de l'échantillon $M_{tt} = M_{ts} + V_t \cdot \Phi_t \cdot \rho_h$ et la pesée hydrostatique $P_t = M_{tt} - V_t \cdot \rho_h$

Puisque $\Delta P_h = P_0 - P_t$, d'où on obtient : $\Delta P_a = \Delta P_h + x v_{CH} \rho_h - 3\varepsilon V_0 \rho_h (1-k)$

Les résultats de correction sont indiqués sur la figure 3.18. Nous remarquons également un régime quasi-linéaire comme la quantité d'acide ajouté. Par rapport à la quantité d'acide ajouté au cours du temps, l'indication du transfert de la matière (phénomène de diffusion) est plus nette.

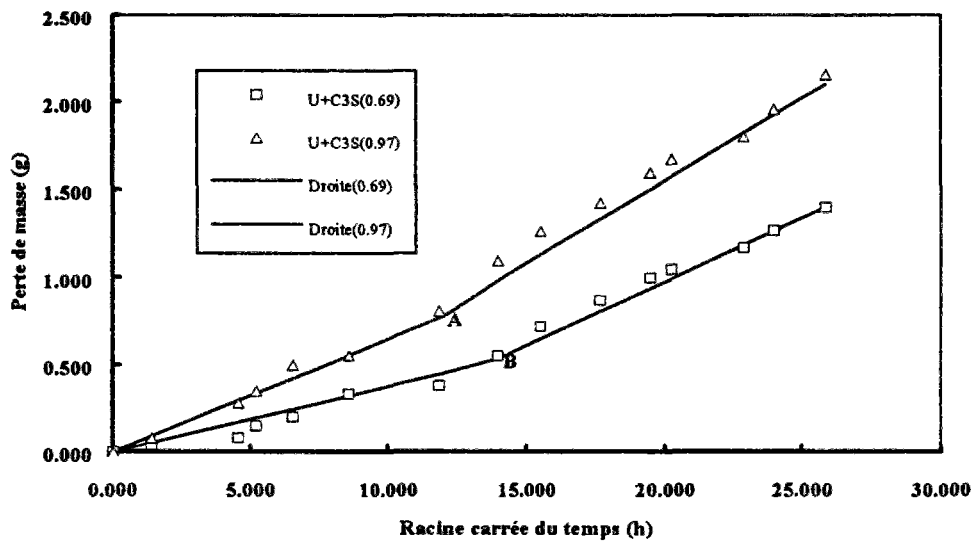


Figure 3.16 : Perte de masse hydrostatique en fonction de \sqrt{t} (dispositif acide) (sans correction)

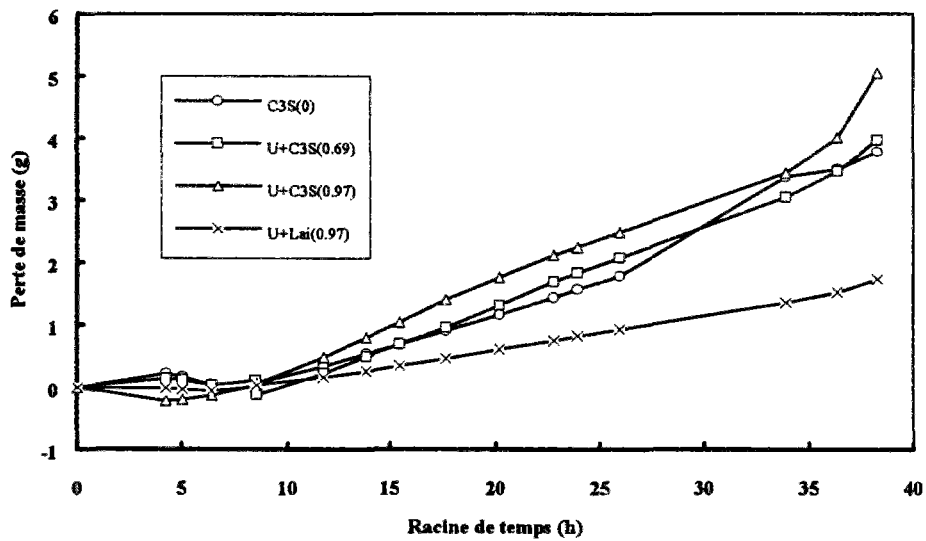
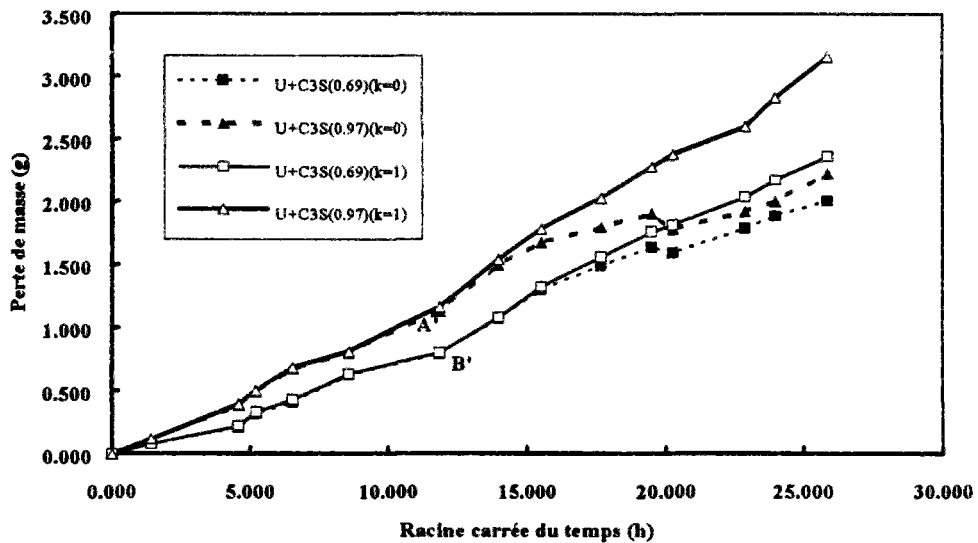


Figure 3.17 : Perte de masse hydrostatique en fonction de \sqrt{t} (dispositif résine) (sans correction)



$k = 0$: sans fissuration malgré l'expansion $k = 1$: fissuration maximale due à l'expansion

Figure 18 : Perte de masse à l'atmosphère en fonction de \sqrt{t} (dispositif acide) (avec la correction)

IV.2.2.c. Suivi de l'expansion en continu

La transformation de la phase U en ettringite apparaît lorsque la concentration en soude dans la solution interstitielle diminue significativement. Cette transformation peut-elle produire une expansion?

Nous avons suivi la variation dimensionnelle des échantillons de composition (1), (2) et (3) qui subissent une lixiviation dans de l'eau pure, c'est à dire une lixiviation sur le dispositif résine. Pour permettre une comparaison, l'expansion d'un échantillon de composition (2) subissant une lixiviation dans la solution saturée en chaux a été également mesurée. Les résultats sont indiqués dans la figure 3.19.

Tout d'abord l'on constate que l'expansion est très importante pour les échantillons (0.6894) et (0.9744) dans l'eau. Pour l'échantillon U+C₃S(0.9744) lixivié dans la solution saturée en chaux et renouvelée régulièrement, nous trouvons que l'expansion démarre plus tard que celui dans l'eau (600h environ plus tard), puis se développe avec la même allure que la dernière pendant un certain temps (voir la courbe en ligne discontinu courte AC) et augmente rapidement après le point C. Contrairement aux échantillons U+C₃S (0.6894 ou 0.9744), l'échantillon U+laitier (0.9744) n'accuse pas d'expansion, il marque même un retrait léger au cours d'un premier temps et la dimension reste pratiquement stable jusqu'à l'achèvement du présent rapport (18 mois dans l'eau de pH à 7).

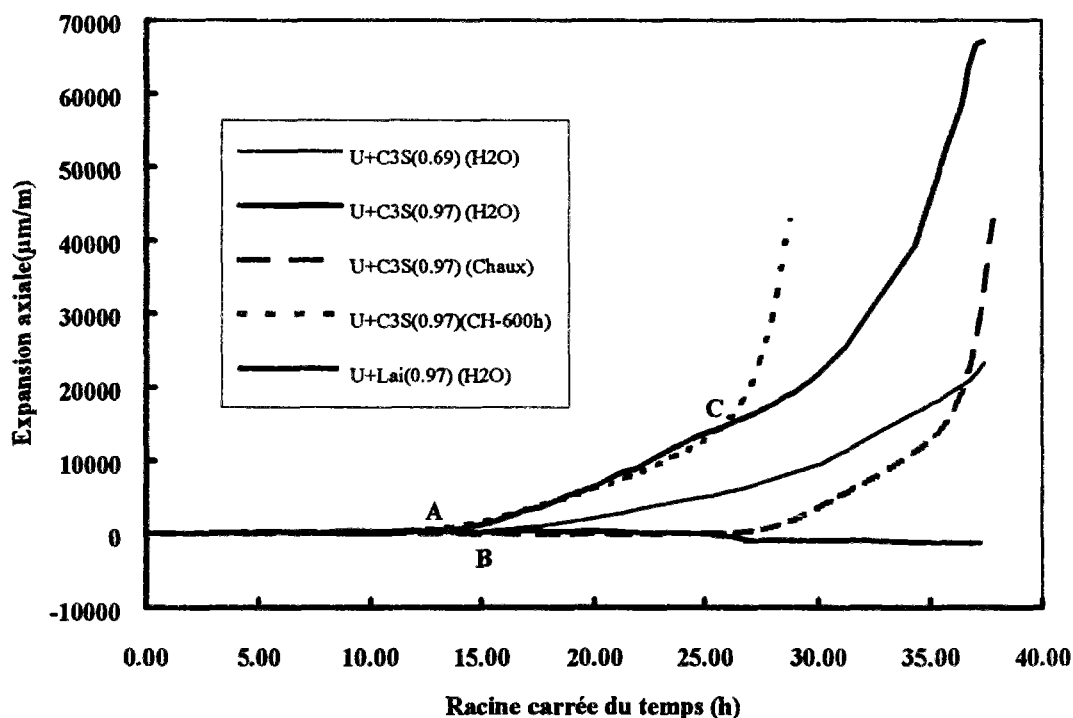


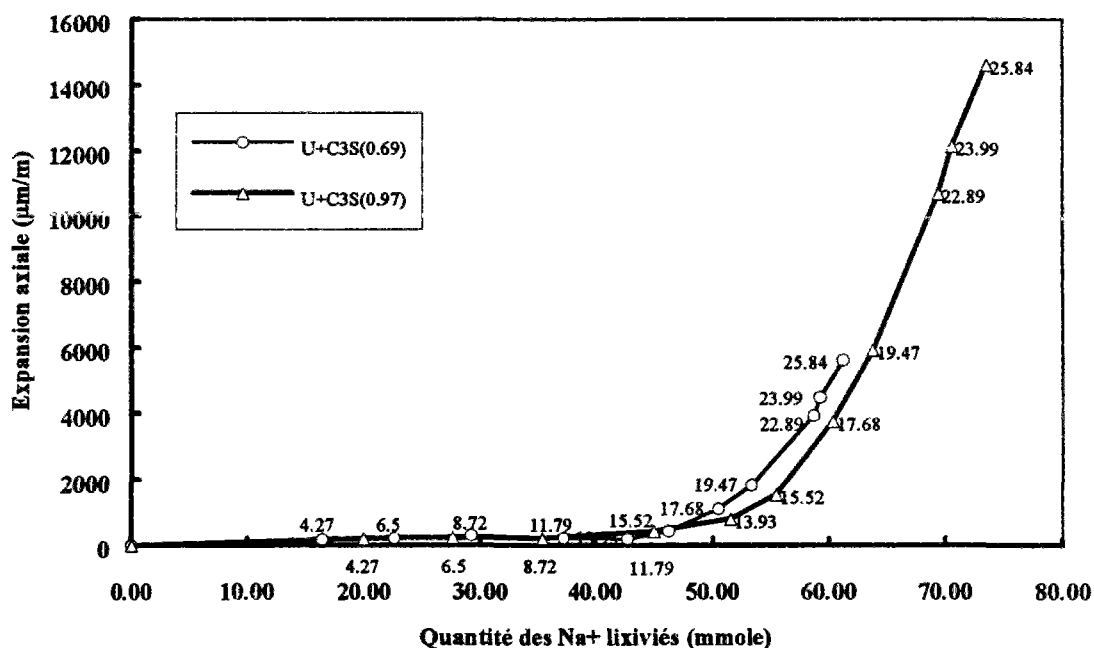
Figure 3.19 : Variation dimensionnelle des échantillon subissant une lixiviation dans l'eau pure ou dans la solution saturée en chaux

Nous avons reporté sur ce graphe d'expansion les points de virage (A, B) apparaissant dans les mesures précédentes. Il est intéressant de trouver que ces points correspondent effectivement juste au démarrage de l'expansion importante (1500 ~ 2000 $\mu\text{m}/\text{m}$ environ). Ce phénomène pourrait signifier que les paramètres contrôlant la cinétique du transport de la matière comme la quantité d'acide ajouté et la perte de masse marquent un changement grâce aux effets mécaniques par l'expansion.

La figure 3.26 (page 182) montre les échantillons qui ont subi la lixiviation dans l'eau ou dans la solution saturée en chaux. Les échantillons U+C₃S (0.6894 et 0.9744) immergés dans l'eau restent toujours intègres malgré la fissuration énorme alors que l'échantillon U+C₃S (0.9744) immergé dans la solution de chaux éclate complètement en morceaux et l'échantillon U+laitier (0.9744) ne présente aucun caractère d'expansion (sauf le lessivage de la périphérie de l'échantillon par la solution).

IV.2.2.d. Expansion liée au départ des alcalins

A partir de l'expansion mesurée et du départ des alcalins Na⁺ calculé pour chaque échéance, nous avons développé la relation expansion - quantité d'alcalins lixiviés qui est représentée par la figure 3.20, les chiffres sur les courbes indiquant la racine carrée du temps correspondant (en heure^{1/2}).



(les chiffres indiqués sur les courbes sont le temps de lixiviation correspondant en jour)

Figure 3.20 : L'expansion axiale en fonction de la quantité des Na⁺ lixiviés

Nous remarquons que pour les deux mélanges, la plupart des alcalins sont lixiviés avant le démarrage de l'expansion (45 mmoles environ). Passant par une augmentation modérée due à la lixiviation d'une quantité beaucoup plus faible (5 ~ 10 mmoles environ) succédant à la lixiviation précédente, l'expansion croît rapidement et proportionnellement à la quantité des alcalins lixiviés.

Nous pensons que les alcalins lixiviés avant le démarrage de l'expansion devraient correspondre à la quasi-totalité des alcalins existant dans la solution interstitielle, le système pourrait être considéré comme semi-infini vis-à-vis de Na^+ pendant un premier temps.

Pendant une période intermédiaire, les alcalins lixiviés auraient pour origine la solution interstitielle d'une part et la dissolution faible de la phase U d'autre part ; le système commence à perdre son statut semi-infini.

Finalement, il arrive un moment où la concentration en alcalins dans la solution interstitielle est sensiblement inférieure à la concentration critique de la phase U et la transformation devrait se manifester. Pendant cette période, les alcalins lixiviés auraient donc principalement pour origine cette transformation et la quantité cumulée des alcalins lixiviés devrait être proportionnelle à l'expansion engendrée.

IV.2.3. Analyse théorique de la lixiviation liée à la stabilité des hydrates

Lorsqu'une pâte de ciment est en contact avec une solution agressive, deux phénomènes de transferts de matière se produisent :

i) La pénétration de l'eau externe dans les pores de la pâte. En effet, la pâte de ciment est un solide poreux, la répartition des pores couvre toutes les tailles entre les capillaires et les micropores. Un écoulement d'eau en phase liquide se produit dans le cas de la pâte durcie si elle est soumise à un gradient de pression hydraulique ou si la pâte, à l'état sec, subit une ascension capillaire d'eau d'origine externe.

ii) La diffusion dans le réseau poreux de la pâte de ciment. La différence de concentrations entre l'eau interstitielle de la pâte de ciment et la solution agressive engendre un transport global du constituant, orienté de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée.

Signalons que le phénomène de convection n'est pas pris en compte ici car nous supposons que les pressions dans la solution agressive et la solution interstitielle de la pâte de ciment sont identiques et la taille des pores est très petite.

Les processus de transferts s'accompagnent souvent de réactions chimiques dans la pâte de ciment, parce que les variations de concentrations dans l'eau interstitielle de la pâte de ciment, provoquées par la diffusion, engendrent des sous- ou sur-saturations par rapport à différentes phases solides, donc des phénomènes de dissolution ou de précipitation.

Le processus de pénétration d'eau externe est généralement très rapide par rapport au processus de diffusion, il influence la diffusion donc seulement au début de la lixiviation. Dans la section suivante, nous n'analysons théoriquement que la diffusion pendant la lixiviation.

IV.2.3.a. Théorie de diffusion en milieu isotrope

Le processus de diffusion est caractérisé par la première loi de Fick : dans le cas unidimensionnel, le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration,

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad [1]$$

F : flux de la substance diffusante dans la direction x ,

D : coefficient de diffusion,

$\frac{\partial C}{\partial x}$: gradient de concentration de la substance diffusante dans la direction x .

La deuxième loi de Fick, dérivée de la première loi de Fick, s'écrit par une équation différentielle sous forme générale :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad}C) \quad [2]$$

Dans le cas de diffusion unidimensionnelle et du coefficient constant, elle devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [2']$$

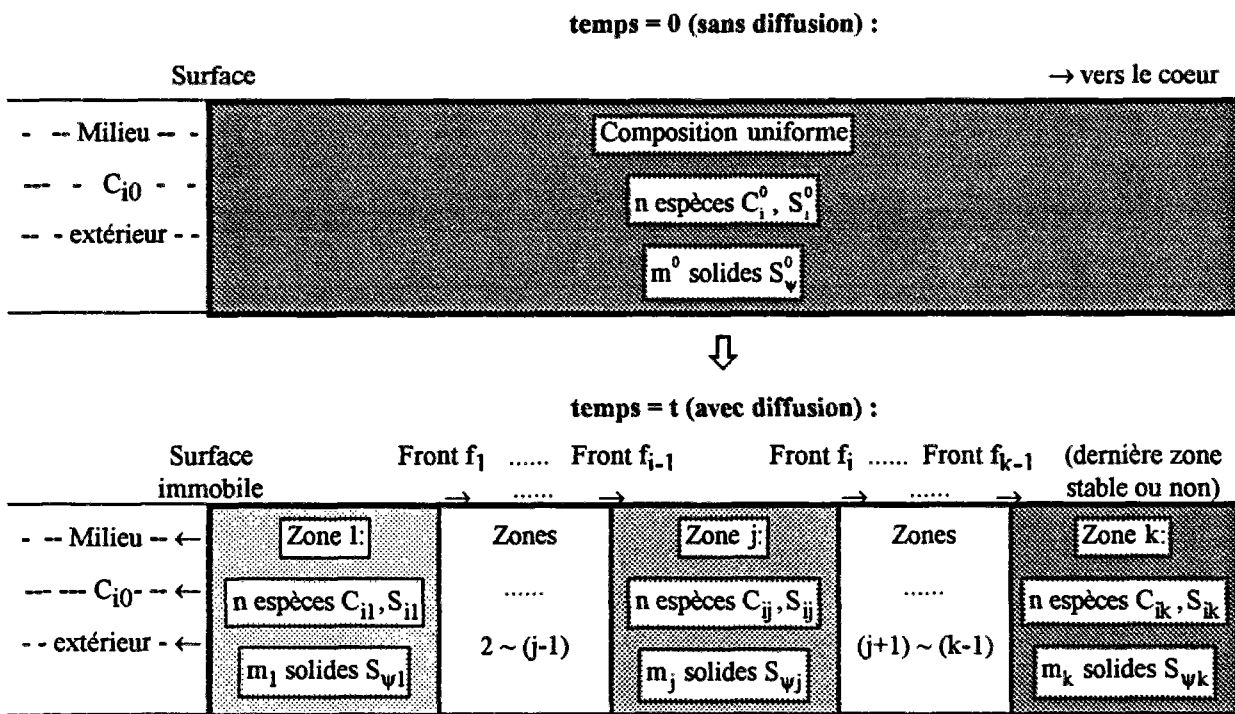
L'équation [2] est souvent difficile à résoudre, on utilise généralement l'équation [2']. La plupart des problèmes pratiques peuvent être simplifiés en un cas unidimensionnel.

IV.2.3.b. Diffusion liée aux réactions chimiques dans la pâte de ciment

Pour une pâte de ciment, le processus de diffusion s'accompagne pratiquement toujours de réactions chimiques. Il faudra donc combiner les lois de la diffusion avec les équations décrivant la cinétique des réactions. Dans ce cadre, Adenot (1992) a modélisé le processus de diffusion liée aux réactions chimiques dans la pâte de ciment en se basant sur l'hypothèse de

l'équilibre local. Cette hypothèse a été fréquemment utilisée pour traiter différents problèmes de transferts d'espèces chimiques interagissant avec des phases solides du ciment hydraté (Buil, 1989, Adenot 1992). L'équilibre local est supposé exister entre les constituants en solution et les constituants dans la phase solide car les réactions sont très rapides par rapport à la diffusion. Dans la suite, nous allons présenter le principe de la modélisation.

La variation de concentrations dans la phase interstitielle provoquée par la diffusion peut être immédiatement équilibrée par la variation de concentration en phase solide, par la dissolution ou par la précipitation, les endroits où certains hydrates en phase solide sont dissous totalement caractérisent l'existence des fronts. Dans chaque zone séparée par les deux frontières successives, un certain nombre de phases solides coexistent en équilibre avec la phase liquide. Le système va s'organiser pour établir une succession de fronts et de zones, chacun d'entre eux étant le plus près possible de l'équilibre avec son environnement ionique immédiat. La figure 3.21 représente schématiquement l'idée de l'équilibre local.



C_{ij} : concentration de l'espèce A_i en solution interstitielle dans la zone j ($1 \leq i \leq n$, $1 \leq j \leq k-1$),

S_{ij} : concentration de l'espèce A_i à l'état solide dans la zone j ,

$S_{ψj}$: concentration de la phase solide $B_ψ$ dans la zone j ($1 \leq ψ \leq m_j$),

f_j : la position de la frontière entre la zone j et la zone $(j+1)$,

C_{i0} : concentration de l'espèce i dans le milieu extérieur

C_i^0 , S_i^0 et $S_ψ^0$: concentrations initiales dans la pâte de ciment (composition uniforme)

Figure 3.21 : Différents zones et fronts en équilibre avec leur environnement ionique à un temps donné

Considérons qu'un système contient n espèces (ou constituants indépendants), désignées par A_i ($1 \leq i \leq n$) et elles peuvent donner lieu à m réactions de dissolution ou précipitation :



où les termes B_{ψ} ($1 \leq \psi \leq m$) désignent les m phases solides et $\nu_{i\psi}$ les coefficients stoechiométriques des réactions considérées. Il faut signaler que les espèces H^+ et OH^- ne sont pas prises en compte comme constituants indépendants : leurs concentrations sont déterminées par la condition d'électroneutralité et la constante de dissociation de l'eau.

A l'état solide, dans la zone j ($1 \leq j \leq k$), les concentrations des n espèces A_i , notées S_{ij} , et les concentrations des m_j phases solides B_{ψ} présentes dans la zone, notées $S_{\psi j}$, sont liées par les n relations suivantes issues des relations [3] :

$$S_{ij} = \sum_{\psi=1}^{\psi=m_j} \nu_{i\psi} S_{\psi j} \quad (4)$$

En solution interstitielle, dans la zone j , les concentrations des n espèces A_i , notées C_{ij} , doivent constituer les différentes constantes d'équilibre chimique des m_j phases solides B_{ψ} présentes dans cette zone, notés $K_{\psi j}$, sachant que l'hypothèse de l'équilibre local a été admise :

$$K_{\psi j} = \prod_{i=1}^{i=n} (\gamma_{ij} C_{ij})^{\nu_{i\psi}} \cdot (\gamma_{\psi j} C_{\psi j})^{\nu_{\psi\psi}} \quad (5)$$

où γ_{ij} sont les coefficients d'activité, calculables par la formule de Debye-Hückel ou l'extension de Davies, w désigne OH^- ou H^+ , w et $\nu_{w\psi}$ dépendent de chaque phase solide B_{ψ} . $C_{w\psi}$ peut être déterminé par l'électroneutralité de la solution interstitielle et de la constante de dissociation de l'eau.

Prenons maintenant dans la zone j un volume élémentaire ΔV_j dont la porosité est Φ_j (éventuellement en fonction des S_j). Dans le temps Δt , la variation de la concentration de l'espèce i ($1 \leq i \leq n$) en solution et celle à l'état solide sont respectivement ΔC_{ij} et ΔS_{ij} . Donc la variation de la quantité de l'espèce i dans la phase interstitielle est $\Delta C_{ij} (\Delta V_j \Phi_j)$ et la variation de la quantité de la même espèce à l'état solide est $\Delta S_{ij} \Delta V_j$. Pendant ce temps là, la quantité diffusée de l'espèce i à partir de la phase interstitielle $\Delta V_j \Phi_j$ dans ce volume élémentaire considéré est $(\Delta V_j \Phi_j) \cdot \text{div}(D_{ij} \text{grad } C_{ij}) \cdot \Delta t$, selon la première loi de Fick. La conservation de la masse de l'espèce i dans ce volume élémentaire conduit à la relation suivante :

$$\Delta C_{ij} (\Delta V_j \Phi_j) + \Delta S_{ij} \Delta V_j = (\Delta V_j \Phi_j) \cdot \text{div}(D_{ij} \text{grad } C_{ij}) \cdot \Delta t$$

$$\text{soit} \quad \frac{\Delta C_{ij}}{\Delta t} = \text{div}(D_{ij} \text{grad} C_{ij}) - \frac{1}{\Phi_j} \frac{\Delta S_{ij}}{\Delta t}$$

ou quand $\Delta t \rightarrow 0$:

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = \text{div}(D_{ij} \text{grad} C_{ij}) - \frac{1}{\Phi_j} \frac{\partial S_{ij}}{\partial t} \quad [6]$$

sachant que $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C_{ij}}{\Delta t} = \frac{\partial C_{ij}}{\partial t}$ et $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta S_{ij}}{\Delta t} = \frac{\partial S_{ij}}{\partial t}$. Pour le cas unidimensionnel, les équations

[6] deviennent :

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_{ij} \frac{\partial C_{ij}}{\partial x}) - \frac{1}{\Phi_j} \frac{\partial S_{ij}}{\partial t} \quad [6']$$

Les n équations [4], les m_j équations [5] et les n équations [6] s'établissent entre les n inconnues S_{ij} , les m_j inconnues $S_{\psi j}$ et les n inconnues C_{ij} . En principe, les solutions de ce système d'équations ne sont pas uniques, parce qu'il s'agit des équations différentielles. Les solutions exactes liées au problème bien défini dépendent en fait des conditions initiales et des conditions aux limites.

En appliquant le même principe de conservation de la masse des n espèces à l'interface j ($1 \leq j \leq k-1$) comme nous avons décrit précédemment, nous pouvons obtenir les n équations à la frontière j entre la zone j et la zone $(j+1)$ (cas unidimensionnel) :

$$\Phi_j^- D_{ij}^- \frac{\partial C_{ij}^-(f_j)}{\partial x} - \Phi_j^+ D_{ij}^+ \frac{\partial C_{ij}^+(f_j)}{\partial x} = [S_{ij}^-(f_j) - S_{ij}^+(f_j)] \frac{dx(f_j)}{dt} \quad [7]$$

où le signe négatif représente la gauche de la frontière j et le signe positif représente la droite de la frontière j ou le début de la zone suivante $(j+1)$, f_j désigne la position de la frontière et $\frac{df_j}{dt}$ l'avancement de la frontière. En effet, ces équations expriment la compatibilité entre la zone j et la zone $(j+1)$, l'association des équations [7] et les équations [4] et [5] dans la zone $(j+1)$ (m_{j+1} phases solides à la place de m_j) permet de déterminer les n $C_{ij}^+ = C_{i,j+1}(f_j)$ (donc aussi les n $\frac{\partial C_{ij}^+}{\partial x} = \frac{\partial C_{i,j+1}(f_j)}{\partial x}$), les n $S_{ij}^+ = S_{i,j+1}(f_j)$ et les m_{j+1} $S_{\psi j}^+ = S_{\psi,j+1}(f_j)$, ces valeurs servent aux conditions aux limites pour la zone suivante $(j+1)$, donc indispensables pour déterminer les solutions exactes de la zone $(j+1)$.

Les conditions aux limites entre le milieu extérieur et la pâte de ciment d'une part, et les conditions initiales d'autre part, sont variées, mais elle peuvent se classer en trois catégories

principales, qui s'écrivent :

$$\left. \begin{array}{l} C_i = C_{i0}, \quad x = 0, \quad t > 0; \\ C_i = C_i^0(x), \quad 0 < x < L, \quad t = 0; \end{array} \right\} \text{milieu fini}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_i = C_{i0}, \quad x = 0, \quad t > 0; \\ C_i = C_i^0(x), \quad 0 < x < +\infty, \quad t = 0; \end{array} \right\} \text{milieu semi - infini}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_i = C_{i0}, \quad x = 0, \quad t > 0; \\ C_i = C_i^0(x), \quad -\infty < x < +\infty, \quad t = 0; \end{array} \right\} \text{milieu infini}$$

En milieu fini, si le temps de diffusion est assez court, la zone influencée par la diffusion est assez petite par rapport à la dimension totale L , le problème est souvent traité comme en milieu semi-infini.

Ainsi, la configuration du système est bien définie, les solutions exactes C_{ij} , S_{ij} , $S_{\psi j}$ ($1 \leq i \leq n$, $1 \leq j \leq k-1$, $1 \leq \psi \leq m$) peuvent théoriquement aboutir en résolvant successivement toutes les zones à partir de la première. L'ensemble des solutions décrivent complètement l'état évolutif de la pâte de ciment. En réalité, les solutions analytiques sont souvent impossibles à obtenir, sauf pour certains cas simples ou particuliers. Cette impossibilité est entraînée principalement par :

- la présence de la porosité évolutive liée aux concentrations des phases solides dans les équations [6] ou [6'] ;
- la variation du coefficient de diffusion lié à la porosité évolutive et à la structure des pores, le coefficient est donc aussi fonction des concentrations des phases solides ;
- la mobilité des fronts au cours du temps ;
- l'existence simultanée de plusieurs phases solides.

Dans ce cas là, la résolution du système ne peut s'effectuer que par méthode numérique, nous ne tentons pas de développer cette démarche dans le présent rapport. Néanmoins, nous allons discuter dans la section suivante certains cas simples qui peuvent aboutir aux solutions analytiques.

IV.2.3.c. Cinétique de lixiviation et profil de concentrations

Nous discutons maintenant la cinétique de lixiviation dans des cas éventuellement rencontrés. Les cas que nous abordons ici restent unidimensionnels. La concentration initiale est constante $C^0(t = 0) = C^0$, et la condition aux limites correspondant à lixiviation est

souvent caractérisée par $C_0(x = 0, t = t) = C_0 = 0$.

Cas 1 : milieu semi-infini sans réaction.

La condition initiale et la condition aux limites sont :

$$\left. \begin{array}{l} C = 0, \quad x = 0, \quad t > 0; \\ C = C^0, \quad 0 < x < +\infty, \quad t = 0; \end{array} \right\} \text{milieu semi - infini}$$

La transformation de Boltzmann peut s'appliquer sur l'équation de diffusion à condition que la condition initiale et la condition aux limites puissent s'exprimer aussi en même variable seule. La nouvelle variable pour la transformation est $\eta = \frac{x}{2\sqrt{t}}$, nous avons donc

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \frac{dC}{d\eta}, \quad \text{et} \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \frac{dC}{d\eta}$$

Ainsi l'équation [2] et les conditions pour le milieu semi-infini deviennent :

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dC}{d\eta} \right) \quad [8]$$

$$\left. \begin{array}{l} C = 0, \quad \eta = 0; \\ C = C^0, \quad \eta = \infty; \end{array} \right\} \text{milieu semi - infini}$$

Si le coefficient de diffusion D est constant, la solution générale de l'équation [8] peut s'obtenir facilement en posant $Y = \frac{dC}{d\eta}$ et en remplaçant finalement Y par $\frac{dC}{d\eta}$ et en introduisant les conditions pour le milieu semi-infini :

$$C = C^0 \operatorname{erf}\left(\frac{\eta}{\sqrt{D}}\right) \quad \text{soit}$$

$$C = C^0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{où } \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy$$

La quantité diffusée au travers d'une surface unitaire en fonction du temps $Q(t)$ en milieu semi-infini se calcule par la première loi de Fick :

$$Q(t) = \int_0^t F dt = \int_0^t \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad \text{soit}$$

$$Q(t) = -2C^0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Nous remarquons que la cinétique suit une loi de linéarité en \sqrt{t} . Il est intéressant de

noter que c'est aussi vrai dans le cas où le coefficient de diffusion varie en fonction de la concentration.

Cas 2 : milieu semi-infini avec réactions.

Comme nous avons déjà dit, les solutions analytiques sont généralement impossibles à obtenir. Mais nous pouvons donner quelques éléments intéressants pour l'adaptation à la méthode numérique (Adenot, 1992).

La transformation de Boltzmann $\eta = \frac{x}{2\sqrt{t}}$ s'applique dans [6'] et [7], sachant que :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= -\frac{\eta}{2t} \frac{dC}{d\eta}, & \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{1}{2\sqrt{t}} \frac{dC}{d\eta}, \\ \frac{\partial S}{\partial t} &= -\frac{\eta}{2t} \frac{dS}{d\eta}, & \frac{dx}{dt} &= \frac{\eta}{\sqrt{t}}, \end{aligned}$$

Les équations [6'] et [7] deviennent :

$$-\frac{\eta}{2} \cdot \frac{dC_{ij}}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} (D_{ij} \frac{dC_{ij}}{d\eta}) - \frac{1}{2\Phi_j} \cdot \frac{dS_{ij}}{d\eta} \quad [9]$$

$$\Phi_j^- D_{ij}^- \frac{dC_{ij}^-(\eta_j)}{d\eta} - \Phi_j^+ D_{ij}^+ \frac{dC_{ij}^+(\eta_j)}{d\eta} = [S_{ij}^-(\eta_j) - S_{ij}^+(\eta_j)] \cdot \frac{\eta_j}{2} \quad [10]$$

Les conditions correspondantes deviennent :

$$\left. \begin{array}{l} C = 0, \quad x = 0, \quad t > 0; \\ C = C_i^0, \quad 0 < x < +\infty, \quad t = 0; \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} C = 0, \quad \eta = 0; \\ C = C_i^0, \quad \eta = \infty; \end{array} \right\}$$

Nous voyons que les fronts se distinguent uniquement par les différentes valeurs de la nouvelle variable η seule. Maintenant nous reprenons le système d'équations [4]. Les n relations s'établissent entre les m_j variables $S_{\psi j}$, il existe donc nécessairement les $(n-m_j)$ relations linéaires supplémentaires entre les n S_{ij} , soit :

$$\sum_{i=1}^{i=n} b_{ijk} S_{ij} = 0 \quad (1 \leq k \leq n - m_j) \quad [11]$$

En combinant les équations [9] ~ [11] et les équations [10] ~ [11] nous avons donc :

$$-\frac{\eta}{2} \cdot \frac{d}{d\eta} \left[\sum_{i=1}^{i=n} b_{ijk} C_{ij}(\eta) \right] = \frac{d}{d\eta} \left[\sum_{i=1}^{i=n} b_{ijk} D_{ij} \frac{dC_{ij}(\eta)}{d\eta} \right] \quad [12]$$

$$\Phi_j^- \left[\sum_{i=1}^{i=n} b_{ijk}^+ D_{ij}^- \frac{dC_{ij}^-(\eta_j)}{d\eta} \right] - \Phi_j^+ \left[\sum_{i=1}^{i=n} b_{ijk}^+ D_{ij}^+ \frac{dC_{ij}^+(\eta_j)}{d\eta} \right] = \left[\sum_{i=1}^{i=n} b_{ijk}^+ S_{ij}^-(\eta_j) \right] \cdot \frac{\eta_j}{2} \quad [13]$$

Si les coefficients de toutes les espèces sont traités comme constants et égaux à D_j dans chaque zone découpée par les différentes valeurs de η , nous retrouvons le même type d'équations [8] dans [12]. Pour la première zone, les conditions deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} C_{i1} &= 0 & \eta &= 0; \\ \sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} C_{i1} &= \sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} C_i^0 & \eta &= \infty; \end{aligned} \right\}$$

Donc les solutions pour la première zone sont :

$$\sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} C_{i1} = \left(\sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} C_i^0 \right) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right)$$

Ces solutions sont différenciées par rapport x , multipliées par D_1 et puis nous faisons l'intégration à $x = 0$ de $t = 0$ jusqu'à t :

$$\int_0^t \sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} D_1 \frac{dC_{i1}}{dx} \Big|_{x=0} dt = D_1 \left(\sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} C_i^0 \right) \cdot \int_0^t \frac{d}{dx} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \Big|_{x=0} dt$$

$$\text{soit } \sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} Q_{i1} = \left(\sum_{i=1}^{i=n} b_{ilk} C_i^0 \right) \cdot \left(-2\sqrt{\frac{D_1 t}{\pi}} \right) \quad (1 \leq k \leq n - m_1)$$

Sans entrer en détail, on en déduit que la quantité diffusée de chaque espèce Q_{i1} sera proportionnelle à la racine carrée du temps.

Cas 3 : milieu fini sans réaction.

Nous donnons un exemple résolu par Crank (1979).

Considérons une lamelle dont l'épaisseur est $2l$ et la concentration C_0 est uniforme dans toute la région $-l < x < l$, se trouvant dans une solution maintenue à concentration constante C_1 . Par la transformation de Laplace \bar{C} , l'équation [2] et les conditions deviennent (D est constant) :

$$\int_0^\infty e^{-pt} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dt = \int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial C}{\partial t} dt$$

$$\text{soit } D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = p \bar{C}$$

$$\bar{C} = \int_0^\infty C_1 e^{-pt} dt = \frac{C_1}{p} \quad x = \pm l, t \geq 0$$

$$\frac{d\bar{C}}{dx} = \int_0^\infty 0 \cdot e^{-pt} dt = 0 \quad x = 0, t \geq 0$$

$$\bar{C} = \int_0^\infty C_0 e^{-pt} dt = \frac{C_0}{p} \quad 0 < x < l, t = 0;$$

La solution sous forme trigonométrique obtenue par Crank (1979) est :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2\} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}$$

$$\text{et } \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l - x}{2\sqrt{Dt}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l + x}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{pour petit } t$$

Nous pouvons donc calculer la quantité diffusée pour t petit :

$$\begin{aligned} Q(t) &= 2 \int_0^l \left(-D \frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=l} dt \\ &= 2 \sqrt{\frac{Dt}{l^2}} \cdot Q(\infty) \cdot \left\{ \pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{Dt}} \right\} \end{aligned}$$

Puisque le deuxième terme dans les parenthèses est négligeable devant le premier quand t est assez petit, nous observons donc que la quantité diffusée est quasi-proportionnelle à la racine carrée du temps pendant un certain temps, mais la quantité diffusée n'obéit plus à ce régime si l'échéance de diffusion est très longue. Il faut noter que la conclusion est également valable pour un échantillon cylindrique et même si le coefficient de diffusion n'est plus constant, mais varie en fonction de la concentration.

Cas 4 : milieu fini avec réactions.

Nous n'analysons pas mathématiquement le problème, parce que la solution dans le cas d'un milieu fini avec réactions est équivalente au cas d'un massif semi-infini, tant que le front de dégradation reste en surface. Le cas d'un milieu semi-infini avec réactions a été déjà analysé (cas 2).

Pour un milieu fini avec réactions comme pour un milieu fini sans réaction, il peut arriver un moment où s'approche au centre du milieu, la cinétique de diffusion ne suit plus la loi de racine carrée du temps.

L'analyse théorique que nous avons effectuée montre que la cinétique de diffusion est caractérisée par la linéarité de la quantité diffusée en fonction de la racine carrée du temps, ceci est vrai non seulement pour les cas simples, mais aussi pour beaucoup de cas de diffusion plus complexes, par exemple si le coefficient de diffusion est variable en fonction de la concentration ou si la diffusion est liée aux réactions chimiques. Cette analyse explique les résultats expérimentaux que nous avons obtenus précédemment : la quantité d'acide ajouté et la perte de masse présentent un régime quasi-linéaire en fonction de la racine carrée du temps.

Mais à l'échéance très longue, cette hypothèse devient de moins en moins acceptable. Ce phénomène peut s'expliquer par deux raisons :

- l'échantillon doit être considéré comme un milieu fini avec réactions, et de ce fait la cinétique de diffusion s'éloigne plus en plus du régime de linéarité en \sqrt{t} quand l'échéance de diffusion est très longue comme nous l'avons prévu dans le cas 3.

- D'autre part, à l'échéance longue, l'expansion importante de l'échantillon engendre certainement beaucoup de fissures plus ou moins grandes qui perturbent énormément la diffusion "normale".

Un autre point plus important porté par l'analyse théorique est l'existence des différents fronts dus aux différentes réactions dans le milieu. Dans le système étudié, comment les réactions se passent-elles ? Quelles conséquences entraînent-elles sur le zonage du milieu ? Nous allons y répondre par l'analyse expérimentale des échantillons après lixiviation.

IV.2.4. Analyse expérimentale des échantillons après lixiviation

Les échantillons ont subi la lixiviation soit sur le dispositif résine, soit sur le dispositif acide, soit dans une solution régulièrement renouvelée et saturée en chaux . Un mois après la lixiviation, les échantillons des mélanges U+C₃S(0.6894 et 0.9744) présentent une expansion très importante, les fissures engendrées à la surface sont bien visibles. Pour éviter l'éclatement complet de l'échantillon et ainsi permettre l'analyse assez précise, nous avons sorti les échantillons U+C₃S après un mois de lixiviation et puis effectué immédiatement l'analyse semi-quantitative par DRX. La même procédure a été effectuée sur l'échantillon U+laitier (0.9744) mais la durée de lixiviation est beaucoup plus longue (18 mois environ) que les précédents.

IV.2.4.a. Analyse semi-quantitative par DRX

Cette technique permet de déceler la présence de composés cristallisés ainsi que d'estimer l'évolution semi-quantitative de ces composés à partir de l'étude des raies caractéristiques correspondantes.

Les échantillons ne subissent aucun traitement après la sortie de la solution de lixiviation. Il sont découpés au milieu suivant une section perpendiculaire à l'axe du cylindre, puis gratté soigneusement dans cette section de façon à recueillir des échantillons à différentes distances de la surface (l'épaisseur de chaque couronne grattée est 0.2~0.4 mm environ) (figure 3.22). Le grattage se fait de la surface vers le coeur des échantillons et en fonction des distances des couronnes par rapport au centre du cylindre.

Les prélèvements des poudres ont été effectués dans un délai le plus court possible pour éviter la carbonatation. Les poudres recueillies sont ensuite modérément broyées et immédiatement mises sur un porte-échantillon spécial qui permet d'effectuer l'analyse DRX à très faible quantité. Pour que les poudres se répartissent de manière homogène et adhèrent bien sur le porte-échantillon, nous avons ajouté une ou deux gouttes d'acétone sur les poudres et puis fait vibrer légèrement le porte-échantillon.

Cette méthode est particulièrement bien adaptée à la préparation de l'échantillon pour l'analyse de très faible quantité. En effet, elle ne perturbe pas la composition du produit, comme nous l'avons vérifié dans la deuxième partie du présent rapport.

La radiation utilisée pour l'analyse DRX est celle du cuivre $K\alpha$ sous 40 kV et 25 mA. La vitesse de détection, le facteur le plus important, a été fixé à $3s/0.02^\circ$. D'après les diagrammes obtenus, nous avons identifié toutes les phases présentes et suivi l'évolution des intensités de leurs pics caractéristiques.

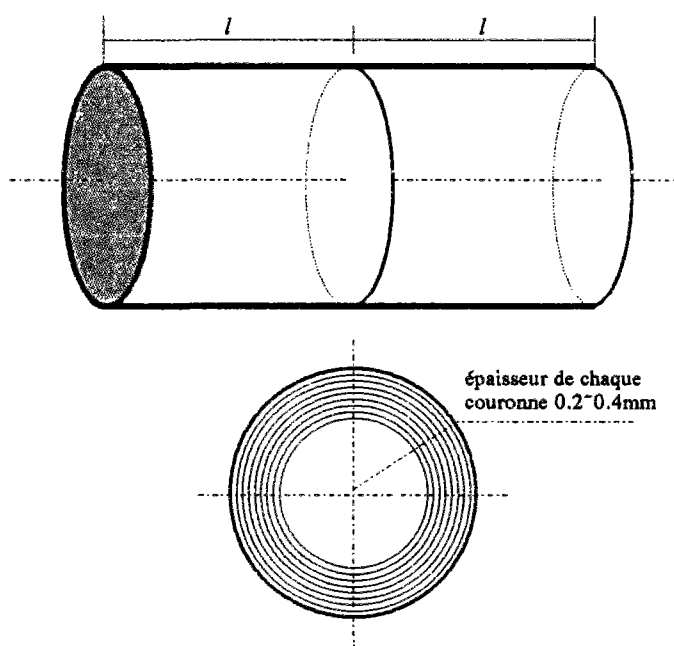


Figure 3.22 : Découpage de l'échantillon au milieu suivant la section perpendiculaire à l'axe du centre et prélèvement des poudres dans chaque couronne en fonction de la distance à l'axe du centre

- Echantillons analysés :

i) Les échantillons U+C₃S(0.9744 et 0.6894) ont subi la lixiviation dans l'eau maintenue à pH = 7 par le dispositif acide pendant un mois environ. Le choix d'une telle échéance dépend uniquement de l'état des échantillons, c'est à dire que ceux-ci doivent avoir un bon noyau pour rendre l'analyse détaillée praticable.

Les analyses préliminaires pour ces deux échantillons ont montré que la répartition minéralogique des deux échantillons est identique, la différence entre les deux mélanges réside uniquement dans la quantité relative des différents hydrates et dans l'épaisseur de leur zone d'existence. En effet, cette différence peut s'expliquer simplement par les teneurs différentes en phase U initiale dans les mélanges. Nous avons donc particulièrement étudié l'échantillon (1) car l'expansion de celui-ci est moins importante et l'échantillon reste assez intègre.

Nous avons analysé plus de 20 couronnes minces sur une couche d'épaisseur de 3 mm environ qui commence par l'interface entre la couronne périphérique fragile et le noyau intègre et finit à la composition invariable et quasi-constante par rapport à la composition initiale du mélange. La couronne périphérique (2 mm environ pour le mélange (1) et 3 mm environ pour le mélange (2)) est analysée de façon moyenne car elle est très fragile, quasiment séparée de l'échantillon principal (voir figure 3.26, page 182), et donc impossible d'être grattée couche par couche. L'ensemble de ces couronnes analysées représentent en réalité toutes les zones dégradées. L'analyse ponctuelle de ces zones peut éclairer la minéralogie et l'évolution minéralogique dans les différentes zones. Les diagrammes et le dépouillement sont indiqués en annexe 3.06(a).

ii) Pour l'échantillon U+C₃S(0.9744) immergé dans la solution saturée en chaux et renouvelée très régulièrement, l'analyse détaillée est impossible, car l'évolution de l'expansion est tellement rapide dès sa manifestation que l'on ne peut pas la maîtriser. D'ailleurs l'échantillon éclate complètement comme nous avons vu sur la figure 3.26 (page 182).

Cependant, nous avons pu effectuer des analyses sur les débris très proches de la surface, sur les morceaux se trouvant entre la surface et le coeur, et sur les morceaux se situant au coeur pour observer l'évolution minéralogique et évaluer la quantité d'hydrates dans les zones différentes (diagrammes en annexe 3.06(b)). En effet, ces trois points représentatifs sont suffisants pour illustrer la répartition minéralogique dans cet échantillon, car la minéralogie et la répartition quantitative sont pratiquement constantes dans tout l'échantillon comme nous allons le voir dans la suite.

iii) Pour l'échantillon U+laitier(0.9744), nous avons également effectué le grattage et l'analyse par DRX, mais chaque zone grattée est plus large que l'échantillon U+C₃S (0.5 mm

environ pour chaque zone et 20 zones sur l'épaisseur de 9 mm de la surface vers le coeur), signalons que cet échantillon a subi une lixiviation dans l'eau à pH 7 pendant 18 mois environ et il ne gonfle pas (voir figure 3.26, page 182). Les diagrammes et le dépouillement sont indiqués en annexe 3.06c.

V.2.4.b. Etude microscopique par MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB), équipé d'une sonde à dispersion d'énergie, permet d'identifier, de localiser et d'analyser qualitativement les produits de dégradation rencontrés dans différentes zones. Les observations au MEB ont été réalisées sur les mêmes échantillons analysés préalablement par DRX, soit U+C₃S (0.6894) lixivié dans l'eau à pH 7, U+C₃S (0.9744) lixivié dans la solution saturée en chaux et U+laitier (0.9744) lixivié dans l'eau à pH 7. Les résultats obtenus par ces deux moyens d'investigation se confortent donc l'un à l'autre.

Nous avons travaillé sur les sections de fracture de tous les échantillons lixiviés pour noter des différences de morphologie entre phase. L'échantillon U+C₃S ayant subi la lixiviation dans l'eau à pH 7 présente nettement les différentes zones de dégradation, l'observation sur une section polie de cet échantillon a été particulièrement faite pour obtenir plus de renseignements.

V.2.4.c. Répartition minéralogique et observation morphologique dans les échantillons ayant subi la lixiviation

Les résultats d'analyse par DRX sont présentés sur les figures 3.23, 3.24 et 3.25.

L'axe Y représente la hauteur du pic caractéristique des hydrates : $d = 10.00\text{\AA}$ pour la phase U, $d = 9.72\text{\AA}$ pour l'ettringite, $d = 4.92\text{\AA}$ pour l'hydroxyde de calcium et $d = 8.91\text{\AA}$ pour le monosulfoaluminate. L'axe X représente la distance de la couronne analysée à la surface de l'échantillon. Il faut signaler que les valeurs de distance sont approximatives.

Pour toutes les figures, les lignes continues sont tracées directement à partir des points expérimentaux alors que les lignes discontinues sont obtenues selon l'analyse théorique. Nous avons reporté également la composition initialement homogène dans les échantillons avant la lixiviation afin d'une comparaison.

Il faut noter que la coexistence de C₄AH_x en faible quantité avec le mono-sulfoaluminate est probable.

Les observations au MEB sont présentées sur les figures 3.27, 3.28 et 3.29.

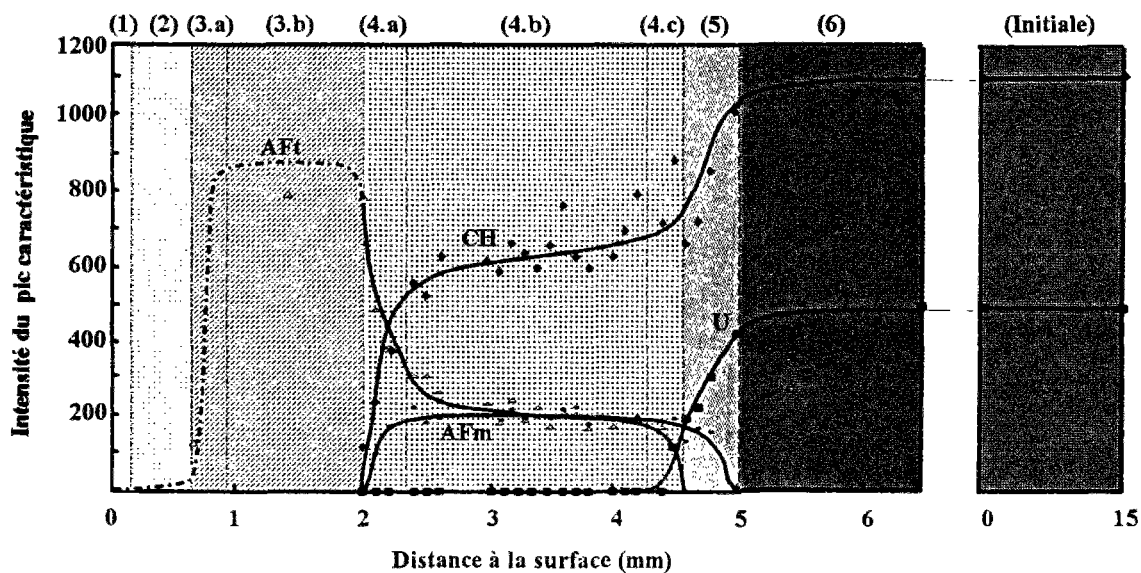


Figure 3.23 : Répartition minéralogique dans U+C₃S (lixiviation dans l'eau à pH 7, un mois)

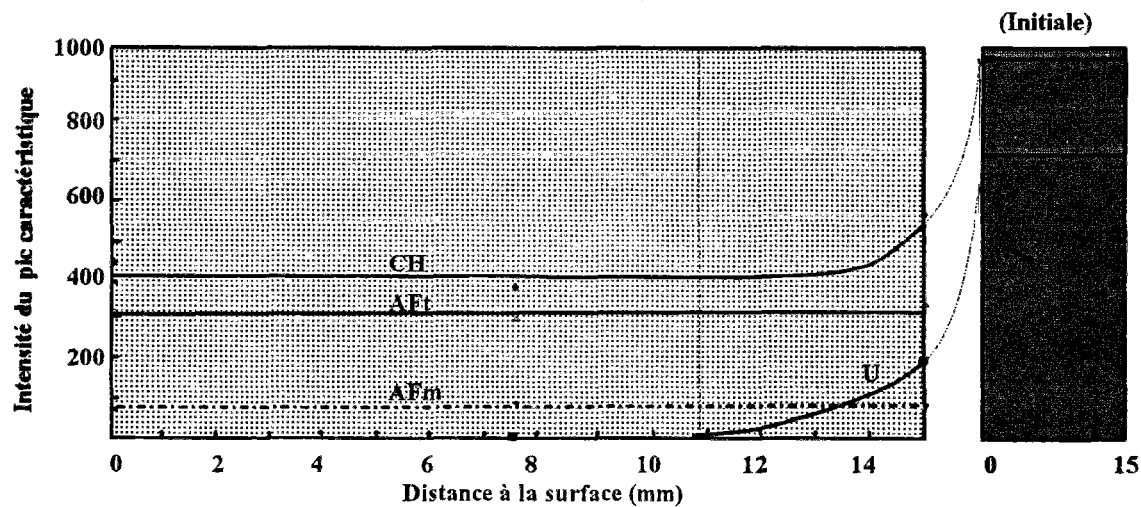


Figure 3.24 : Répartition minéralogique dans U+C₃S (lixiviation dans la solution saturée en chaux, 1.5 mois)

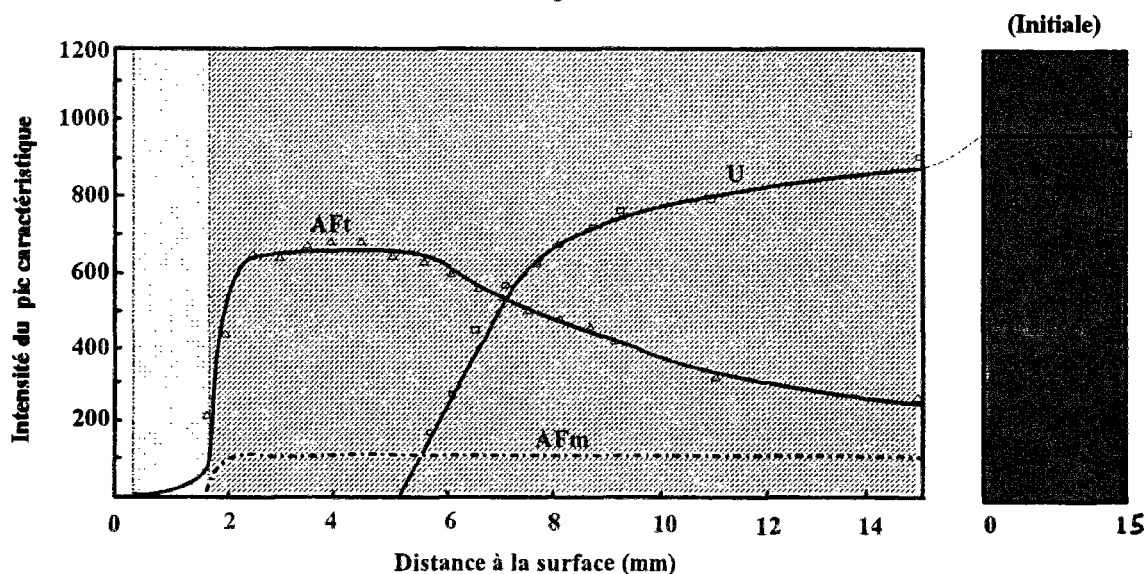
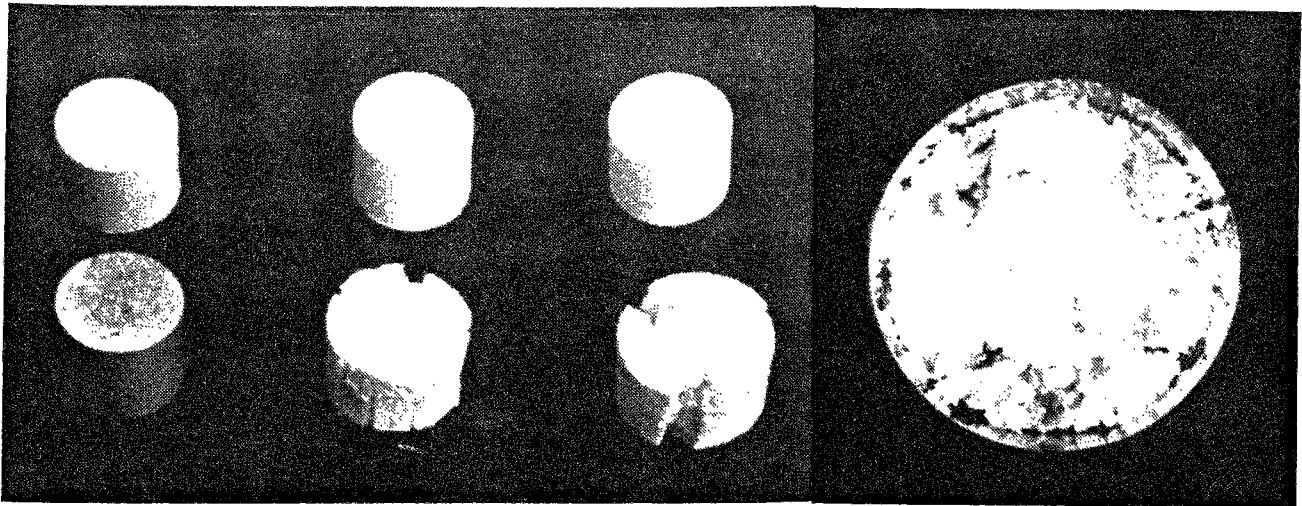
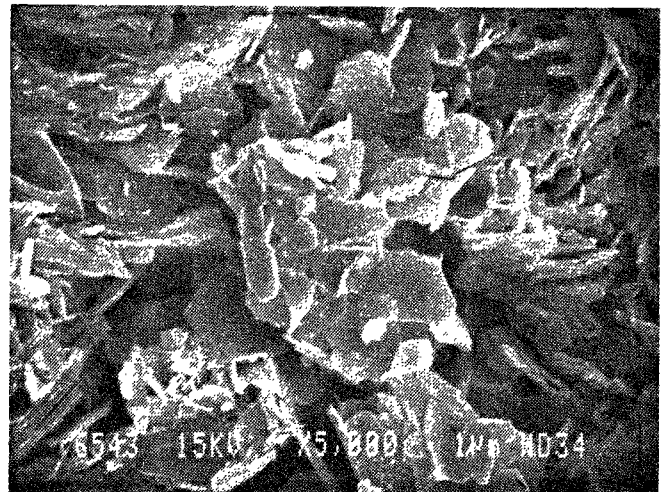
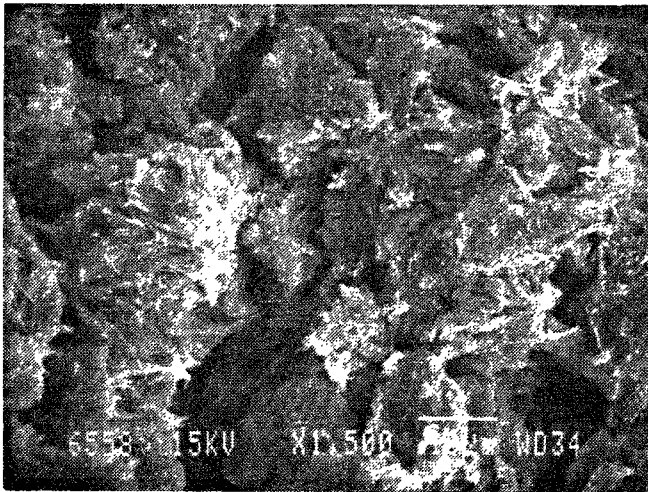


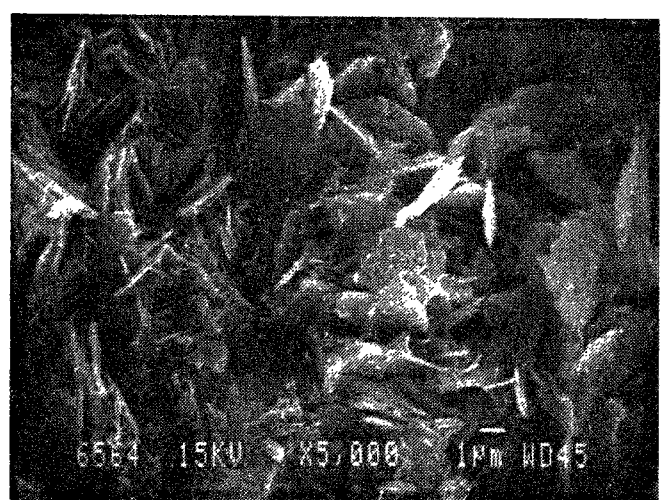
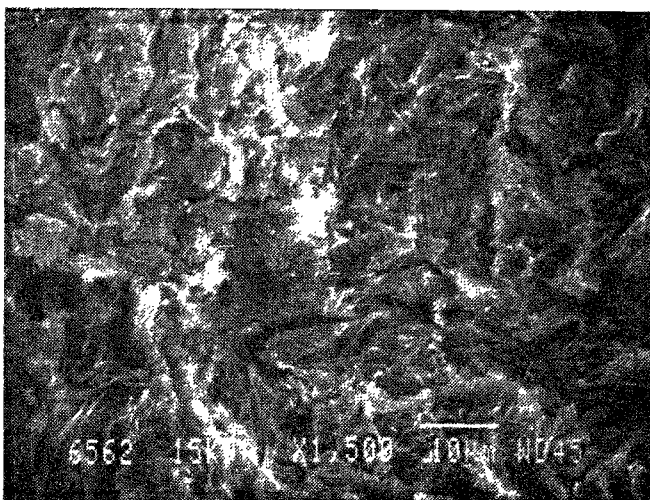
Figure 3.25: Répartition minéralogique dans U+laitier (lixiviation dans l'eau à pH 7, 18 mois)
(DRX : 40kV/25mA, K α (Cu), 3s/0.02°)



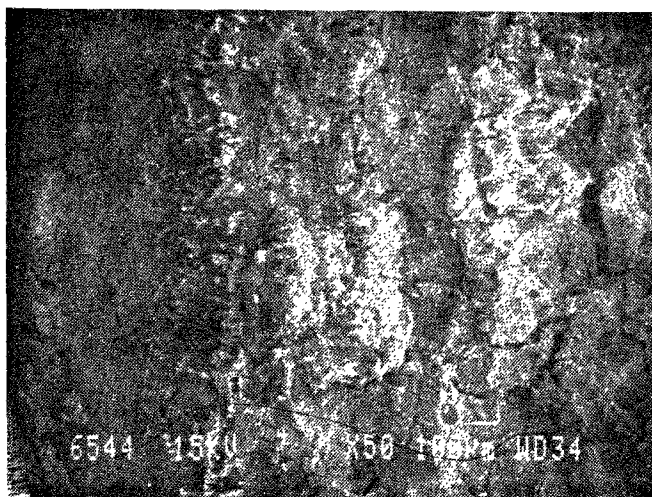
(de gauche à droite : U+laitier dans l'eau, U+C₃S(1) dans l'eau, U+C₃S(2) dans l'eau, U+C₃S(2) dans chaux)
 Figure 3.26 : Observation des échantillons ayant subi une lixiviation dans différents milieux



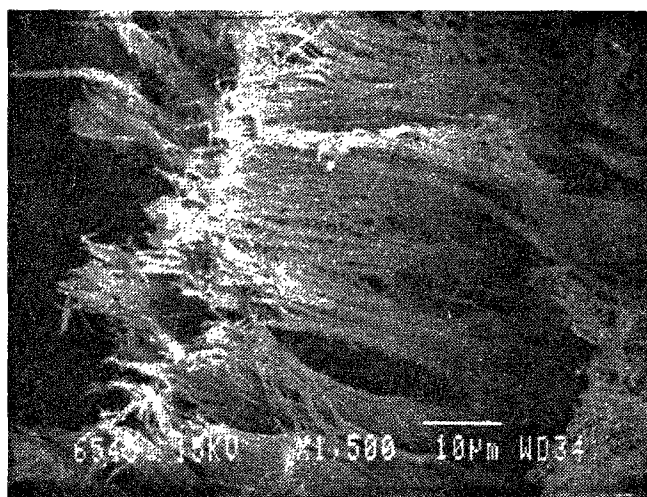
(i) Ettringite expansive en amas après lixiviation (ii) Phase U en plaquettes hexagonales avant lixiviation
 Figure 3.27 : Observation de la morphologie dans l'échantillon U+C₃S (lixiviation dans la solution chaux)



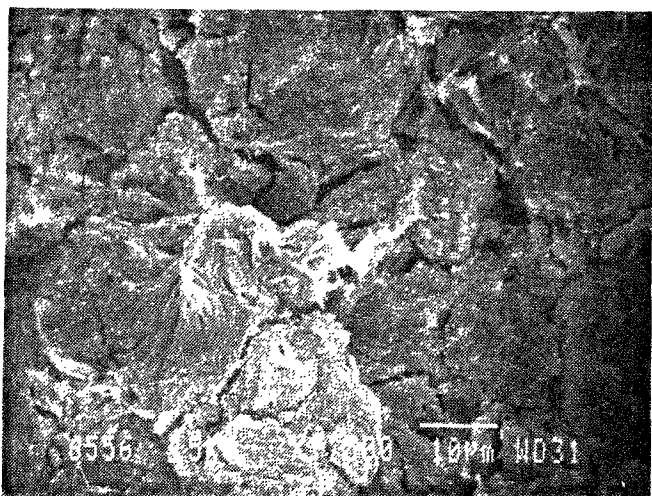
(i) Ettringite fine fibreuse bien cristallisée (toutes les zones) (ii) Plaquettes hexagonales de la Phase U au coeur
 Figure 3.28 : Observation de la morphologie dans l'échantillon U+laitier (lixiviation dans l'eau à pH 7)



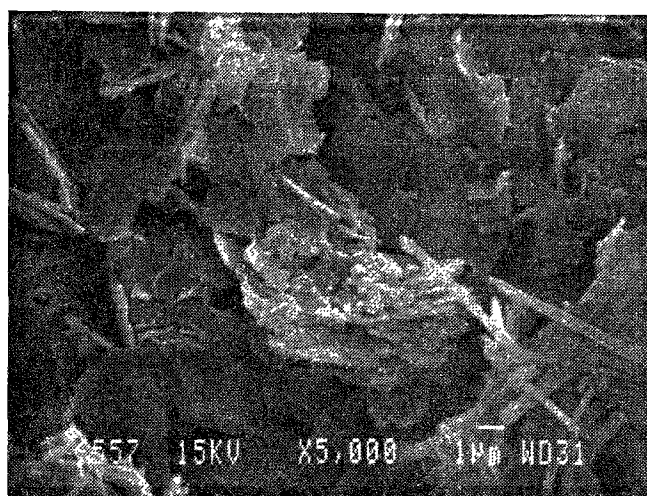
(i) Vue générale des zones dégradées



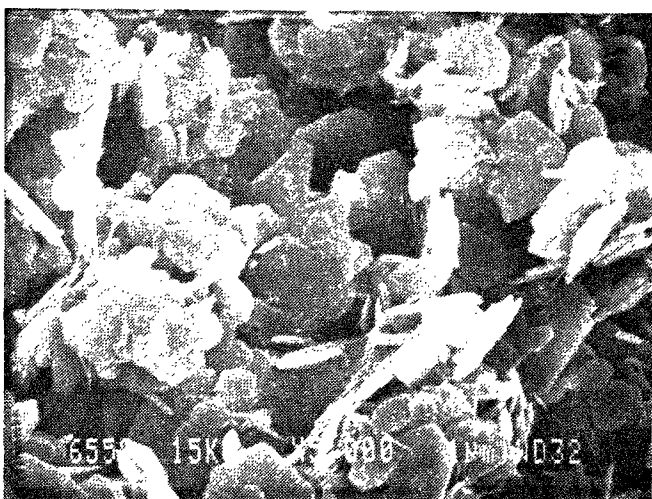
(ii) Ettringite fibreuse parfaitement formée dans la zone (3) (longueur > 50µm)



(iii) Ettringite expansive en amas dans la zone (4)



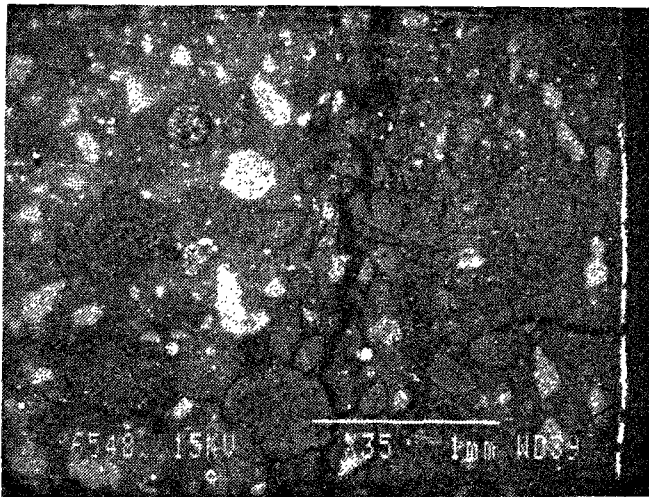
(iv) Ettringite et AFm dans la zone (4.c)



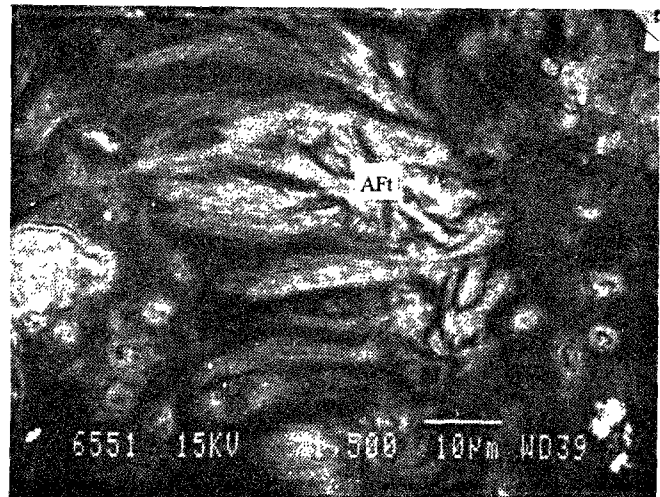
(v) La phase U dans le coeur de l'échantillon

Remarque : La photo (i) comporte seulement les zones (1), (2), (3) et le début de la zone (4), en raison de la difficulté de saisir le champs global

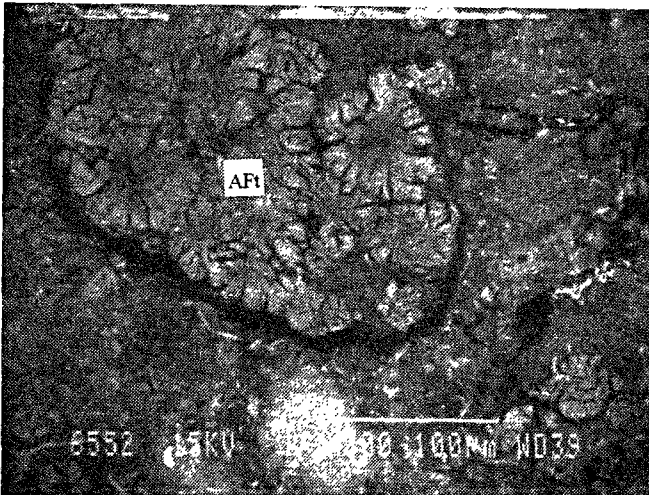
Figure 3.29a : Observation de la morphologie dans l'échantillon U+C₃S (lixiviation dans l'eau à pH 7)



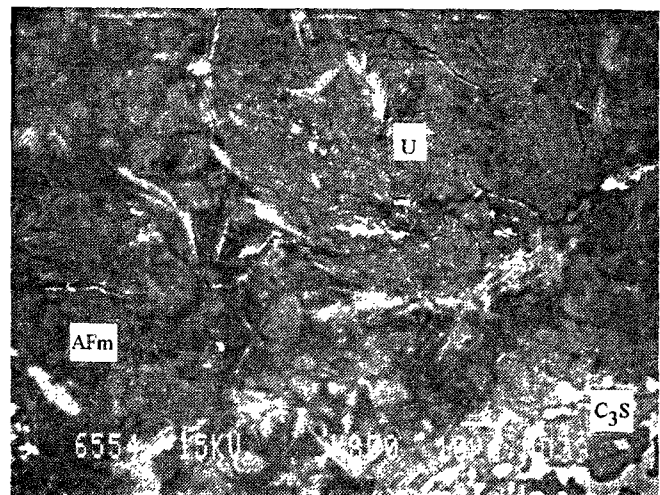
(i) Vue générale des zones dégradées



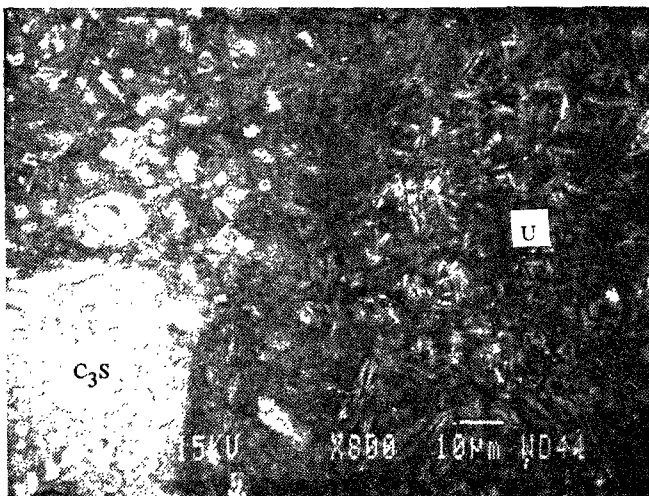
(ii) Ettringite fibreuse parfaitement formée dans la zone (3) (longueur > 50µm)



(iii) Ettringite expansive en amas dans la zone (4)



(iv) AFm, U et C₃S résiduel dans la zone (4.c)



(v) La phase U et C₃S anhydre dans le coeur

Remarque : La photo (i) ne comporte pas le coeur de l'échantillon, en raison de la difficulté de saisir le champs global

Figure 3.29b : Observation de la morphologie dans l'échantillon U+C₃S (lixiviation dans l'eau à pH 7)

- Lixiviation de l'échantillon U+C₃S dans l'eau maintenue à pH = 7 :

Les résultats d'analyse ont montré clairement l'évolution minéralogique à différentes distances. Nous avons distingué plusieurs zones :

Zone (1) : C'est une couche totalement carbonatée et elle est très mince. Au moment du prélèvement de l'échantillon, c'est à dire à la fin de la lixiviation, elle se sépare très facilement de l'échantillon principal. L'analyse DRX a montré qu'elle se compose uniquement du carbonate de calcium. La formation de cette couche est certainement due à la carbonatation du calcium lixivié par le CO₂ de l'air dissous dans l'eau malgré le dispositif sous la pression d'azote.

Zone (2) et (3) : L'ensemble des zones (2) et (3) forme une couronne particulièrement fragile et il est impossible d'effectuer l'analyse couche par couche sur cette couronne comme nous avons déjà dit. Pourtant l'analyse par DRX sur un morceau couvrant toute la couronne fragile indique l'existence abondante mais unique de l'ettringite. Selon l'analyse théorique précédente de diffusion et en nous basant sur des résultats de nombreux auteurs, nous estimons que cette couronne comporte deux zones successives : la zone (2) sans l'ettringite, composée uniquement du C-S-H du rapport Ca/Si très faible et du gel d'alumine (Revertégat et al. en 1992, Adenot en 1992), la zone (3) composée essentiellement de l'ettringite avec des gels. Entre les deux zones, il subsiste éventuellement une zone d'interface correspondant à la disparition progressive de l'ettringite que nous notons zone (3.a). La zone principale est la zone (3.b) où la teneur en ettringite reste constante.

Les observations au MEB confirment l'analyse précédente : la zone (2) est dépourvue d'ettringite et de portlandite, elle présente l'aspect d'un gel avec un faible rapport Ca/Si et comporte encore de l'aluminium. Quand on progresse vers la profondeur plus importante, la portlandite est toujours absente, par contre, l'ettringite augmente rapidement et elle se présente de la façon prépondérante dans une zone assez large jusqu'à l'interface entre la couronne fragile et l'échantillon intègre. Dans cette zone, l'ettringite est parfaitement cristallisée en fibres avec une longueur de plus de 50µm (figures 3.29a(ii) et 3.29b(ii)) et celles se trouvant dans des fissures et à l'interface sont souvent orientées parallèlement aux surfaces (figure 3.29a(i)).

Nous sommes convaincus que l'ettringite observée ici serait formée à partir de la solution interstitielle par recristallisation, précédant certainement d'une solubilisation de l'ettringite formée dans la zone (4) que nous allons aborder immédiatement. Ce type d'ettringite ne présenterait pas de caractère expansif.

Zone (4) : Une analyse par DRX très soignée commence par cette zone. Elle se caractérise spécifiquement par une zone majeure (4.b) dans laquelle tous les hydrates sont en équilibre et leurs quantités sont pratiquement constantes. Elle est précédée d'une zone (4.a) où l'ettringite augmente rapidement en rejoignant la zone (3) mais la chaux et le monosulfoaluminate disparaissent brutalement. On peut donc la considérer comme une zone de passage entre (3) et (4). Elle est suivie d'une zone (4.c) où la portlandite a tendance à augmenter, le monosulfoaluminate reste inchangé, la phase U commence à apparaître mais l'ettringite disparaît brutalement, elle peut également être considérée comme une zone de passage entre (4) et (5) que nous allons décrire. Le fait marquant de la zone (4) est la coexistence de l'ettringite avec portlandite, ceci fait la distinction entre la zone (3) et (4).

La morphologie de toutes les phases détectées par DRX a été identifiée par les observations au MEB. La figure 3.29a(iii) montre l'ettringite massive en amas observée dans la zone (4) et la figure 3.29b(iii) décrit le même type d'ettringite située dans la même zone. Nous remarquons qu'elle ressemble véritablement à une éponge qui peut gonfler dans l'eau. Nous pensons que l'ettringite trouvée ici est expansive, d'origine de la transformation de la phase U en présence de chaux. C'est elle qui conduit à une expansion de l'échantillon global.

On trouve également le monosulfoaluminate et la phase U dans la zone (4.c), tous les deux en plaquette hexagonale, et parfois aussi l'ettringite bien cristallisée en aiguille mais de très faible fréquence d'apparition (figures 3.29a(iv) et 3.29b(iv)).

Zone (5) : L'analyse DRX indique que dans cette zone, la portlandite et la phase U continuent à augmenter considérablement, tandis que le monosulfoaluminate diminue fortement jusqu'à sa disparition. L'ettringite n'est plus présente dans cette zone qui ressemble à une zone intermédiaire entre (4) et (6).

Cette zone est difficile à saisir au MEB en raison de sa ressemblance minéralogique et morphologique avec la zone (4.c).

Zone (6) : Cette dernière zone correspond au noyau inattaqué qui garde toujours la même composition initiale : la phase U, la portlandite et le C-S-H. La présence de la phase U au MEB est très importante et l'existence du C₃S anhydre n'est pas négligeable (figures 3.29a(v) et 3.29b(v)).

- Lixiviation de l'échantillon U+C₃S dans la solution saturée en chaux :

On observe une répartition minéralogique pratiquement uniforme dans la majeure partie de cet échantillon. L'ettringite n'évolue pratiquement pas ; il en va de même pour la portlandite sauf au coeur où elle a tendance à augmenter. Quant au monosulfoaluminate, on détecte toujours sa présence mais en très faible quantité (nous le figurons donc en ligne discontinue). La phase U n'apparaît qu'à la périphérie du coeur.

En comparant les résultats avec ceux obtenus à pH = 7, on remarque que la répartition minéralogique de l'échantillon lixivié dans la solution saturée en chaux ressemble tout à fait à celle de la zone (4) sauf 4.a de l'échantillon lixivié dans l'eau maintenue à pH = 7. Le manque des zones (5) et (6) est dû probablement à la longue immersion de l'éprouvette dans le lixiviat : on les aurait observées si l'échéance de lixiviation avait été plus courte.

La figure 3.27 illustre les observations des échantillons de la même composition avec et sans lixiviation. Nous trouvons que la morphologie de l'ettringite dans l'échantillon lixivié (figure 3.27(i)) est pratiquement la même que dans la zone (4) de l'échantillon lixivié dans l'eau pH 7 (figure 3.29a(iii)). Il est évident qu'elle est complètement différente de celle dans l'échantillon sans lixiviation (figure 3.27(ii)).

- Lixiviation de l'échantillon U+laitier dans l'eau maintenue à pH = 7 :

L'analyse minéralogique par DRX montre que les zones périphériques de l'échantillon sont identiques à l'échantillon U+C₃S lixivié dans l'eau à pH 7 : une zone carbonatée, une zone dépourvue d'ettringite et de portlandite suivie d'une zone intermédiaire où l'apparition de l'ettringite commence et la quantité augmente rapidement.

Cependant, la répartition minéralogique dans les zones suivantes est différente. La quantité de l'ettringite reste stable dans une zone très large (épaisseur de 6~7 mm). Elle diminue progressivement vers le centre de l'échantillon, pourtant l'ettringite est toujours présente et même au plein coeur de l'échantillon. Il est à noter que toutes ces zones

apparaissent dépourvues de portlandite mais le monosulfoaluminate est toujours détectable. Au centre de l'échantillon, on retrouve la phase U.

Au MEB, on constate que la morphologie de l'ettringite dans toutes les zones est identique : bien cristallisée, très fine (5~10 μm), sous forme fibreuse, sans orientation préférentielle (figure 3.28(i)). Cette morphologie est différente de celles observées précédemment dans les échantillons U+C₃S. Il s'agit d'une ettringite non expansive, probablement formée de la transformation de la phase U en absence de chaux.

IV.2.5. Réflexions sur les mécanismes de l'expansion liée à la transformation de la phase U en ettringite

Les résultats obtenus dans les sections précédentes ne représentent que des phénomènes apparents. La quantité d'acide ajouté et la perte de masse nous permettent de découvrir la cinétique du processus de diffusion ; L'expansion importante signifie que la présence de certains hydrates ayant le caractère expansif provoque des déformations mécaniques du matériau et l'expansion liée aux alcalins lixiviés traduit le relation entre la stabilité de la phase U et la concentration des alcalins ; l'analyse minéralogique par DRX et les observation au MEB met en évidence les différents produits issus de réactions chimiques. On en déduit que tous les phénomènes se réunissent et se produisent simultanément par différents mécanismes éventuels. En nous basant sur les résultats et les observations obtenus, nous allons étudier individuellement ces mécanismes afin d'obtenir une bonne compréhension sur les phénomènes intervenants.

IV.2.5.a. Aspect physique

Les agressions qui peuvent engendrer la dégradation du béton sont diverses, mais la plupart des mécanismes de dégradation ont un élément commun : ils mettent en jeu un transport de matière dans le réseau poreux du béton, phénomène physique intervenant dans la durabilité car il constitue généralement le facteur limitant pour la cinétique de la dégradation.

Lorsque le béton ou le ciment est immergé, nous avons un transfert de matière par diffusion. Les résultats expérimentaux et le dépouillement théorique au cours des précédentes sections ont montré deux points importants : d'une part la cinétique de diffusion se caractérise par un régime linéaire par rapport à la racine carrée du temps même si le coefficient de diffusion est variable et quelle que soit la géométrie tant que le milieu peut être considéré comme infini ou semi-infini, et d'autre part, la porosité intervient dans la diffusion spécifique du béton. Cette dernière ne modifie pas le régime linéaire, mais peut changer évidemment la

vitesse de diffusion, précisément la pente de la droite cinétique.

Le profil des concentrations en phase interstitielle dépend non seulement du processus de diffusion, mais aussi des réactions chimiques éventuelles. Dans certains cas, il faut aussi tenir compte des conséquences physiques ou mécaniques entraînées par les réactions, par exemples une fissuration faible peut augmenter énormément la capacité de diffusion, une fissuration importante rend le milieu étudié même non isotrope.

Maintenant revenons à une question en suspens : pourquoi l'expansion d'un échantillon sous lixiviation dans la solution saturée en chaux se manifeste plus tard qu'un autre échantillon avec la même composition et la même dimension mais sous lixiviation dans l'eau maintenue à $\text{pH} = 7$?

La réponse doit être reliée à une évolution différente de la porosité entre les deux cas. En effet, les ions impliqués dans la diffusion pour notre système simple sont principalement les Na^+ et Ca^{2+} , ce dernier ayant essentiellement pour origine la dissolution de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quand la concentration en soude diminue au dessous d'une limite. Pour la lixiviation dans l'eau maintenue à $\text{pH} = 7$, la dissolution de la portlandite est totale et a lieu dans une zone périphérique où le pH est inférieur au pH correspondant à la saturation de la portlandite, et cette zone s'élargit progressivement au fur et à mesure de la lixiviation. Parallèlement, la porosité, liée étroitement aux concentrations des phases solides, est dans cette zone importante du fait de la lixiviation de la portlandite, et la cinétique est accélérée en conséquence. Par contre, pour la lixiviation dans la solution saturée en chaux, il n'existe effectivement pas cette dissolution totale car la portlandite est bien stable même dans le lixiviat (la dissolution de portlandite en quantité très limitée due à la baisse de la concentration en soude n'est pas exclue, nous l'aborderons dans l'action chimique), il n'y a donc pratiquement pas de changement de porosité, et donc pas d'accélération de la cinétique de lixiviation.

La carbonatation est souvent difficile à éviter. La formation d'une couche protectrice à la surface de l'échantillon peut ralentir considérablement la cinétique de diffusion, mais seulement à l'échéance assez longue.

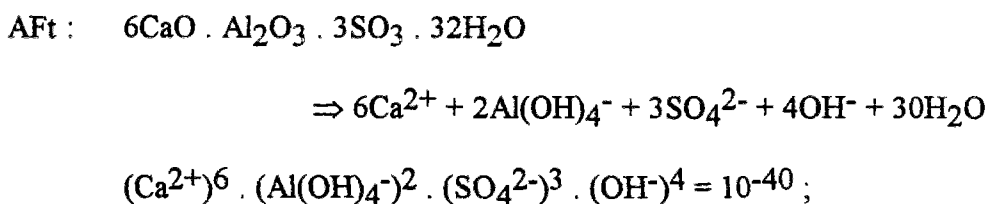
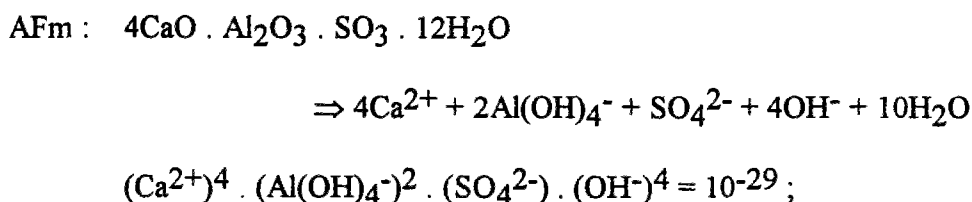
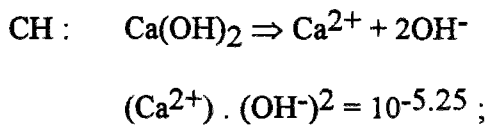
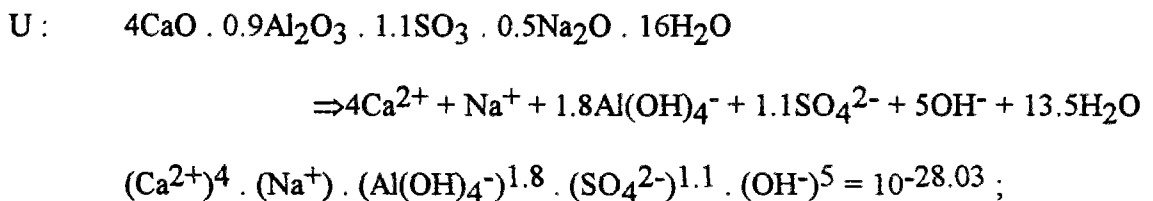
IV.2.5.b. Aspect chimique

Nous avons déjà vu que le transfert de matière modifiait progressivement l'équilibre entre la phase solide et la phase interstitielle et provoquait la dissolution de certaines phases solides existantes ou la précipitation de nouveaux hydrates pour rétablir un nouvel équilibre.

L'état d'équilibre entre la phase solide et la solution se caractérise par le produit de solubilité, quel que soit le milieu. Pour une réaction de dissolution ou de précipitation, c'est le

produit des activités des ions libérés de la dissociation du sel, chacune des activités étant affectée d'un exposant lié à la stoechiométrie de la réaction. Lorsque le produit ionique sera égal au produit de solubilité, l'équilibre sera atteint. Lorsqu'il est supérieur au produit de solubilité, on se trouvera dans le domaine de sursaturation du composé et ce composé aura tendance à précipiter, et inversement pour le domaine de sous-saturation et le composé aura tendance à se dissoudre progressivement afin de rétablir équilibre.

Les hydrates présents dans notre système étudié sont la phase U, la portlandite, le monosulfoaluminate, l'ettringite et le silicate de calcium hydraté, l'hydroxyde de sodium étant un produit parfaitement soluble et le carbonate n'étant pas pris en compte. Les dissociations et les produits de solubilité des quatre principaux hydrates s'écrivent respectivement :



Ces quatre hydrates libèrent des ions OH⁻, ils ont donc chacun une solubilité variant en fonction du pH. La solubilité de la phase U est liée également aux ions Na⁺. En toute rigueur, la prévision de la stabilité des hydrates en fonction du pH nécessite la prise en compte de toutes les concentrations ioniques et le calcul des coefficients d'activité. Il est néanmoins possible de prévoir qualitativement l'ordre de dissolution des hydrates à partir de leur solubilité.

Dépouillons maintenant la répartition minéralogique pour la lixiviation de l'échantillon U+C₃S dans l'eau maintenue à pH = 7 et commençons par le noyau inattaqué de l'échantillon.

Initialement, la phase U se trouve en équilibre avec la solution interstitielle très basique où la portlandite est évidemment très peu soluble. Dès la mise en lixiviation, tous les ions diffusent vers l'extérieur, et notamment les alcalins qui se lixivent en quantité importante du fait de leur concentration élevée dans la phase interstitielle. Le départ des Na^+ produit un double effet : l'abaissement de la concentration des ions Na^+ , mais aussi de la concentration des ions OH^- en raison de l'électroneutralité. La phase U se dissout en conséquence. Loin de la surface où le gradient des concentrations en solution est très faible, la quantité de phase U dans le solide est importante, la moindre dissolution de la phase U libère suffisamment d'ions pour rétablir l'équilibre dans la phase interstitielle. Le noyau reste donc inattaqué (zone 6).

Si nous nous approchons de la frontière entre la zone (6) et la zone (5) et entrons dans la zone (5) où le gradient des concentrations en solution devient très important mais la concentration de la phase U en solide devient faible, elle n'est plus capable de se maintenir en équilibre avec la solution interstitielle, la chute brutale des alcalins est donc immédiate et ainsi pour les ions OH^- . Parallèlement, la dissolution abondante de la portlandite se produit aussi car la solubilité de la portlandite est liée étroitement au pH, ce processus continue jusqu'à la dissolution totale de la phase U. En revanche, l'ettringite prend naissance par l'intermédiaire de la précipitation du monosulfoaluminate grâce à l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} (zone 4.c).

Dans la zone (4.b), les quantités d'hydrates présents dans le solide sont stables sauf la portlandite qui diminue légèrement. Il s'agit d'un "effet tampon" de la portlandite dans la solution interstitielle. En effet, la variation des concentrations en solution dans la zone (4.b) est freinée efficacement par la présence simultanée du monosulfoaluminate et de l'ettringite et surtout de la portlandite qui maîtrise rigoureusement le pH et la concentration en Ca^{2+} . Le gradient des concentrations est vraisemblablement beaucoup plus faible que dans la zone (4.c) et (5) grâce à cet "effet tampon" de la portlandite. La présence de la portlandite désigne que le pH dans cette zone est au moins 12.5 environ, milieu favorable au monosulfoaluminate et à l'ettringite, leurs quantités sont donc stables.

Dans la zone (4.a), la plupart de la portlandite s'est dissoute à cause de la diffusion des ions. L'effet tampon n'existe plus lors de la disparition complète de la portlandite, le premier hydrate touché est le monosulfoaluminate qui est plus sensible au pH que l'ettringite car son produit de solubilité est beaucoup plus élevé. En revanche, l'ettringite reste encore stable dans la solution interstitielle dont le pH est inférieur à celui de la solution saturée en chaux mais reste encore assez élevé. La dissolution du monosulfoaluminate donne naissance aux nouveaux cristaux d'ettringite mieux formés qui pourraient différer de ceux formés au pH plus élevé en présence de la portlandite. Ces cristaux anciens pourraient aussi changer de leur morphologie par un processus de dissolution - recristallisation en cas de l'abaissement du pH.

L'ettringite reste stable tant que le pH est important, il subsiste probablement une zone comme (3.b) avant sa dissolution progressive dans la zone (3.a). Enfin le pH finit par baisser au-dessous de 9 environ, aucun hydrate basique n'est plus stable, y compris l'ettringite, même le silicate de calcium hydraté dont le rapport Ca / Si diminue progressivement, nous atteignons la zone (2) et puis la zone carbonatée (1).

Pour la lixiviation dans la solution saturée en chaux, se passent exactement les mêmes réactions des zones (4.b), (4.c), (5) et (6) de la lixiviation dans l'eau maintenue à pH = 7. La portlandite se présente en permanence dans tout l'échantillon grâce à la saturation en chaux du lixiviat et la présence permanente de la portlandite rend l'ettringite et l'hydrate intermédiaire monosulfoaluminate stables. Ces hydrates sont bien en équilibre avec la phase interstitielle.

IV.2.5.c. Aspect dynamique

Nous avons constaté une expansion importante dans les deux cas de lixiviation. L'analyse minéralogique nous montre la répartition des hydrates et la théorie de l'action chimique nous permet de comprendre comment les dissolutions et les précipitations des hydrates se produisent. Mais qui parmi eux engendre l'expansion et comment ?

Au cours de la première partie, nous avons présenté les différentes théories de l'expansion par les sulfoaluminates de calcium hydratés. En effet, la théorie de l'expansion par l'ettringite prime beaucoup sur celle de l'expansion par le monosulfoaluminate, mais les points de vue sur les mécanismes créant cette expansion restent partagés :

- 1) : **Expansion par croissance de l'ettringite.** L'expansion est due à des pressions internes engendrées par l'augmentation de volume du cristal d'ettringite et la taille des cristaux d'ettringite, liée à la présence plus ou moins abondante de portlandite, qui conditionne l'expansion. Ce mécanisme a été vérifié par les résultats de Cottin (1979) et par nos propres essais sur les mélanges du ciment alumineux avec du gypse (2^{ème} partie).
- 2) : **Expansion d'ettringite par absorption d'eau.** Ce mécanisme a été développé par Mehta (cf. première partie). Il suggère que la formation de l'ettringite suit un mécanisme de "solubilisation - cristallisation" et que, lorsque la phase interstitielle est saturée en chaux, l'ettringite apparaît sous forme colloïdale amorphe, de très grande surface spécifique et chargée négativement. Ces particules d'ettringite colloïdale peuvent donc attirer les molécules d'eau polaires qui entourent des cristaux et ce processus produirait l'expansion.
- 3) : **Expansion par pression de cristallisation.** L'expansion est engendrée par la

croissance de l'ettringite dans un milieu confiné (les pores capillaires) dont la solution interstitielle est sursaturée, ainsi l'ettringite se forme contre les surfaces des pores et la force dynamique est l'indice de sursaturation de la solution interstitielle.

- 4) : **Pression osmotique.** l'expansion est due à la différence de concentrations entre la solution interstitielle et les surfaces des anhydres séparée par une couche des produits d'hydratation qui joue le rôle d'une membrane semi-perméable.

Dans nos essais, les analyses par DRX et les observations au MEB ont montré que l'ettringite provenant de la transformation de la phase U se présente sous différentes formes morphologiques. En présence de chaux (dans la zone 4 pour la lixiviation dans l'eau et dans tout l'échantillon pour la lixiviation en solution chaux), l'ettringite cristallise mal. Par contre, en l'absence de chaux, c'est le cas de l'échantillon U+laitier lixivié dans l'eau et de la zone (3) de l'échantillon U+C₃S lixivié dans l'eau, l'ettringite cristallise bien. Ceci pourrait signifier que les cristaux de l'ettringite se forment rapidement dans la zone (4) et dans l'échantillon conservé dans la solution chaux. Par contre, les cristaux devraient se former lentement dans la zone (3) et dans l'échantillon U+laitier.

Nous pensons que pour l'ettringite formée en présence de chaux dans la zone 4 de l'échantillon subissant une lixiviation dans l'eau et dans tout l'échantillon subissant une lixiviation dans la solution chaux, les cristaux se sont mal formés, il s'agit donc de l'ettringite colloïdale. La solution interstitielle est très concentrée en soude au départ, l'ettringite formée s'adapte à la circonstance et reste parfaitement en équilibre. Lorsque les ions d'alcalins diffusent vers l'extérieur dans la solution de conservation, les particules d'ettringite colloïdale, négativement chargée, se liant initialement par les alcalins positivement chargés, s'éloigneraient par la force de répulsion électrique (figure 3.30). Plus importante est la quantité des alcalins diffusée, plus forte est la force de répulsion électrique entre les particules d'ettringite colloïdale. Cette augmentation de la distance de l'ettringite colloïdale conduit à une expansion apparente du système global.

Cette hypothèse de l'expansion liée à l'ettringite colloïdale et au départ des alcalins dans la solution extérieure est effectivement bien vérifiée par nos résultats expérimentaux. La solution interstitielle est initialement très concentrée en soude dans notre système étudié. Lorsque l'éprouvette subit une lixiviation, les alcalins diffusent dans le lixiviat et l'expansion se manifeste en conséquence. Les résultats de l'expansion mesurée en fonction de la quantité des alcalins lixiviés (figure 3.20) nous ont montré clairement leur corrélation de linéarité et donc conforté cette hypothèse.

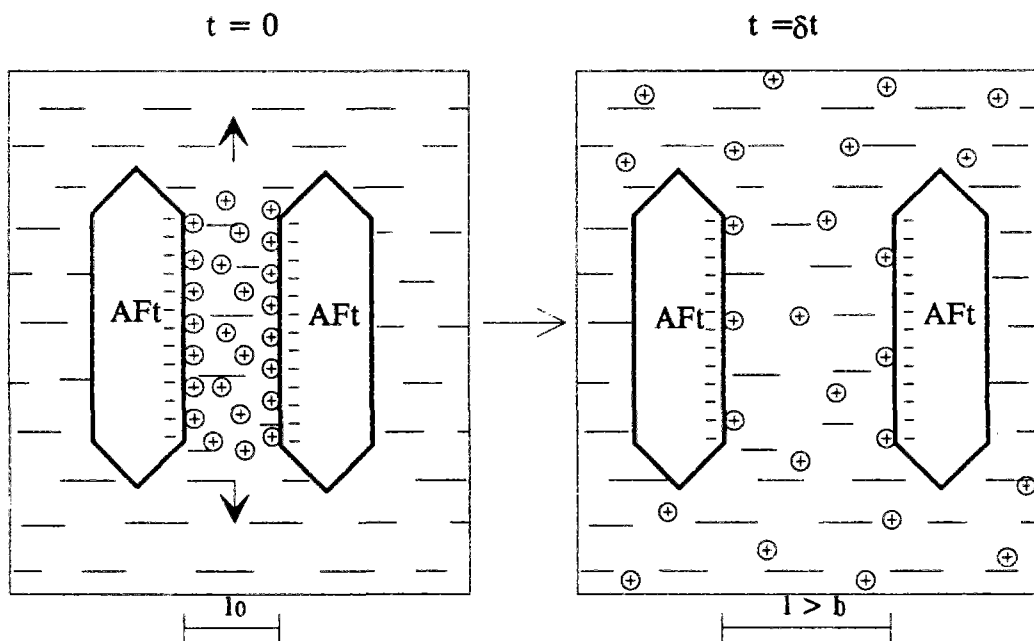


Figure 3.30 : Représentation schématique du mécanisme expansif par répulsion électrique de l'ettringite colloïdale

La présence de chaux est un facteur important. L'ettringite formée dans la zone (4) (présence de chaux) de la lixiviation dans l'eau est colloïdale et donc expansive. Par contre, celle formée en absence de chaux (dans l'échantillon U+laitier) ou par recristallisation (dans la zone (3) de l'échantillon U+C₃S) est bien cristallisée et ne crée pas d'expansion. De même, l'ettringite formée dans tout l'échantillon subissant une lixiviation dans la solution chaux possède la propriété expansive. Ceci peut expliquer pourquoi l'expansion et les caractères de décomposition des éprouvettes subissant une lixiviation dans la solution saturée en chaux diffèrent de celle subissant une lixiviation dans l'eau maintenue à pH = 7 et pourquoi l'échantillon U+laitier ne gonfle pas même la dégradation a déjà touché le centre de l'échantillon.

IV.2.5.d. Aspect mécanique

Si le matériau est assez résistant à la propriété expansive de l'ettringite formée de la transformation de la phase U conditionnée par la lixiviation, nous pouvons imaginer que le milieu reste toujours isotrope, la diffusion et les réactions peuvent atteindre un état stationnaire. Malheureusement ce n'est pas le cas, l'action dynamique est tellement importante qu'elle se manifeste finalement par une action mécanique.

Sous l'effet de l'ettringite expansive, le matériau subit une déformation qui dépend de la propriété mécanique comme le module d'élasticité E et le coefficient de Poisson ν . Cette déformation apparente est représentée par l'expansion. Seule l'ettringite formée en présence de

chaux possède la propriété expansive, les profils des contraintes et de déformation dépendent donc non seulement de la quantité de ces cristaux mais aussi de leur localisation, c'est à dire la grandeur et la position de la zone couverte par ces cristaux.

Quand les contraintes locales atteignent la limite de contraintes (critère de contraintes) ou la déformation locale atteint la limite de déformation (critère de déformations), les microfissures apparaissent. Selon la mécanique d'endommagement, ces fissures peuvent se propager désormais sous contraintes même moins importantes (théorie de Griffith).

En effet, les phénomènes physique, chimique et mécanique sont étroitement liés l'un à l'autre. La fissuration du matériau va accélérer la diffusion ou rend même le milieu non isotrope, ainsi la zone de l'ettringite expansive avance plus vite et les fissures se développent encore plus vite. En toute rigueur, le calcul nécessite la connaissance sur les paramètres mécaniques et les paramètres chimiques et thermodynamiques de l'ettringite expansive. On peut donner toutefois quelque idées pratiques de l'action mécanique.

Quel que soit le type du lixiviat, la zone de l'ettringite est très étroite au départ de lixiviation. Cette zone s'élargit avec modération au fur et à mesure de la lixiviation et le milieu reste encore parfait pendant un certain temps, la déformation est donc bien limitée, la différence du lixiviat ne jouant pas un rôle important pendant cette période. Il peut arriver un moment où les contraintes ou la déformation dépassent la limite et les premières fissures apparaissent. L'apparition des premières fissures est un point caractéristique de l'état mécanique du milieu ; nous avons constaté ce point (de virage) sur la courbe de la quantité d'acide ajouté en fonction du temps, la courbe de la perte de masse et la courbe de l'expansion.

Après leur apparition, les premières fissures se développent de manière stable pendant un certain temps car l'apparition des fissures relâche momentanément les contraintes jusqu'à un nouveau stade. Après elles se développent avec différentes allures selon le type du lixiviat. Pour la lixiviation dans la solution saturée en chaux, l'ettringite colloïdale exerce des forces dans toute la zone dégradée qui font se propager rapidement les fissures. Par contre pour la lixiviation dans l'eau, la zone d'ettringite colloïdale n'est qu'une partie de la zone dégradée, la zone expansive avance plus vite qu'avant, mais avec une vitesse moins importante que dans le cas de la chaux. C'est pourquoi l'échantillon subissant une lixiviation dans la solution saturée en chaux donne les mêmes expansions que l'échantillon subissant une lixiviation dans l'eau maintenue à pH = 7 pendant une certaine durée après le démarrage de l'expansion (en éliminant le décalage du départ, voir l'explication dans l'aspect physique), puis il éclate rapidement et complètement bien que l'expansion totale n'atteigne pas encore une valeur plus élevée, alors que l'échantillon dans l'eau s'est maintenu toujours intègre malgré une fissuration énorme et l'expansion atteint un niveau extrêmement important jusqu'à la destruction définitive.

En effet, ces intereffets réagissent simultanément l'un sur l'autre. Les phénomènes apparents sont des résultats communs de ces mécanismes.

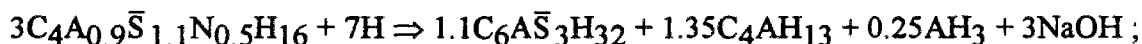
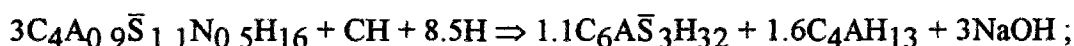
IV.3. Dégradation des enrobés par transformation de la phase U en ettringite

Les analyses minéralogiques sur les enrobés immergés dans l'eau ont mis en évidence la présence d'ettringite dans les débris tombés de l'éprouvette et la présence unique de la phase U dans le noyau de l'éprouvette. En effet, l'immersion des enrobés dans l'eau non renouvelée peut produire les mêmes effets physique, chimique, dynamique et mécanique que la lixiviation dans l'eau pure. La différence réside uniquement dans la cinétique qui doit être plus lente dans le cas des enrobés.

La minéralogie dans les enrobés est plus compliquée que dans notre système simple de C_3S + phase U. On doit prendre en compte la présence du sulfate de sodium anhydre et l'hydratation continue du reste des anhydres du liant hydraulique. Pour chaque configuration des enrobés, la teneur différente du laitier rend évidemment la minéralogie, la quantité des hydrates et la composition de la phase interstitielle différentes. L'hydratation du laitier a une influence importante sur la morphologie des cristaux d'ettringite provenant de la transformation de la phase U dont l'expansion engendrée au cours de la transformation dépend fortement comme nous l'avons constaté dans la section précédente. L'expansion est liée donc non seulement à la quantité de la phase U transformée, mais également à la circonstance minéralogique de la transformation, surtout la présence ou absence de chaux, et à la circonstance aqueuse de la transformation, surtout le pH.

L'estimation de l'expansion totale par la transformation nécessite les connaissances sur tous les paramètres physiques, chimiques, thermodynamiques et mécaniques qui dépassent le cadre du présent travail. Dans une première approximation, nous pouvons néanmoins donner la grandeur de l'expansion directement liée à la quantité de la phase U transformée de tous les types des enrobés. Il faut savoir que cette variation volumique par le mécanisme de l'effet stérique ne constitue qu'une fraction de l'expansion totale dans l'éprouvette.

La quantité totale de la phase U (primaire et secondaire) dans chaque configuration est obtenue déjà par la modélisation du chapitre II de la présente partie. La transformation de la phase U en ettringite se passe en réalité par l'intermédiaire de C_4AH_{13} et du monosulfoaluminate, pourtant nous ne considérons que les réactions finales de la transformation car les éventuelles transformations intermédiaires ne provoquent généralement pas d'expansion. En plus, nous étudions la transformation pour les deux cas : en présence de chaux et en absence de chaux, les réactions peuvent s'écrire :



Les volumes molaires utilisés de tous les composés présents dans ces réactions sont indiqués dans l'annexe 3.03 :

La variation volumique V pendant la transformation complète d'une mole de la phase U s'obtient donc :

$$\begin{aligned} \text{en présence de chaux, } V &= [(725.51*1.1+277.46*1.6+18.78*3)-(370.96*3+33.22)]/3 \\ &= 50.75 \text{ cm}^3/\text{mole} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{en absence de chaux, } V &= [(725.51*1.1+277.46*1.35+65*0.25+18.78*3)-358.10*3]/3 \\ &= 44.11 \text{ cm}^3/\text{mole} \end{aligned}$$

L'expansion directement liée à la quantité de la phase U transformée pour chaque configuration des enrobés peut donc se calculer à partir de la quantité de la phase U totale dans chaque enrobé. Nous l'avons distingué en deux parties : celle par la transformation de la phase U primaire et celle par la transformation de la phase U totale (Tableau 3.10).

Les résultats indiquent que la transformation de la phase U provoque une expansion beaucoup plus importante que la formation de la phase U secondaire (chapitre II) même sans compter les fractions de l'expansion par les autres effets semblant aussi ou plus forts que l'effet stérique, comme la répulsion électrique.

Tableau 3.10 : Expansion directement liée à la quantité de la phase U transformé

Configuratio n des enrobés	Quantité de la phase U transf. prim./(prim.+second.) (g / litre)	Expansion volumique prim./(prim.+second.)(%)	Situation minéralogique
CPA25	514.43 / 903.785	3.61 / 6.34	chaux présente
PLB25	852.64 / 1042.02	5.98 / 7.31	chaux présente
PLC25	847.45 / 920.09	5.17 / 5.61	chaux absente
CPA20	777.19 / 777.19	5.45 / 5.45	chaux présente
PLB20	808.01 / 853.78	5.67 / 5.99	chaux présente
PLC20	802.18 / 853.99	4.89 / 5.21	chaux absente

Un autre fait marquant consiste à l'expansion plus importante de l'enrobé PLB que celle des CPA et PLC. Deux raisons pourraient renforcer ce point intéressant.

- le manque d'eau est plus important pour CPA25, la plupart de la phase est secondaire alors que le cas est inversé pour les PLB et PLC. En pratique, la formation de la phase U doit être plus faible que la formation théorique car la lixiviation superposée sur l'hydratation secondaire ne favorise pas toujours la formation de la phase U.

- la transformation de la phase U se produit toujours en présence de chaux dans PLB (et CPA), l'ettringite formée est colloïdale ; par contre la transformation de la phase U a lieu théoriquement toujours en absence de chaux dans PLC, l'ettringite formée n'est pas la même que dans PLB (et CPA).

Ce dernier fait marquant pourrait expliquer partiellement pourquoi le caractère de décomposition de l'éprouvette PLB diffère de ceux des éprouvettes CPA et PLC. Rappelons que l'éprouvette PLB immergée dans l'eau s'est détruite complètement en débris alors que celles des CPA et PLC se sont cassées en morceaux le long d'une section.

IV.4. Conclusions

La mise en évidence de la présence de la phase U dans l'éprouvette conservée en sac étanche et de la présence de l'ettringite dans l'éprouvette immergée dans l'eau s'accompagnant par une expansion importante nous fait penser au mécanisme de l'expansion par la transformation de la phase U en ettringite.

Nous avons choisi d'abord un système simple de C_3S + phase U représentant le cas du liant hydraté par la solution de sulfate de sodium. Les mélanges ont été préparés avec des proportions comparables aux types CPA et PLC (30%CPA + 70% laitier) des enrobés et ils sont tous hydratés par une solution représentative du milieu interstitiel (riche en NaOH). En raison de comparaison, un mélange de laitier pur avec la phase U a été aussi mis en examen.

La méthode de lixiviation dans l'eau maintenue à $pH = 7$ par burette automatique avec une solution d'acide nitrique et dans l'eau désionisée par des résines échangeuses d'ions peut produire efficacement un milieu représentatif du cas extrême du stockage des déchets radioactifs et permet d'étudier précisément la transformation de la phase U en ettringite. La solution saturée en chaux a été également choisie comme un autre type du lixiviat représentant l'eau percolée dans le massif du béton de stockage.

La quantité d'acide ajouté, la perte de masse et la quantité des alcalins lixiviés nous permettent de découvrir un régime quasi-linéaire par rapport à la racine carrée du temps. Cette cinétique peut s'expliquer par la théorie de diffusion basée sur les lois de Fick. L'analyse théorique des quatre cas confirme que la diffusion se caractérise par le régime linéaire pour les

milieux infinis ou semi-infinis et pendant les premiers temps pour les milieux finis même avec des réactions chimiques.

Nous avons constaté une expansion importante pour les mélange C₃S + phase U dans tous les deux types de lixiviat : l'eau pure et la solution saturée en chaux, mais le caractère expansif n'est pas le même, l'expansion dans l'eau présente un caractère plutôt classique alors que celle dans la solution chaux augmente rapidement après le démarrage et se termine par une décomposition complète de l'échantillon en débris. La corrélation entre l'expansion et la quantité des alcalins lixiviés a montré que l'expansion provoquée par transformation de la phase U est une fonction quasi-linéaire de la quantité des alcalins dégagés par la transformation. Contrairement aux mélanges C₃S + phase U, on n'a pas observé le phénomène expansif sur le mélange laitier + phase U, pourtant la transformation de la phase U en ettringite a eu lieu dans tout l'échantillon.

Les analyses par DRX et les observations au MEB des échantillons après la lixiviation permet de déterminer la répartition minéralogique et d'observer la morphologie des phases. Les études sur la différence minéralogique, sur la différence morphologique et sur l'expansion des mélanges U+C₃S et U+laitier aboutissent aux quatre réflexions sur les mécanismes de l'expansion par transformation de la phase U en ettringite :

- le processus de l'expansion est conditionné par diffusion des ions ;
- la diffusion des ions conduit aux réactions de dissolution ou de précipitation des hydrates, parmi eux l'ettringite est la responsable de l'expansion. La stabilité de ces hydrates détermine leur répartition dans l'échantillon ;
- l'ettringite négativement chargée ayant la propriété colloïdale uniquement en présence de chaux pourrait produire les contraintes d'expansion par répulsion électrique au fur et à mesure du départ progressive des alcalins initialement se trouvant entre les particules d'ettringite.
- la déformation de l'échantillon due aux contraintes d'expansion dépend de la zone de l'ettringite colloïdale, de ses paramètres thermodynamiques et de la performance de l'échantillon. La définition de l'expansion habituellement utilisée n'exprime que la déformation apparente de l'échantillon total.

Une modélisation réaliste de la déformation par la transformation de la phase U en ettringite doit relier ces quatre réflexions et nécessite donc des connaissances parfaites sur tous les paramètres concernés.

Dans une première approximation, nous n'avons pris en compte que l'expansion par effet stérique dans les enrobés. Les résultats ont montré que l'expansion par transformation de la phase U en ettringite est plus importante que par la formation de la phase U secondaire. Les différents caractères de décomposition des éprouvettes entre les trois types d'enrobés ont été partiellement expliqués.

V. DEGRADATION PAR HYDRATATION DE LA THENARDITE EN MIRABILITE

Compte tenu de la présence du sulfate anhydre dans les enrobés identifié par DRX, l'hydratation de thénardite en mirabilite par apport d'eau externe est toujours possible en cas de la décroissance de la concentration des alcalins. Puisque le processus de l'hydratation est expansif, nous abordons donc spécialement le mécanisme de l'expansion par l'hydratation du sulfate anhydre dans ce chapitre.

V.1. Hydratation de la thénardite en mirabilite et variation volumique

La solubilité du sulfate de sodium dans le système $H_2O-NaOH-Na_2SO_4$ a été étudiée par certains auteurs. La figure 3.31 représente l'étude de Zemaitis et al. (1986) qui ont résumé les résultats des autres auteurs.

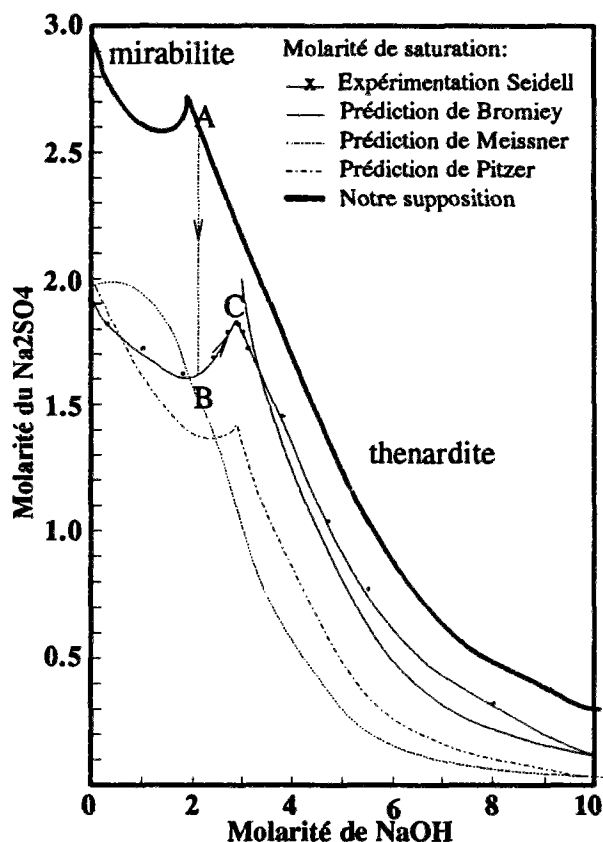
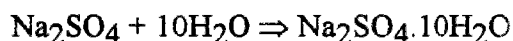


Figure 3.31 : Diagramme de solubilité du Na_2SO_4 dans le système $H_2O-NaOH-Na_2SO_4$ (Zemaitis et al., 1986)

Nous trouvons que la concentration en NaOH joue un rôle déterminant sur la solubilité du sulfate de sodium dans l'eau. Il est très peu soluble (<0.1 mole/litre) dans la solution de soude extrêmement concentrée (10 moles/litre) et la thénardite (Na₂SO₄) précipite quand la solution atteint l'état de saturation ou sursaturation. Mais elle augmente rapidement jusqu'à la molarité de 1.8 environ lorsque la concentration en NaOH diminue progressivement de 10 à 3 moles/l environ. Uniquement à ce point invariant peuvent coexister les deux formes du sulfate : thénardite et mirabilite (Na₂SO₄.10H₂O). A partir de ce point, la solubilité du sulfate de sodium varie très légèrement (quasi-stable) même si la concentration en NaOH continue à diminuer (inférieur à la molarité 3 moles/l) et la mirabilite est le seul précipité en cas de saturation ou sursaturation de la solution.

Il en résulte que la thénardite va se transformer en mirabilite lorsque la concentration en NaOH diminue :



La manifestation naturelle de cette transformation de la thénardite en mirabilite se passe souvent lors de cycles dessiccation - humidification et provoque une dégradation par la pression de cristallisation.

Il est bien connu que cette transformation s'accompagne d'une augmentation volumique des solides V résultant du caractère topochemique de la réaction qui peut se calculer à partir des volumes molaires de la thénardite et de la mirabilite (cf. annexe 3.03) :

$$V = 220.64 - 53.00 = 167.64 \text{ cm}^3/\text{mole}.$$

V.2. Discussion sur l'hydratation de la thénardite en mirabilite dans les enrobés

Nous avons trouvé systématiquement la présence de la thénardite dans tous les types des enrobés bien que la modélisation de l'état ultime par le bilan massique aboutisse à la consommation totale du sulfate pour certains types d'enrobés. Ce fait indique que la solution interstitielle des enrobés dans laquelle le sulfate retrouve la forme de thénardite devrait être très concentrée en alcalins (supérieure à 3 mole/litre).

Au cours de la caractérisation de la solution interstitielle par des essais d'extraction dans le chapitre I, nous avons obtenu la concentration en sulfate de 1.72 à 1.99 mole/litre dans les liquides extraits en trouvant simultanément les deux formes du sulfate de sodium : thénardite et mirabilite et nous en avons donc conclu que la concentration en NaOH devrait être très proche de 3 moles/litre. Les analyses approximatives des lixiviats des enrobés montrent la même

tendance. Ces résultats renforcent donc la réflexion précédente issue de la présence du sulfate de sodium anhydre dans les enrobés.

A priori, on devrait prendre en compte le phénomène de dégradation par transformation de la thénardite en mirabilite quand les enrobés sont en contact avec de l'eau externe car la pénétration de l'eau dans les enrobés fournit une source d'eau pour la transformation et dilue les concentrations de la solution, et la diffusion des ions conduisant au départ des alcalins rend la solution interstitielle favorable à la transformation. L'expansion engendrée par cette transformation pour tous les types des enrobés peut se calculer à partir de la quantité du sulfate de sodium à l'état ultime, c'est à dire au moment où l'eau de gâchage s'épuise complètement, ou à l'hydratation complète du liant. Les résultats regroupés dans le tableau 3.11 se basent sur la modélisation par bilan massique au cours du chapitre II.

Tableau 3.11 : Expansion maximale par la transformation de la thénardite en mirabilite (à l'état ultime)

Configuration des enrobés	Quantité du Na ₂ SO ₄ à l'état ultime / complète (g / litre)	Expansion volumique ultime / complète (%)	Situation minéralogique
CPA25	84.10 / 0	9.93 / 0	chaux présente
PLB25	33.72 / 0	3.98 / 0	chaux présente
PLC25	35.71 / 26.27	4.21 / 3.10	chaux absente
CPA20	13.01 / 13.01	1.54 / 1.54	chaux présente
PLB20	0 / 0	0 / 0	chaux présente
PLC20	0 / 0	0 / 0	chaux absente

Malheureusement, la mirabilite n'a jamais été observée ni sur les enrobés réels, ni sur nos propres éprouvettes, immergés tous dans l'eau. Ce fait semble être contradictoire avec la réflexion faite et la présence de la mirabilite dans la solution extraite.

Cette contradiction ne peut pas tout à fait s'expliquer par l'influence du traitement (dessiccation) de l'échantillon pour l'analyse DRX car la mirabilite n'est jamais présente même dans des échantillons qui ne subissent aucun traitement.

Nous pensons qu'il faut faire intervenir le phénomène de surface pour expliquer cette contradiction. En effet, l'eau est constituée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène, par la liaison O-H de type covalent dans une molécule isolée qui contribue aux propriétés chimiques de l'eau et par les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogènes entre les molécules qui sont responsables des propriétés physiques de l'eau. Elle existe sous

trois formes dans le béton : libre, adsorbée et combinée. L'eau libre et l'eau adsorbé se trouvent dans la structure poreuse du béton, c'est à dire dans les pores et les capillaires alors que l'eau combinée est fixée dans la structure des hydrates.

L'adsorption d'eau par les solides créant un champ électrique et un potentiel superficiel correspond à une accumulation de molécules ou d'atomes sur les surfaces mettant en jeu des énergies de liaison variable. On distingue deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique caractérisée par les forces de Van der Waals s'effectue en couches multimoléculaires. Elle est réversible.

- L'adsorption chimique produite par les forces chimiques ou interatomiques beaucoup plus fortes que les forces de Van der Waals faisant intervenir des échanges électroniques sans mobilisation de molécules sur sites cristallins réceptifs.

A cause de l'adsorption sur la paroi des pores, le pouvoir solvant dans la solution interstitielle serait plus élevé que dans une solution de grand volume. La solubilité des sels comme Na_2SO_4 dans la solution interstitielle devrait donc être plus importante que dans une solution de grand volume.

De ce point de vue et à partir du fait de la présence des deux formes du sulfate de sodium dans la solution extraite, on peut supposer que la solubilité du sulfate de sodium dans la solution interstitielle suit la courbe en ligne continue en gras dans la figure 3.27.

A l'échéance déterminée, il est supposé que la solubilité se trouve au point (A) où la solution interstitielle est saturée en Na_2SO_4 et en équilibre avec la thénardite dans la phase solide. L'extraction de la solution interstitielle élimine les effets électriques et le potentiel superficiel provoqué par les surfaces des solides, la solubilité devient celle du point (B) dans l'eau naturelle. Dans ce cas-là, la solution extraite est sursaturée par rapport à la mirabilite et nous trouvons donc la précipitation de la mirabilite, mais cette précipitation affecte la solubilité car la précipitation de la mirabilite combine beaucoup d'eau, elle entraîne la conséquence d'augmentation de la concentration de soude (de la concentration en sulfate également), la solubilité évolue donc en suivant la courbe de solubilité jusqu'à point (C : point invariant) où les deux formes du sulfate de sodium coexistent. La quantité relative de ces deux formes du sulfate de sodium au point (C) dépend évidemment des conditions initiales au point (A). C'est pourquoi nous pouvons observer la présence de la thénardite seule dans les enrobés mais les deux formes dans la solution interstitielle extraite.

Pour l'éprouvette immergée dans l'eau, la transformation ne peut pas avoir lieu bien que la diffusion des ions produise une zone périphérique dans laquelle la concentration en soude

peut diminuer rapidement, car le pH dépend principalement de la concentration en Na^+ ; la thénardite pourrait se dissoudre complètement avant que les concentrations atteignent le point de coexistence dont la concentration en sulfate est beaucoup plus élevée et celle en soude est beaucoup moins élevée. Nous ne trouvons donc pas la transformation dans l'éprouvette immergée.

L'étude de la cinétique de l'eau dans les pores et capillaires du béton nécessite une connaissance approfondie des phénomènes des surfaces et doit être confirmée par des résultats expérimentaux. L'analyse de l'absence de la transformation du sulfate de sodium dans nos cas par effets de surface reste très sommaire. L'expansion par la transformation de la thénardite en mirabilite ne peut donc pas être exclue définitivement.

V.3. Conclusions

L'étude de la solubilité du sulfate de sodium dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ a montré que la transformation de la thénardite en mirabilite aura lieu quand la concentration en soude est inférieure à 3 moles/litre environ. Il est très connu que le processus de la transformation s'accompagne par une augmentation volumique énorme des solides.

Pourtant la transformation n'a jamais été observée expérimentalement dans aucune éprouvette sauf dans les solutions interstitielles extraites. La théorie de la chimie colloïdale, les effets de surfaces précisément, pourrait apporter une explication préliminaire.

L'expansion par la transformation de la thénardite en mirabilite ne peut cependant pas être exclue définitivement. Une confirmation expérimentale plus réaliste et une connaissance approfondie sur la théorie de la chimie colloïdale sont nécessaires.

VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette troisième partie, nous nous sommes orientés vers l'étude du comportement de différents types de ciment vis-à-vis du sulfate de sodium ; ces configurations correspondent souvent à des cas réels rencontrés dans le conditionnement des déchets radioactifs sulfatés. On s'est intéressé surtout à la phase U, très peu étudiée pour le moment en milieu ciment, qui semble être responsable de l'expansion dans le système ciment alumineux + sulfate de sodium.

En nous basant sur l'observation expérimentale de l'expansion et l'analyse de la minéralogie dans les éprouvettes conservées en sac étanche et dans l'eau, nous avons retenu comme mécanismes expansifs possibles soit la formation de la phase U secondaire par apport d'eau extérieure, soit la transformation de la phase U en ettringite liée au départ des alcalins, soit la transformation de la thénardite en mirabilite lors de l'abaissement de la concentration en soude.

Les essais conduits sur un système simple constitué de $C_3A + C_3S + Na_2SO_4$ avec un rapport eau/ C_3A prédéterminé pour une hydratation initiale incomplète nous ont montré de façon claire que la formation de la phase U secondaire peut engendrer une expansion importante par le mécanisme d'effet stérique.

La modélisation de toutes les configurations par les bilans massique et volumique nous permet de déterminer théoriquement la répartition massique des hydrates formés dans les enrobés et de suivre l'évolution quantitative de la minéralogie par apport d'eau externe. Les résultats nous ont montré que l'expansion par la formation de la phase U secondaire peut se produire plus ou moins, quasiment dans toutes les configurations.. La formation de la phase U secondaire constitue donc un des facteurs du phénomène expansif dans les enrobés réels, mais l'amplitude de l'expansion reste généralement modérée.

Pour vérifier l'hypothèse de la transformation de la phase U en ettringite, nous avons choisi d'abord un système simple de $C_3S +$ phase U représentant le cas du liant hydraté par la solution de sulfate de sodium. Les mélanges ont été préparés avec des proportions comparables aux enrobés CPA et PLC (30%CPA + 70% laitier) et ils sont tous hydratés par une solution représentative du milieu interstitiel (riche en NaOH). A titre de comparaison, un mélange du laitier pur avec la phase U a été aussi examiné. Les échantillons ont été soumis à trois types de lixiviation : l'eau désionisée par les résines échangeuses d'ions, l'eau maintenue à pH = 7 par microburette automatique et la solution saturée en chaux renouvelée régulièrement.

Les résultats sur la quantité d'acide ajouté, la perte de masse et la quantité des alcalins lixiviés et l'analyse théorique ont abouti. Ils ont mis en évidence le régime de linéarité par

rapport à la racine carrée du temps comme la cinétique de lixiviation.

Nous avons constaté une expansion importante pour les mélange C₃S + phase U dans tous les deux types de lixiviats : l'eau pure et la solution saturée en chaux, mais le caractère expansif est différent. La corrélation entre l'expansion et la quantité des alcalins lixiviés nous a bien montré que l'expansion provoquée par transformation de la phase U est une fonction quasi-linéaire de la quantité des alcalins dégagés par la transformation. Contrairement aux mélanges C₃S + phase U, on n'a pas observé le phénomène expansif sur le mélange laitier + phase U, pourtant la transformation de la phase U en ettringite a eu lieu considérablement dans ce mélange.

Les études sur la différence de la répartition minéralogique et de l'expansion dans les deux types de lixiviation et sur la différence entre les mélange C₃S + phase U et laitier + phase U aboutissent aux quatre réflexions sur les mécanismes de l'expansion par transformation de la phase U en ettringite :

- le processus de l'expansion est conditionné par la diffusion des ions ;
- la diffusion des ions conduit aux réactions de dissolution ou de précipitation des hydrates, parmi eux l'ettringite est la responsable de l'expansion. La stabilité de ces hydrates détermine leur répartition dans l'échantillon ;
- l'ettringite négativement chargée ayant des propriétés colloïdales uniquement en présence de chaux pourrait produire les contraintes de l'expansion par répulsion électrique des particules de l'ettringite colloïdale.
- la déformation de l'échantillon due aux contraintes de l'expansion dépend de la zone de l'ettringite colloïdale, de ses paramètres thermodynamiques et des performances mécaniques de l'échantillon. La définition de l'expansion habituellement utilisée n'exprime que la déformation apparente de l'échantillon total.

Pour la transformation de la phase U en ettringite, nous n'avons tenu compte que de la fraction de l'expansion par effet stérique dans les enrobés réels. Les résultats issus du tel approche ont déjà montré que l'expansion par transformation de la phase U en ettringite est beaucoup plus importante que par la formation de la phase U secondaire, la transformation de la phase U en ettringite est donc le facteur prédominant de la dégradation des enrobés réels. Les différents caractères de décomposition des éprouvette entre les trois types d'enrobé ont été partiellement expliqués.

La transformation de la thénardite en mirabilite est un processus expansif, cependant elle

n'a jamais été observée expérimentalement dans aucune configuration des enrobés sauf dans les solutions interstitielles extraites. Nous avons expliqué très sommairement ce phénomène par les effets de surface. Cependant on ne peut pas exclure définitivement l'hypothèse de la transformation de la thénardite en mirabilite.

Dans une étude plus systématique que le temps imparti pour la présente thèse ne permet pas, les points suivants sont spécialement envisagés :

Les connaissances plus approfondies sur les propriétés physico-chimiques de la phase U sont indispensables.

Les conditions de formation de la phase U semblent très importantes. Il est nécessaire de bien connaître les compositions du liant et l'évolution de la température interne liée à l'hydratation des ciments.

L'expansion est une définition globale de déformations dans l'éprouvette. Les déformations liées à la transformation de la phase U en ettringite peuvent être modélisées en connaissant :

- les paramètres concernant le processus de la diffusion, soit le coefficient de diffusion (en évolution), la porosité du matériau (en évolution)

- les différentes réactions aboutissant à des minéraux différents dans des conditions variables (en particulier la concentration en alcalins) dont les constantes d'équilibre sont les plus importantes.

- les caractéristiques expansives de l'ettringite colloïdale, c'est à dire les contraintes liées à l'ettringite colloïdale formée en présence de chaux.

- les caractéristiques mécaniques, le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, le critère de rupture du matériaux et éventuellement les paramètres concernant la mécanique d'endommagement.

En ce qui concerne l'hypothèse de la transformation de la thénardite en mirabilite, l'étude expérimentale et la connaissance approfondie sur la théorie de la chimie colloïdale sont également envisagées.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de notre travail consiste à apporter une meilleure compréhension des mécanismes de l'expansion sulfatique dans les bétons, en vue d'une application à la durabilité des enrobés des déchets radioactifs sulfatés.

Dans ce but, nous avons étudié d'abord deux systèmes expansifs $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ constitués respectivement par des mélanges ciment alumineux - gypse et ciment alumineux - Na_2SO_4 .

Dans le système expansif $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, c'est la formation de l'ettringite secondaire par apport d'eau extérieure qui conduit à l'expansion importante par effet stérique. En effet, lorsque la proportion de gypse dépasse le seuil qui dépend du rapport Eau / Solide initial, la quantité d'eau de gâchage est insuffisante pour que la formation de l'ettringite primaire consomme tout le gypse. Une expansion importante se produit en raison de la formation d'ettringite secondaire avec apport d'eau extérieure. Une teneur critique en SO_4^{2-} , correspondant à la consommation complète des sulfates et de l'eau de gâchage pour former de l'ettringite dite primaire a été déterminée théoriquement et confirmée parfaitement par l'expérimentation. Pour des mélanges de rapport Eau / (Fondu + Gypse) égal à 0.30, ce seuil critique correspond au rapport Gypse/(Fondu + Gypse) égal à 0.27.

Dans le système expansif $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$, il ne se forme plus d'ettringite primaire, ni secondaire. Les concentrations élevées en alcalins dans les mélanges de Fondu + Na_2SO_4 favorisent la formation d'une nouvelle phase dite U, une phase analogue au monosulfoaluminate de calcium hydraté. Elle appartient au groupe des structures stratifiées hexagonales de type AFm, mais elle se différencie du monosulfoaluminate de calcium hydraté par l'incorporation et du sodium en position interfoliaire. La composition chimique plausible établie est $4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ avec des hydrates à 16, 12 et 8 H_2O . Les résultats expérimentaux montrent qu'aux premiers stades de l'hydratation des anhydres, la phase U primaire se forme avec l'eau de gâchage, et pendant l'immersion des éprouvettes, l'hydratation se poursuit par apport d'eau extérieure en donnant naissance à la phase U secondaire. C'est en effet la formation de la phase U secondaire qui semble être la responsable de l'expansion et de la destruction des éprouvettes immergées du système expansif $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$.

La phase U est très peu étudiée dans la littérature et elle n'est jamais observée en milieu ciment. Nous avons établi la constante liée au produit de solubilité (pK de 28.0) et étudié sa

stabilité. La fiche des distances interréticulaires de la phase U a été reconstituée et plusieurs méthodes de synthèse de la phase U ont été développées.

Le système chimique résultant de la cimentation de déchets radioactifs sulfatés, très concentré en alcalins et en sulfates, favorise également à la formation de la phase U. En nous basant sur l'observation expérimentale de l'expansion et l'analyse de la minéralogie dans les éprouvettes conservées en sac étanche et dans l'eau, nous avons retenu comme mécanismes expansifs possibles soit la formation de la phase U secondaire par apport d'eau extérieure, soit la transformation de la phase U en ettringite liée au départ des alcalins, soit la transformation de la thénardite en mirabilite lors de l'abaissement de la concentration en soude.

Sur un système simplifié de $C_3A + C_3S$ hydraté par une solution Na_2SO_4 , nous avons montré clairement que la formation de la phase U secondaire peut engendrer une expansion importante par le mécanisme d'effet stérique. La modélisation par bilans massique et volumique montre que l'expansion par la formation de la phase U secondaire dans les enrobés réels pourrait se produire plus ou moins, quasiment dans toutes les configurations.

La transformation de la phase U en ettringite lors de l'abaissement de la concentration en soude constitue une cause principale de l'expansion et de la destruction des éprouvettes immergées. Nous avons montré que, lorsqu'un mélange de C_3S et de phase U subit une lixiviation dans différents lixiviats, une expansion importante se produit par la transformation de la phase U en ettringite ; en revanche, le mélange laitier + phase U ayant également subi une lixiviation dans l'eau ne présente pas d'expansion bien que la transformation importante de la phase U en ettringite se manifeste dans tout l'échantillon. Nous avons retenu un mécanisme d'expansion par répulsion électrique de l'ettringite colloïdale. Toutefois, l'ettringite colloïdale ne pourrait se former qu'en présence de chaux et l'expansion devrait être liée au départ des alcalins entre les particules d'ettringite colloïdale.

Certaines réflexions ont été faites au niveau du processus physique (diffusion), du processus chimique (dissolution et précipitation des solides), du processus dynamique (mécanisme d'expansion) et du processus mécanique, en envisageant une modélisation du processus d'expansion.

La transformation de la thénardite en mirabilite est un processus expansif, cependant cette transformation n'a pas été observée dans les enrobés que nous étudions, une étude approfondie est nécessaire.

En conclusion, selon l'état du système résultant de la cimentation de déchets sulfatés avant sa mise en contact avec une source d'eau externe, on observera deux mécanismes expansifs principaux se manifestant individuellement ou simultanément :

- Si l'hydratation des réactifs initiaux en donnant la phase U primaire n'est pas complète faute d'un manque d'eau de gâchage, la réaction se poursuivra en présence d'eau externe. Cette formation secondaire de la phase U provoque une expansion liée à un effet stérique. A ce mécanisme d'expansion par effet stérique, peut s'ajouter un autre mécanisme expansif lié à la transformation de la phase U (primaire et secondaire) en ettringite décrit ci-après.

- Si tous les réactifs initiaux ont réagi pour donner naissance à la phase U primaire, celle-ci sera déstabilisée lors de la lixiviation des alcalins par l'eau externe et se transformera en ettringite. Nous pensons qu'en présence de chaux, l'ettringite nouvellement formée est de nature colloïdale ; dans ce cas le mécanisme expansif serait lié à l'apparition de forces de répulsion électrique interparticulaire.

Ce dernier cas présente le risque majeur pour les enrobés de déchets radioactifs sulfatés sous l'action d'eau externe.

Les différents résultats obtenus dans ce travail nous permettent finalement de conclure que l'enrobage de déchets radioactifs sulfatés par les liants hydrauliques étudiés n'est pas recommandé et il reste à chercher un liant qui peut éliminer le phénomène expansif. Le choix d'un liant dont l'hydratation ne conduit pas à la formation de chaux semble être la meilleure façon ; ce dernier aspect devrait faire l'objet d'une étude supplémentaire.

Etant donné l'existence de nombreux colis de déchets radioactifs cimentés comportant des effluents et concentrats à teneur élevée en sulfates, il semble légitime de tenir compte des phénomènes évoqués dans cette étude afin d'évaluer plus précisément la durabilité en situation de stockage. Ce travail ne constitue cependant qu'une première étape importante et nécessaire concernant la description des mécanismes de la dégradation sulfatique. Il conviendra à l'avenir de le compléter en examinant l'influence de différents paramètres et en étudiant précisément l'impact sur la sûreté du stockage. Il est donc préconisé d'entreprendre les études suivantes :

- La prédiction de la durabilité de la structure destinée au stockage de ces enrobés, à partir des mécanismes mis en évidence par le présent travail en prenant en compte les éventuelles attaques de la structure par les sulfates et les alcalins diffusés des enrobés. Les principaux paramètres à mesurer sont les perméabilités, les coefficients de diffusion, le gradient de pression d'eau et la composition de la phase interstitielle.

- La recherche des moyens fiables pour conserver ces enrobés. Cette recherche devrait cibler notamment la stabilité de la phase U.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abréviations utilisées dans la liste de références bibliographiques :

ISCC : the xth International Symposium on the Chemistry of Cement ;

ICCC : the xth International Congress on the Chemistry of Cement ;

CCR : Cement and Concrete Research ;

ACI: Journal of the American Concrete Institut ;

Aardt J.H.P., Visser S. (1985) - "Influence of alkali on the sulphate resistance of ordinary portland cement mortars", *Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.485-494, 1985* ;

Adenot F. (1992) - "Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment", *Thèse doctorat présentée à l'Université d'Orléans, 1992* ;

Ahmed S. J. et Taylor H. F. W. (1967) - "Cristal Structures of the Lamellar Calcium Aluminate Hydrates", *Nature No 215, pp. 622* ;

Ahmed S. J., Dent Glasser L. S. et Taylor H. F. W. (1969) - *5th ISCC (Tokyo), Vol. 2, pp. 118* ;

Bentur A. et Ish-Shalom M. (1974) - "Properties of type K expansive cement of pure components-part 2: proposed mechanism of ettringite formation and expansion in unrestrained paste of pure expansive component", *CCR, Vol. 4, No 5, pp. 709-721, 1974* ;

Berger A. S. et al. (1974) - "On metastable equilibrium of calcium hydroaluminates in solutions of hydroxides of alkali metals", *6th ICC (Moscow), Vol. III, III-4, pp.1* ;

Brown P. W. (1986) - "The Implications of Phase Equilibria on Hydration in the Tricalcium Silicate-Water and the Tricalcium Aluminate-Gypsum-Water Systems", *8th ICC (Rio), Vol. 3, pp. 231* ;

Brown P. W. et Bothe J. V. (1993) - "The stability of ettringite", *Advanced in Cement Research, No 18, pp. 47* ;

Brown P. W. et Shi D. (1992) - "A model for the variations in solution chemistry during tricalcium silicate hydration", *Advanced in Cement Research, No 4, pp. 17* ;

Buil M. (1989) - "Modélisation de la lixiviation de la chaux d'une pâte de ciment CPA : Réflexion sur les approches possibles et présentation d'une modélisation simplifiée", *Rapport interne CEA, N.T SESD/89.41, 1989* ;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CEA/SGN (1991)** - "Influence of sulfate on the durability of concrete barriers", *rapport internal, august 1991*;
- Chatterji S. (1969)** - "Mechanisms of sulphate expansion of hardened cement pastes", *Supplementary paper III-138, pp. 336-341, Proc. 5th ISCC (Tokyo), 1969* ;
- Chatterji S. (1980)** - "Mechanisms of sulfate expansion a reappraisal of literature", *7th ICC (Paris), Vol. 4, pp. 586-591, 1980* ;
- Chatterji S. (1982)** - "Mechanisms of sulfate expansion", *Seminary on calcium aluminates, Torino, Italy, thème 3, pp. 325-333 (sept. 14-16, 1982)* ;
- Chatterji S. et Jeffery J. W. (1963)** - "A new hypothesis of sulphate expansion", *Magazine of Concrete Research, Vol. 15, No 44, pp. 84-86, 1963* ;
- Chen S., Mehta P. K. (1982)** - "Zeta potential and surface area measurements on ettringite", *CCR, Vol. 12, pp. 257-259, 1982* ;
- Cohen M. D. (1983)** - "Theories of expansion in sulfoaluminate- Type expansive cements: Schools of Thought", *CCR, Vol. 13, pp. 809-818, 1983* ;
- Collepari M. et al. (1978)** - "Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate", *CCR, Vol. 8, No 5, pp. 571-580, 1978* ;
- Copeland L. E. et Kantro D. L. (1960)** - "Kinetics of the Hydration of Portland Cement", *Proc. 4th ISCC (Washington), Vol. 1, pp. 443-453, 1960* ;
- Cottin B. (1979)** - "Hydratation et expansion des ciments", *Annales de Chimie, Vol. 4, pp. 139-144, 1979* ;
- Cottin B. (1979)** - "Hydratation et expansion des ciments", *Verres et ciments, Ann. Chim. Fr. 4, pp. 139-144, 1979* ;
- Crank J. (1979)** - *The Mathematics of Diffusion, second edition, Clarendon press, Oxford* ;
- D'Ans J. et Eick H. (1953)** - "Das System CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O bei 20°C", *Zement-Kalk-Gips, 6, pp.302* ;
- Damidot D. et al. (1990)** - "Sulphate attack on concrete: limits of the AFt stability domain", *CCR, Vol. 22, pp. 229* ;
- Damidot D. et Glasser F. P. (1993)** - "Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O", *CCR, Vol. 23, pp. 221* ;
- Deng M. et Tang M. (1994)** - "Formation and expansion of ettringite crystals", *CCR, Vol. 24, pp. 119-126, 1994* ;
- Divet L. (1991)** - "Evolution de la composition des Ciments Portland Artificiels de 1964 à 1989. Exemples d'utilisation de la banque de données du LCPC sur les ciments", *Bulletin de Liaison LPC, Nov.-Déc., No 176, pp. 73* ;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Dosch W. et Keller H. (1976)** - *6th ICCC (Moscow), Vol. 3, pp. 141 ;*
- Dosch W. et zur Strassen H. (1967)** - "Ein alkalihaltiges calciumaluminatsulfathydrat (Natrium-Monosulfat)", *Zement-Kalk-Gips, No.9, pp.392-401,1967;*
- Dron R (1974)** - "Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline", *Rapport de recherche du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, No 38, 1974 ;*
- Dron R et I. A. Voinovitch (1982)** - "L'activation hydraulique des laitiers, pouzzolaniques et cendres volantes", *Le Béton Hydraulique, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 237, 1982 ;*
- Dron R. et Brivot F. (1986)** - "Contribution à l'étude du gonflement ettringitique", *8th ICCC (Rio), Vol. 2, pp. 115 ;*
- Dron R. et Brivot F. (1986)** - "Contribution à l'étude du gonflement ettringite", *8th ICCC (Rio), Vol. 4, thème 2, pp. 115-120, 1986 ;*
- Dron R. et Brivot F. (1989)** - "Le gonflement ettringitique", *Bull. liaison labo. P. et Ch., No 161, pp. 25-32, mai-juin 1989 ;*
- Eitel W. (1957)** - "Recent Investigations of the System Lime-Alumina-Calcium Sulfate-Water and its Importance in Building Research Problems", *ACI, Vol. 28, pp. 679 ;*
- Fujii K. et Kondo W. (1981)** - "Heterogeneous Equilibrium of Calcium Silicate Hydrate in Water at 30°C", *J. Chem. Soc. Dalton, pp. 645 ;*
- Ghorab et al. (1980)** - "On the stability of calcium aluminate sulphate hydrates in pure systems and in cements", *7th ICCC (Paris), Vol. IV, pp. 496 ;*
- Hadley D. W. (1964)** - *Transp. Res. Record, 45, 1(1964), adapté par Kurdowski W. et Sorrentino F. dans "Structure and Performance of cements" édité par Barnes P., Elsevier Science publishing CO., INC., New York, USA, pp.513 ;*
- Hansen W. C. (1944)** - "Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction produces expansion in concrete", *J. of ACI, 15, 1944 ;*
- Hansen W. C. (1976)** - "Discussion of the paper MEHTA 1976", *CCR, Vol. 6, No 4, pp. 595-596, 1976 ;*
- Hansen W. C. (1976)** - "Discussion of the paper Mehta 1976", *CCR, Vol. 6, No 4, pp. 595-596, 1976 ;*
- Ish Shalom M. et Bentur A. (1974 et 1975)** - "Properties of type K expansive cements of pure components", *Part I et 3, CCR, Vol. 4, No 4, pp. 519-532 et Vol. 5, No 2, pp. 135-152 ;*
- Jaspèrs M. J. (1977)** - "Contribution à l'étude expérimentale de la résistance chimique des ciments mesurée selon la méthode d'immersion de microprismes en solution agressives", *Revue des Matériaux de Construction, No 704 (1977) ;*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Jawed I., Skalny J. (1978)** - "Alkalies in cement: a review - II. Effets of alkalies on hydration and performance of portland cement", *Cement and Concrete Research*, Vol.8, pp.37 ;
- Jones F. E. (1944)** - "The quaternary system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at 25°C. Equilibria with Cristalline Al₂O₃.3H₂O, Alumina Gels and Solid Solution", *Journal of Physic and Chemistry*, Vol. 48, pp. 311 ;
- Jones F. E. (1944)** - "The quinary system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-K₂O-H₂O (1% KOH) at 25°C", *Journal of Physic and Chemistry*, Vol. 44, pp. 379 ;
- Jones F. E. (1944)** - "The quinary system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-Na₂O-H₂O (1% NaOH) at 25°C", *Journal of Physic and Chemistry*, Vol. 44, pp. 356 ;
- Jones F. E. et Roberts M. H. (1962)** - Adopté par H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, *St Edmundsbury Press Ltd., Bury St Edmunds, Suffolk, 1991*, pp. 190 ;
- Kalousek G. L. (1954)** - *ACI*, Vol. 26, pp. 233 ;
- Kalousek G. L. et Benton E. J. (1970)** - "Mechanism of sea water attack on cement pastes", *ACI*, Vol. 67, No 2, pp. 187-192, 1970 ;
- Klein A. et Mehta P. K. (1968)** - "Nature of hydration products in the system 4CaO . 3Al₂O₃ . SO₃ - CaSO₄ - CaO - H₂O", *5th ISCC (Tokyo)*, Vol. 4, pp. 203, 1968 ;
- Krassilnikov K. G., Nikitina L. V. et Skoblinskaya N. N. (1974)** - "Physico-chemistry of cement expansion processes", *6th ICCS (Moscou)*, paper III-5, 22pages ;
- Lafuma H. (1929, 1930)** - "Théorie de l'expansion des liants hydrauliques", *Revue des Matériaux de Construction*, No 243, pp. 441-444 (1929), No 244, pp. 4-8 (1930) ;
- Le Bescop P. (1991)** - "Minéralogie d'enrobés de concentrats sulfatés cimentés", *Rapport interne CEA, N.T SCS/91.49*, 1991 ;
- Lea A.F. (1970)** - *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3ème édition, *Arnold* ;
- Longuet P., Burglen L. et Zelwer A. (1974)** - "La phase liquide du ciment hydraté", *publication technique Cerilch No219*, adapté par Regourd M. - " l'eau ", *Le Béton Hydraulique*, *presse de l'Ecole Nationale des Pontes et Chaussées (1982)*, pp. 65 ;
- Mather B. (1973)** - "Discussion of the paper MEHTA 1973", *CCR*, Vol. 3, No 5, pp. 653-654, 1973 ;
- Mather B. (1973)** - "Discussion of the paper MEHTA 1973", *CCR*, Vol. 3, No 5, pp. 651-654, 1973 ;
- Mather K. (1980)** - "Factors affecting sulfate resistance of mortars", *7th ICCS (Paris)*, Vol. 4, pp. 575-579, 1980 ;
- Matousek M. et Sauman Z. (1974)** - "Contribution to the hydration of expansive cement on the basis of metakaolinite", *CCR*, No 4, pp. 113-122, 1974 ;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Mehta P. K. (1969)** - "Morphology of calcium sulfoaluminates hydrates", *Journ. of the Americ. Ceramic Soc.*, Vol. 52, No 9, pp. 521-522, 1969 ;
- Mehta P. K. (1973)** - "Mechanism of expansion associated with ettringite formation", *CCR*, Vol. 3, pp. 1-6, 1973 ;
- Mehta P. K. (1980)** - "Durability of concrete in sea water. A review", *International Conference on Performance of Concrete in Marine Environnement, St. Andrews, Canada, 1980* ;
- Mehta P. K. (1983)** - "Mécanism of sulfate attack on portland cement concrete - another look", *CCR*, Vol. 13, pp. 401-406, 1983 ;
- Mehta P. K. (1983)** - "Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete-another look", *CCR*, Vol. 13, pp. 401-406, 1983 ;
- Mehta P. K. (1986)** - "Concrete - Structure, Properties and Materials", *Prentice Hall, INC, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1986* ;
- Mehta P. K. et al. (1979)** - "Properties of alite cements", *CCR*, Vol. 9, pp. 439-450, 1979 ;
- Mehta P. K. et Hu F. (1978)** - "further evidence for expansion of ettringite by water adsorption", *Journ. of the Americ. Ceramic Soc.*, Vol. 61, pp. 179-181, 1978 ;
- Mehta P. K. et Wang S. (1973)** - "Mechanism of expansion associated with ettringite formation", *CCR*, Vol. 3, pp. 1-6, 1973 ;
- Mehta P. K. et Wang S. (1982)** - "Expansion of ettringite by water adsorption", *CCR*, Vol. 12(1), pp. 121-122, 1982 ;
- Millet J. et al. (1980)** - "Sur le dosage de l'ettringite dans les pâtes de ciment et les mortiers" *Bull. liaison Labo. P. et Ch.*, No 109, sept.-oct. 1980, pp. 91-95 ;
- Moldoman V. et Butucescu N. (1980)** - "Sur le mécanisme de l'expansion des ciments expansifs", *7th ICCC (Paris)*, Vol. 3, thème 5, pp. 1-5, 1980 ;
- Moore A. E. et Taylor H. F. W. (1970)** - "Crystal structure of ettringite", *Acta cryst.*, B26, 1970, pp. 386 ;
- Mori et al. (1974)** - *Proc. of 6th ICCC (Moscow)*, suppl. paper ;
- Mortureux B, Hornain H. et Regourd M (1980)** - "Rôle de C₃A dans l'attaque des ciments par les eaux sulfatées", *7th ICCC (Paris)*, Vol. 4, pp. 570-574, 1980 ;
- Negro A., Bachiorrini A. (1982)** - "Expansion associated with ettringite formation at different temperatures", *CCR*, Vol. 12, No6, pp. 677-684, 1982 ;
- Neville A. M.** - Properties of Concrete. *Pitman, 1963, adapté par Folliot A. et Buil M. dans "La structuration progressive de la pierre de ciment", Le Béton Hydraulique, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 223, 1982* ;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

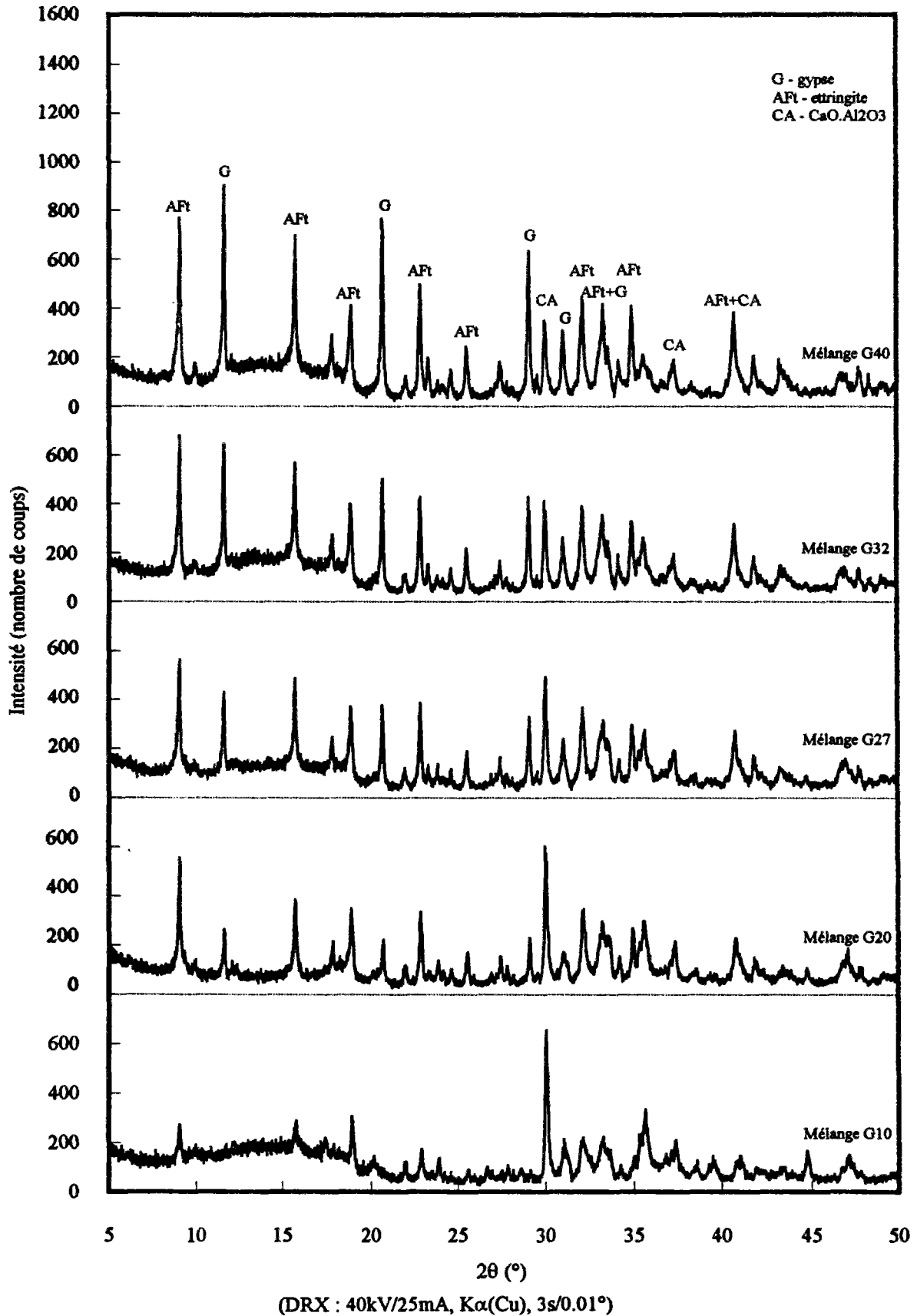
- Nicol A.** - "Aperçu bibliographique sur les agents et les causes de la corrosion du béton", *Revue des Matériaux de Construction*, No 414 et 415 (mars et avril, 1950) ;
- Nikitina L. V. et al. (1980)** - "La nature physico-chimique des auto-contraintes des ciments expansifs", *7th ICCC (Paris)*, Vol. 3, thème 5, pp. 39-44, 1980 ;
- Ogawa K. et Roy D. M. (1981, 1982)** - " C_4A_3S hydration ettringite expansion and its expansion mechanism", *CCR*, Vol. 11, pp. 741-750 (1981), Vol. 12, pp. 101-109 (1982), Vol. 12, pp. 247-256 (1982) ;
- Paillère A. M. (1985)** - "Influence du ciment sur la dégradation du béton en milieu marin", *Bull. liaison Labo. P. et Ch.*, No 135, janv.-févr. 1985 ;
- Pollitt H. W. W. et Brown A. W. (1968)** - *Proc. of 5th ISCC (Tokyo)*, Vol. 1, pp. 322 ;
- Ponomarev. I. F. et al. (1980)** - "Réglage de la formation de la structure et des propriétés du ciment", *7th ICCC (Paris)*, Vol. 3, thème 4, pp. 147-152 ;
- Powers T. C. (1958)** - "Structure and physical properties of Portland cement paste", *II. Am. Ceramic Society* 41, pp. 1-6, adapté par *Folliot A. et Buil M. dans Le Béton Hydraulique*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982, pp.231;
- Regoud M., Hornan H., Mortureux B.** - "Microstructure des ciments de laitier", *Revue des Matériaux de Construction*, No.699, pp.83-86, mars-avril 1976 ;
- Regourd M. (1982)** - "L'hydratation du ciment Portland" *dans Le Béton Hydraulique*, pp.193, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982;
- Regourd M. (1982)** - "La résistance du béton aux altérations physiques et chimiques", *Le Béton Hydraulique*, Presse de l'Ecole des Ponts et Chaussées, pp. 513, 1982
- Regourd M. (1982)** - "Microstructures et propriétés des ciments, mortiers et bétons", *Ciments, Bétons, Plâtres et Chaux*, 734(1), pp. 41-48;
- Regourd M. et al. (1980)** - "Résistance du béton aux attaques physico-chimiques", *7th ICCC (Paris)*, Vol. 3, thème 7, pp. 104-109, 1980 ;
- Regourd M., Hornain H. et Mortureux B. (1976)** - "Microstructure des ciments de laitier", *Revue des Matériaux de Construction*, No 699, pp. 83-86, mars-avril 1976 ;
- Regourd M., Mortureux B., Gautier E., Hornain H. et Volant J. (1980)** - "Caractérisation et activation thermique des ciments au laitier", *7th ICCC (Paris)*, Vol. II, pp. 105-111., 1980 ;
- Regourd M., Thomassin J. H., Baillif P. et Touray J. C. (1980)** - "Study of the early hydration of Ca_3SiO_5 by X-ray photoelectron spectrometry", *CCR*, Vol. 10, pp. 223 ;
- Report of Committee 223 ACI (1970)** - "Expansive cement concrete- Present state of knowledge", *ACI*, pp. 583-610, 1970 ;
- Revertégat E., Richet C., Gegout P. (1992)** - "Effet of pH on the durability of cement pastes", *CCR*, Vol. 22, pp. 259-272;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

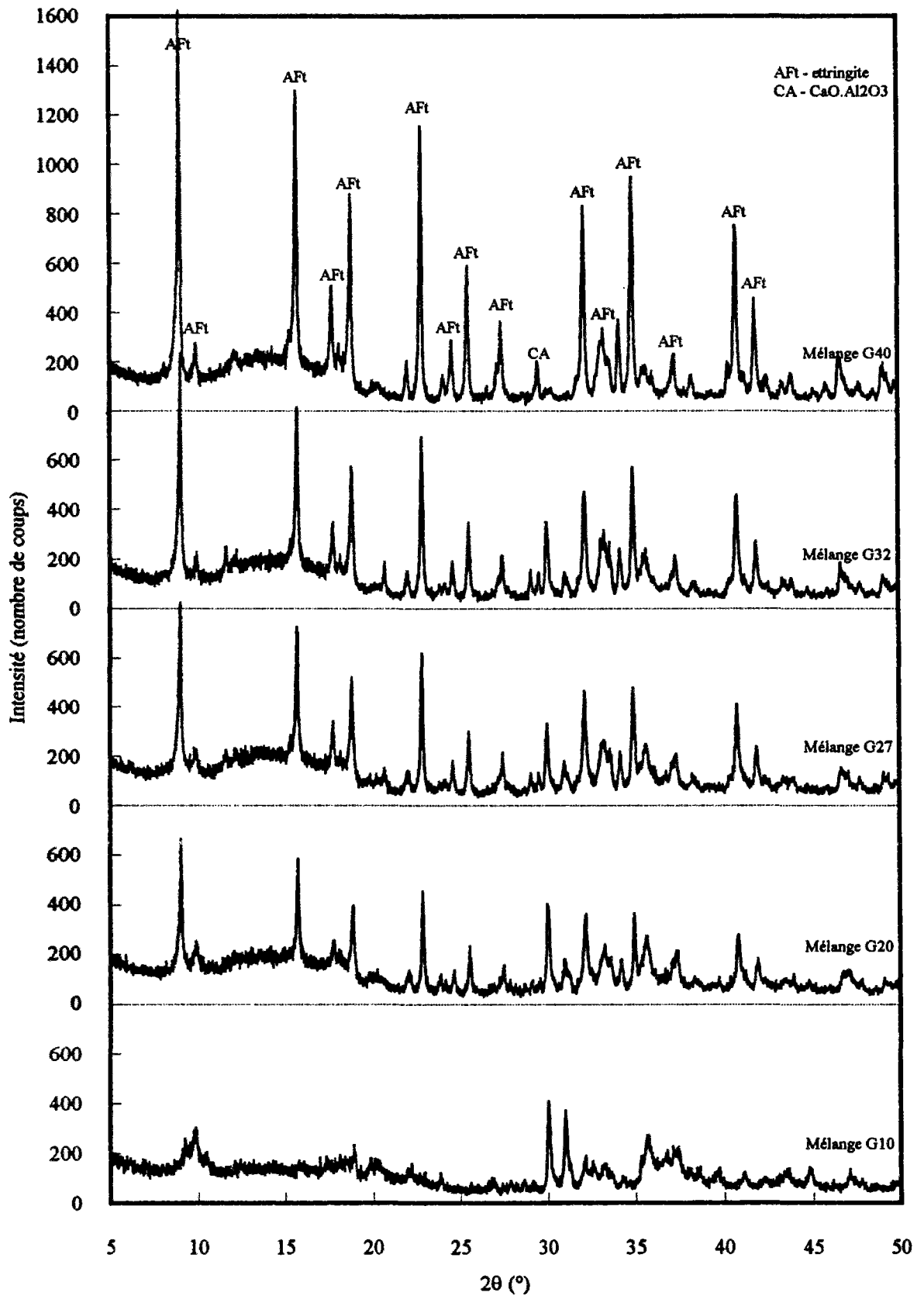
- Seligmann P. et Greening N. R. (1968)** - "Phase Equilibria of Cement - Water", *5th ISCC (Tokyo)*, Vol. 2, pp. 179-200, 1968;
- Skalny J. et Maycock N. (1974)** - "Scanning electron microscopy of industrial cement clinkers", *J. Amer. Ceram. Soc. Vol.57*, pp. 253 ;
- Stein G. A. M. (1977)** - "Influence de Na₂O sur l'hydratation du C₃A, partie 1 et 2", *CCR*, col. 6, pp. 256 ;
- Steinour H. H. (1954)** - Adopté par H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, *St Edmundsbury Press Ltd., Bury St Edmunds, Suffolk, 1991*, pp. 154 ;
- Swenson E. G. et Gillot J. E. -** *Transp. Res. Record*, 45, 21(1964), adapté par *Kurdowski W. et Sorrentino F.* dans "Structure and Performance of cements" édité par *Barnes P.*, Elsevier Science publishing CO., INC., New York, USA, pp.513 ;
- Taylor H. F. W. (1973)** - "Cristal structures of some double hydroxide minerals", *Mineralogical Magazine*, Vol. 39, No 304, pp. 377 ;
- Taylor H. F. W. (1990)** - "Cement Chemistry", *Academic Press, London, 1990*;
- Taylor H. F. W., Barret P., Brown P. W., Double D. D., Frohnsdorff G., Johansen V., Ménétrier-Sorrentino D., Odler I., Parrott L. J., Pommersheim J. M., Regourd M. et Young J. F. (1984)** - "The Hydration of tricalcium silicate", *Matériaux de construction*, No 17, pp. 457 ;
- Wang S., Ji S., Liu Y., Hu K. (1986)** - "Effet of alkali on the expansive properties of sulfoaluminate cement pastes", *8th ICCO (Rio)*, Vol. IV, pp. 301-305, 1986 ;
- Way S.J., Shayan A. (1989)** - "Early hydration of portland cement in water and sodium hydroxide solutions: composition of solutions and nature of solid phases", *CCR*, Vol. 19, pp. 759
- Xie P., Beaudoin J.J. (1992)** - "Mechanism of sulphate expansion - I. Thermodynamic principle of crystallization pressure. II. Validation of Thermodynamic Theory ", *CCR*, Vol. 22, pp. 631-640 et pp. 845-854, 1992 ;
- Zelwer A., Buil M. (1989)** - "Extraction de la phase liquide des ciments durcis", *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, 163, pp.93, sept.-oct. 1989 ;
- Zemaitis J. F., Clark D. M., Rafal M. et Scrivner N. (1986)** - Handbook of aqueous electrolyte thermodynamic, *The American Institute of Chemical Engineers, New York, USA*

ANNEXES

Annexe 2.01(a) : Diagrammes DRX des éprouvettes fondu-gypse à différentes teneurs en gypse conservées en sacs plastiques pendant 4 mois

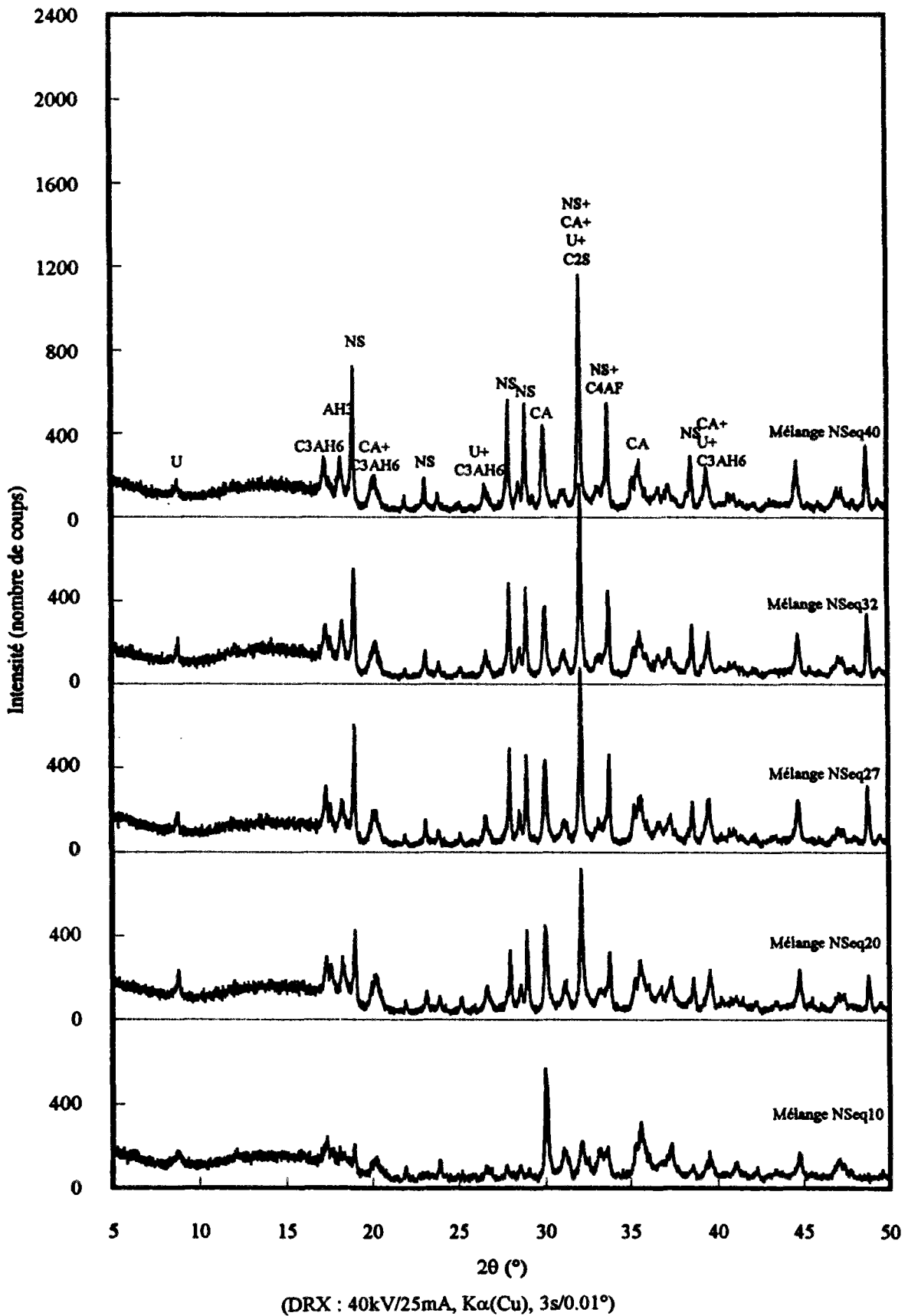


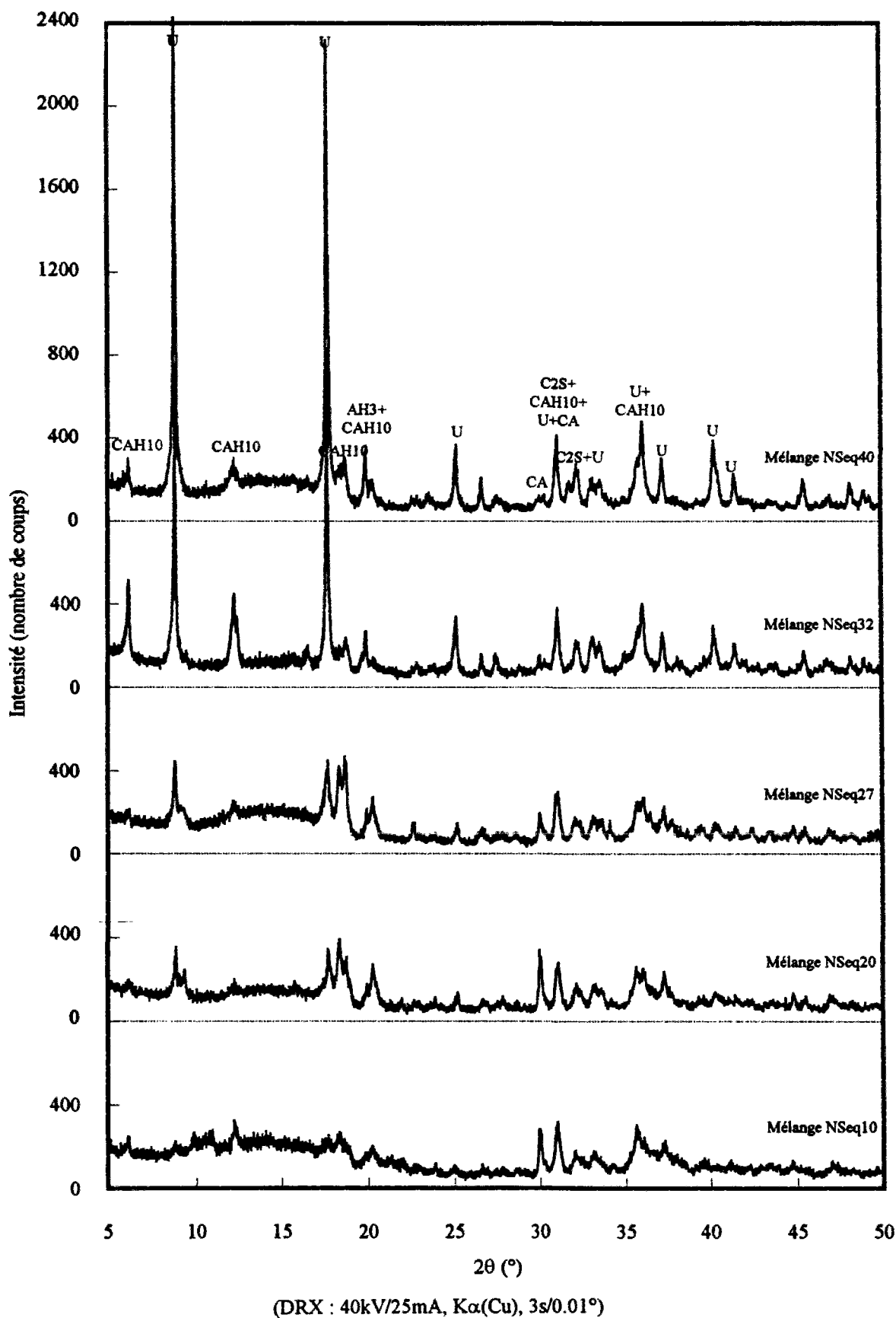
Annexe 2.01(b) : Diagrammes DRX des éprouvettes fondu-gypse à différentes teneurs en gypse conservées dans l'eau pendant 4 mois



(DRX : 40kV/25mA, Kα(Cu), 3s/0.01°)

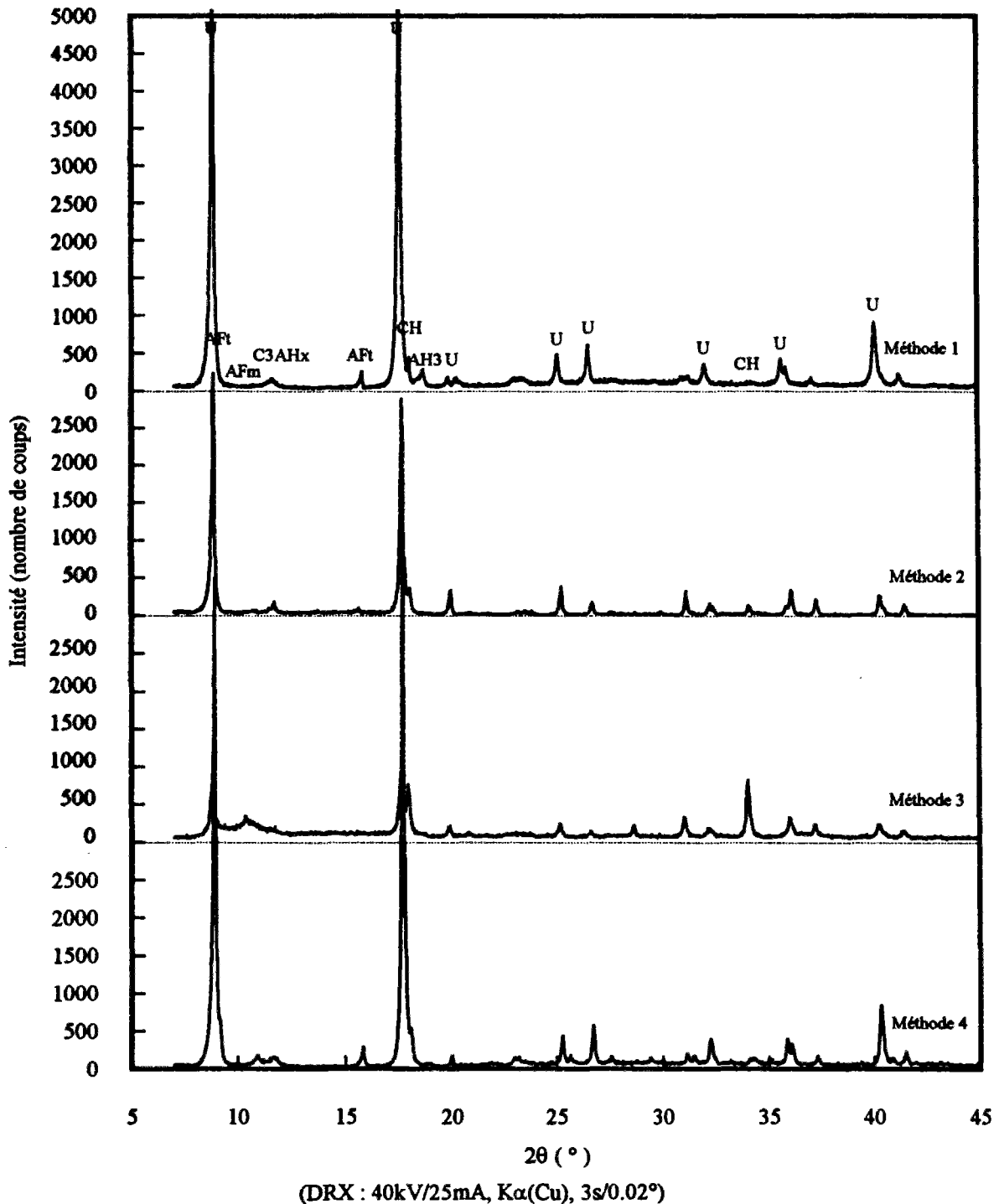
Annexe 2.02(a) : Diagrammes DRX des éprouvettes fondu- Na_2SO_4 à différentes teneurs en Na_2SO_4 conservées en sacs plastiques pendant 4 mois



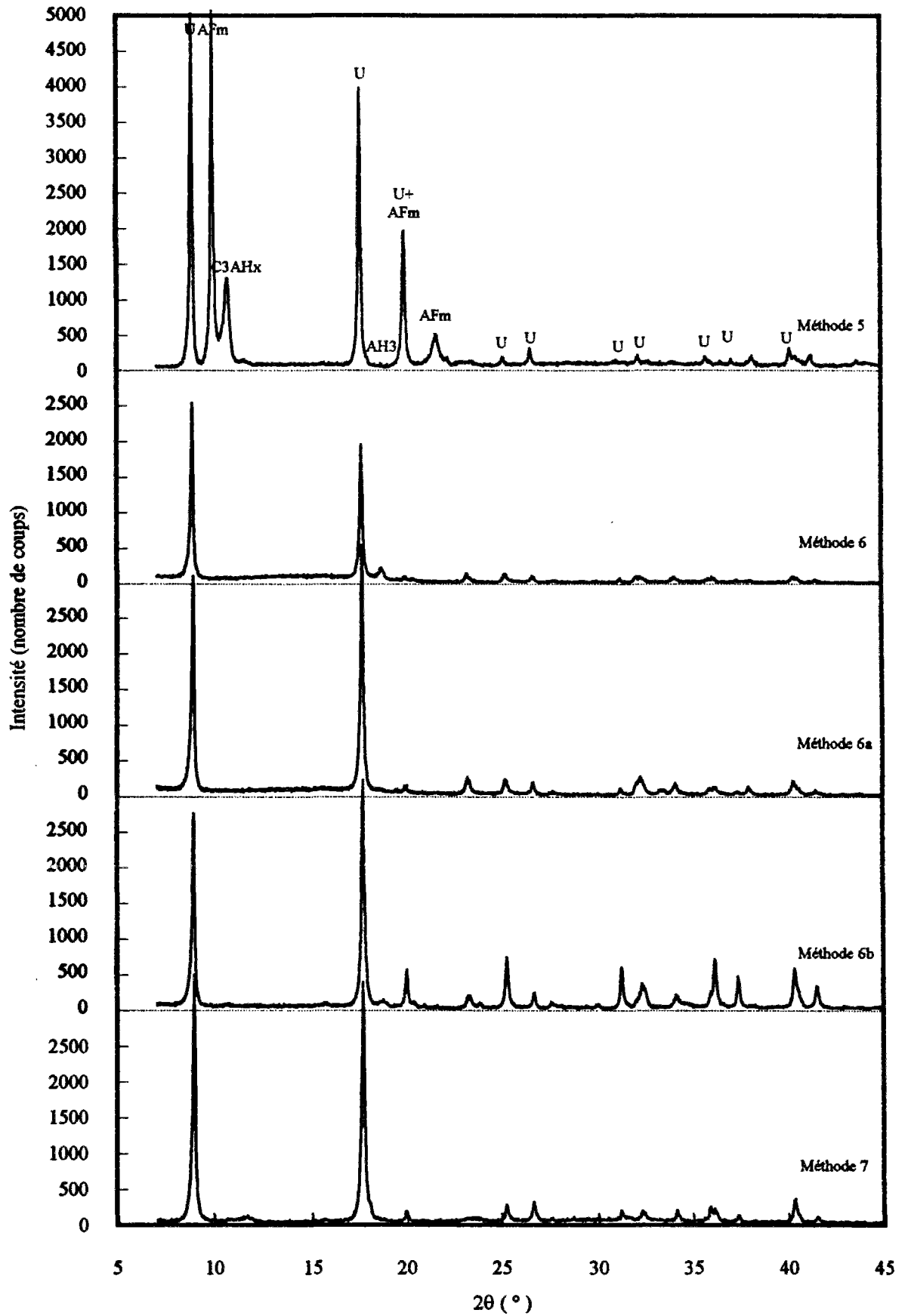
Annexe 2.02(b) : Diagrammes DRX des éprouvettes fondu- Na_2SO_4 à différentes teneurs en Na_2SO_4 conservées dans l'eau pendant 4 mois

Annexe 2.03 : Diagrammes DRX pour différentes méthodes de synthèse de la phase U

- Méthode 1 : Variante 1 de Dosch et zur Strassen (Mélange $\text{NaOH-Al-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-Ca(OH)}_2$)
- Méthode 2 : Mélange $\text{NaOH-Al-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-Ca(OH)}_2$ selon la composition de la phase U
- Méthode 3 : Mélange $\text{NaOH-Al-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Ca(OH)}_2$ selon la composition de la phase U
- Méthode 4 : Mélange $\text{NaOH-Al-C}_3\text{A-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-Ca(OH)}_2$ selon la composition de la phase U
- Méthode 5 : Mélange $\text{NaOH-C}_3\text{A-Na}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ selon la variante 1 de Dosch et zur Strassen
- Méthode 6 : Mélange $\text{NaOH-Al-Na}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ selon la variante 1 de Dosch et zur Strassen
- Méthode 6a : Mélange $\text{NaOH-Al-Na}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ avec une réduction d'Al dans la méthode 6
- Méthode 6b : Mélange $\text{NaOH-Al-Na}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ avec une réduction d'Al dans la méthode 6a
- Méthode 7 : Mélange $\text{NaOH-Al-Na}_2\text{SO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ selon la composition de la phase U

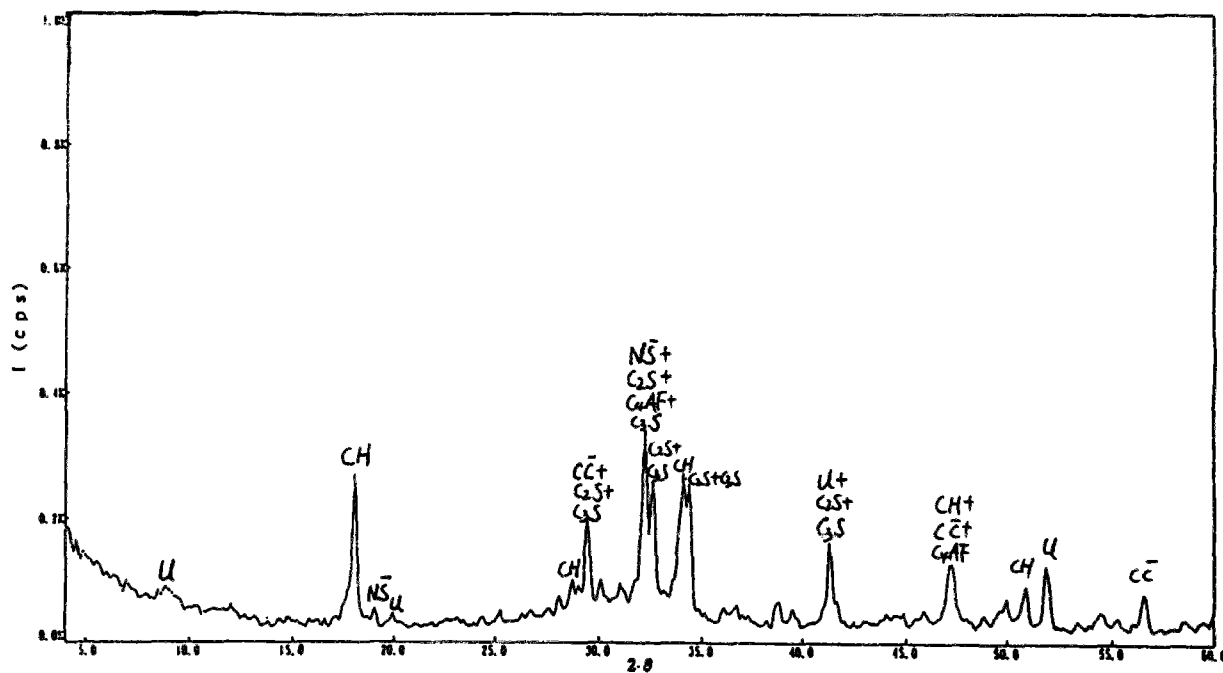


ANNEXES

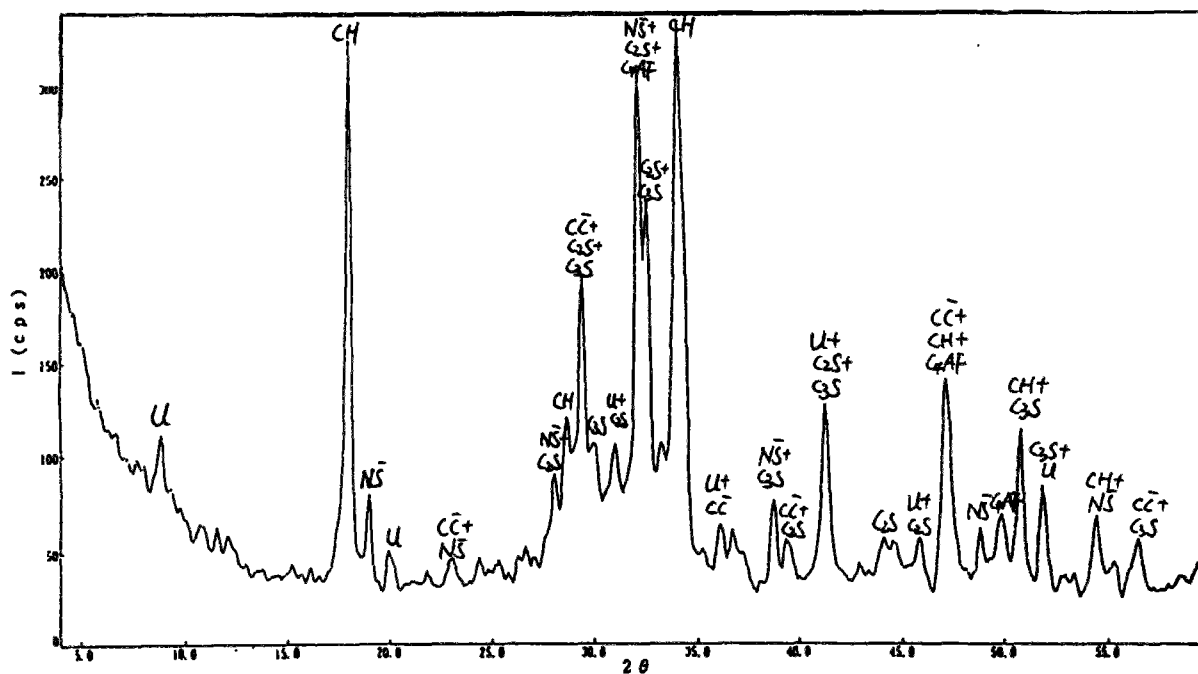


(DRX : 40kV/25mA, K α (Cu), 3s/0.02°)

Annexe 3.01(a) : Diagrammes DRX des enrobés CPA25 conservés en sacs étanches



A l'échéance de 28 jours



A l'échéance de 182 jours
 (DRX : 40kV/40mA, Kα(Cu), 0.15s/0.01°)

Annexe 3.02(a) : Comportement de lixiviation des ions - enrobés CPA25
(conservation en sacs étanches pendant les premiers 28 jours)

Temps (jours)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	pH	OH ⁻ (mM/l)
1	262	40.0	128.0	N.D	5.67	255	12.1	13.9
3	304	21.0	165.0	N.D	5.39	268	12.2	16.8
5	424	66.0	186.0	N.D	12.84	380	12.3	22.3
7	498	61.0	234.0	N.D	15.66	349	12.5	28.7
14	612	80.0	264.0	N.D	13.97	435	12.5	33.7
21	675	90.0	211.0	N.D	5.03	453	12.5	33.1
28	636	92.0	181.0	N.D	5.03	464	12.5	29.7
42	806	108.0	143.0	N.D	6.81	491	12.5	35.2
56	858	112.0	120.0	N.D	4.28	473	12.6	36.6
70	942	118.0	93.8	N.D	6.33	406	12.6	40.6
84	902	124.0	74.0	N.D	8.58	462	12.6	37.0
104	1070	151.0	69.0	N.D	7.70	606	12.9	79.4
117	990	132.0	58.8	N.D	8.67	450	12.8	63.1
131	940	130.0	57.8	N.D	9.59	418	12.8	63.1
146	950	132.0	550.0	N.D	12.10	353	12.8	63.1
160	970	136.0	460.0	N.D	15.90	385	12.7	50.1
174	1520	192.0	383.0	N.D	15.30	1230	12.7	50.1
188	1760	218.0	317.0	N.D	15.60	1690	12.8	63.1
202	1720	212.0	246.0	N.D	18.20	1250	12.8	63.1
216	1680	216.0	198.0	N.D	21.00	1260	12.8	63.1
230	1680	220.0	134.0	N.D	23.00	1340	12.7	50.1
244	1660	218.0	116.0	1.8	26.60	1340	12.9	79.4
258	1680	224.0	55.5	2.0	42.70	1330	12.9	79.4
272	1640	214.0	6.8	3.0	54.30	1230	12.7	50.1
286	1740	220.0	8.5	3.8	70.30	1580	13.0	100.0
300	1720	212.0	22.9	4.1	70.30	1480	13.0	100.0
328	1700	212.0	15.6	3.5	75.10	1600	12.7	50.1
358	1660	204.0	20.6	2.2	77.20	1450	12.5	31.6
386	1570	195.0	43.8	2.6	91.70	1300	12.5	31.6
412	1510	184.0	36.2	3.4	114.0	1180	12.3	20.0
440	1410	165.0	51.9	N.D	113.00	1120	11.2	1.6
468	1240	148.0	66.8	1.2	137.00	1030	11.8	6.3
496	1100	139.0	36.0	2.0	144.00	1010	11.8	6.3
524	1190	131.0	45.4	2.6	142.00	926	11.9	7.9
552	1030	119.0	40.6	2.7	138.00	805	11.9	7.9
580	940	109.0	24.8	2.9	140.00	692	12.0	10.0

ANNEXES

Annexe 3.02(b) : Comportement de lixiviation des ions - enrobés PLB25
(conservation en sacs étanches pendant les premiers 28 jours)

Temps (jours)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	pH	OH ⁻ (mM/l)
1	266	18.8	57.0	N.D.	7.32	268	12.0	9.8
3	304	21.2	66.6	1.3	8.45	303	12.1	11.5
5	428	32.2	42.6	1.5	19.26	370	12.2	15.3
7	507	31.5	69.6	1.1	27.60	449	12.3	18.9
14	642	37.8	68.7	1.8	26.10	467	12.4	24.5
21	780	45.0	38.7	2.1	17.86	539	12.4	27.2
28	652	53.7	36.4	3.3	22.89	628	12.3	20.3
42	1010	69.1	27.5	4.9	31.45	648	12.6	36.2
56	1080	70.0	24.6	4.2	34.66	751	12.6	37.1
70	1170	81.8	10.1	6.3	41.94	720	12.6	42.0
84	1210	84.2	7.6	5.6	47.93	642	12.7	45.6
104	1490	103.0	11.8	7.3	47.90	779	12.9	79.4
117	1420	92.0	4.2	5.2	48.20	776	12.9	79.4
131	1370	90.0	18.9	4.0	49.00	745	12.8	63.1
146	1280	91.0	12.6	10.9	53.50	594	12.8	63.1
160	1320	94.0	19.0	12.3	56.70	618	12.8	63.1
174	1260	90.0	12.8	11.5	56.90	633	12.7	50.1
188	1160	85.0	8.6	11.1	61.00	621	12.7	50.1
202	1120	83.0	12.6	11.3	63.90	547	12.8	63.1
216	1060	80.0	9.8	10.4	62.10	524	12.8	63.1
230	1020	77.0	8.0	10.4	64.30	521	12.6	39.8
244	960	75.0	7.7	10.4	65.10	491	12.7	50.1
258	960	73.0	4.9	10.6	72.00	475	12.7	50.1
272	880	67.0	2.4	10.1	70.30	420	12.5	31.6
286	1900	67.0	8.2	10.7	74.10	485	12.8	63.1
300	960	62.0	4.7	9.4	70.60	423	12.8	63.1
328	960	63.0	10.0	8.8	71.80	473	12.5	31.6
358	975	63.0	9.4	5.4	71.60	493	12.4	25.1
386	960	64.0	7.0	6.4	71.70	457	12.5	31.6
412	980	66.0	8.3	6.3	71.30	453	12.6	39.8
440	950	62.0	12.5	7.4	70.50	451	12.8	63.1
468	970	64.0	12.4	7.1	73.00	407	12.4	25.1
496	920	62.0	14.6	7.2	70.60	514	12.2	15.8
524	900	60.0	13.0	6.5	72.10	473	12.3	20.0
552	870	59.0	14.1	6.5	72.30	424	12.2	15.8
580	850	56.0	10.4	6.3	74.70	389	12.3	20.0

Annexe 3.02(c) : Comportement de lixiviation des ions - enrobés PLC25
(conservation en sacs étanches pendant les premiers 28 jours)

Temps (jours)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	pH	OH ⁻ (mM/l)
1	216	11.9	32.9	1.9	8.82	208	11.9	7.8
3	246	12.0	44.2	2.5	10.27	220	12.0	9.6
5	304	18.8	2.3	3.3	29.96	269	12.0	10.6
7	432	20.4	56.8	3.7	33.59	276	12.3	19.0
14	480	22.8	64.0	2.2	32.52	278	12.3	21.3
21	528	24.6	45.2	3.5	23.32	273	12.3	22.1
28	548	25.8	37.4	3.6	25.89	283	12.4	22.6
42	598	29.0	22.2	3.4	27.82	288	12.4	24.1
56	622	30.5	15.8	4.2	23.75	292	12.4	24.6
70	671	32.7	16.3	5.1	32.10	299	12.4	27.3
84	645	36.8	9.7	4.8	31.88	301	12.4	25.9
104	810	41.4	14.0	6.7	40.70	312	12.7	50.1
117	750	36.6	3.3	4.5	39.60	314	12.7	50.1
131	720	35.1	7.5	3.5	40.40	292	12.5	31.6
146	700	36.9	8.9	9.3	44.90	255	12.5	31.6
160	650	36.3	6.9	11.9	56.70	255	12.5	31.6
174	600	33.9	6.4	12.4	68.50	257	12.3	20.0
188	560	31.5	3.0	12.2	76.30	255	12.3	20.0
202	500	29.4	3.1	11.4	77.50	215	12.3	20.0
216	490	26.7	2.1	6.5	53.90	215	11.1	1.3
230	460	25.2	2.4	4.9	49.20	231	11.3	2.0
244	420	27.6	2.4	5.4	52.70	219	11.6	4.0
258	410	22.5	1.9	4.9	50.90	206	11.5	3.2
272	360	20.7	3.0	5.0	47.10	188	11.5	3.2
286	460	20.7	3.3	5.7	51.50	188	11.8	6.3
300	555	18.6	8.3	5.8	42.20	140	11.8	6.3
328	420	18.8	7.2	5.7	58.50	160	11.7	5.0
358	398	18.2	9.0	4.1	58.80	147	11.7	5.0
386	392	18.2	5.1	4.1	60.00	127	11.7	5.0
412	384	18.6	4.0	4.1	61.00	122	11.7	5.0
440	378	17.1	6.3	4.4	61.40	116	11.9	7.9
458	372	17.0	4.6	4.4	61.30	107	11.5	3.2
496	366	16.6	4.9	4.8	56.70	131	11.3	2.0
524	372	17.0	4.5	4.2	56.90	131	11.4	2.5
552	369	16.6	3.2	4.2	57.80	114	11.4	2.5
580	357	16.1	2.5	4.0	58.20	109	11.4	2.5

Annexe 3.03 : Caractéristiques physico-chimiques de différents composés

Composés	Masses molaires (g/mole)	Densité (Lea, 1970) (g/cm ³)	Volume molaire (cm ³ /mole)
C ₂ S	172.25	3.28	52.52
C ₃ S	228.33	3.13	72.95
C ₃ A	270.20	3.00	90.07
C ₄ AF	485.98	3.77	128.91
CaSO ₄ .2H ₂ O	172.17	2.32	74.21
Ca(OH) ₂	74.09	2.23	33.22
C ₃ AH ₆	378.00	2.52	150.00
C ₄ AH ₁₃	560.48	2.02	277.47
C ₄ AH ₁₉	668.00	1.81	369.06
C ₂ AH ₈	358.24	1.95	183.71
CAH ₁₀	338.00	1.72	196.51
Al(OH) ₃	156.00	2.40	65.00
C ₆ AS ₃ H ₃₂ (Aft)	1255.14	1.73	725.51
C ₄ ASH ₁₂ (AFm)	622.52	1.99	312.82
C ₄ A _{0.9} S _{1.1} N _{0.5} H ₁₆ (U)	723.38	1.95 (mesurée)	370.96
Na ₂ SO ₄	142.04	2.68	53.00
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	322.19	1.46	220.68
NaOH	40.00	2.13	18.78

**Annexe 3.04 : Equations de la modélisation préliminaire par bilan massique
(formation de la phase U supplémentaire dans six configurations des enrobés)**

Répartition massique (g/l) en fonction de la quantité de C_4AH_{13} (mole/l)	
<p>CPA25 ($C_{1.5}SH_{2.3}$)</p> <p>C-S-H= 1137.74</p> <p>U = $983.17 - 819.14 * C_4AH_{13}$</p> <p>NS = $-13.16 + 173.60 * C_4AH_{13}$</p> <p>CH = $354.96 + 32.93 * C_4AH_{13}$</p> <p>NH = $42.69 - 53.33 * C_4AH_{13}$</p> <p>KH = 9.98</p> <p>MH = 34.16</p> <p>H₂O = $-331.92 + 90.08 * C_4AH_{13}$</p> <p>Autre= 9.71</p>	<p>CPA20 ($C_{1.5}SH_{2.3}$)</p> <p>C-S-H= 916.59</p> <p>U = $792.07 - 819.14 * C_4AH_{13}$</p> <p>NS = $13.01 + 173.60 * C_4AH_{13}$</p> <p>CH = $285.96 + 32.93 * C_4AH_{13}$</p> <p>NH = $34.39 - 53.33 * C_4AH_{13}$</p> <p>KH = 8.04</p> <p>MH = 27.52</p> <p>H₂O = $-61.65 + 90.08 * C_4AH_{13}$</p> <p>Autre= 7.83</p>
<p>PLB25</p> <p>C-S-H = 774.22</p> <p>U = $1048.79 - 811.20 * C_4AH_{13}$</p> <p>NS = $-3.61 + 173.60 * C_4AH_{13}$</p> <p>CH = $85.03 + 32.93 * C_4AH_{13}$</p> <p>NH = $51.97 - 53.33 * C_4AH_{13}$</p> <p>KH = 7.26</p> <p>MH = 48.80</p> <p>H₂O = $-101.46 + 90.08 * C_4AH_{13}$</p> <p>Autre= 14.70</p>	<p>PLB20</p> <p>C-S-H = 843.96</p> <p>U = $1143.26 - 811.20 * C_4AH_{13}$</p> <p>NS = $-63.72 + 173.60 * C_4AH_{13}$</p> <p>CH = $92.69 + 32.93 * C_4AH_{13}$</p> <p>NH = $56.66 - 53.33 * C_4AH_{13}$</p> <p>KH = 7.91</p> <p>MH = 53.19</p> <p>H₂O = $-157.10 + 90.08 * C_4AH_{13}$</p> <p>Autre= 16.02</p>
<p>PLC25</p> <p>C-S-H = 832.15</p> <p>U = $1246.46 - 808.26 * C_4AH_{13}$</p> <p>NS = $-46.46 + 173.60 * C_4AH_{13}$</p> <p>CH = $-137.95 + 32.93 * C_4AH_{13}$</p> <p>NH = $64.64 - 53.33 * C_4AH_{13}$</p> <p>KH = 7.12</p> <p>MH = 63.51</p> <p>H₂O = $-148.35 + 90.08 * C_4AH_{13}$</p> <p>Autre= 19.40</p>	<p>PLC20</p> <p>C-S-H = 915.63</p> <p>U = $1371.49 - 808.26 * C_4AH_{13}$</p> <p>NS = $-113.59 + 173.60 * C_4AH_{13}$</p> <p>CH = $-151.78 + 32.93 * C_4AH_{13}$</p> <p>NH = $71.12 - 53.33 * C_4AH_{13}$</p> <p>KH = 7.8</p> <p>MH = 69.88</p> <p>H₂O = $-219.13 + 90.08 * C_4AH_{13}$</p> <p>Autre= 21.35</p>
<p>Remarque : Conditions aux limites $NH \geq 0$ pour toutes les six configurations</p>	

Annexe 3.05 : Equations de la modélisation améliorée par bilan massique
(formation de la phase U supplémentaire dans six configurations des enrobés)

Enrobés type CPA : répartition massique en fonction du taux d'hydratation de C₄AF

(masse en gramme pour un litre de pâte)

CPA25 :

(pour $0 \leq \text{TauxC}_4\text{AF} \leq 0.8815$) :

$$\begin{aligned} \text{C-S-H} &= 1137.74 - 451.16 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ \text{U} &= 983.17 - 524.04 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{NS} &= -13.16 + 111.06 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{CH} &= 354.96 - 90.03 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ &\quad + 115.86 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{NH} &= 42.69 - 34.12 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{KH} &= 9.98 \\ \text{MH} &= 34.17 \\ \text{H}_2\text{O} &= -331.92 + 122.58 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ &\quad + 184.40 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{Autre} &= 9.71 \end{aligned}$$

(pour $0.8815 \leq \text{TauxC}_4\text{AF} \leq 1$) :

$$\begin{aligned} \text{C-S-H} &= 1137.74 - 451.16 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ \text{U} &= 921.08 \\ \text{C}_4\text{AH}_{13} &= 43.65 - 368.40 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{CH} &= 357.45 - 90.03 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ &\quad + 94.80 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{NH} &= 38.65 \\ \text{KH} &= 9.98 \\ \text{MH} &= 34.17 \\ \text{H}_2\text{O} &= -325.09 + 122.58 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ &\quad + 126.78 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{Autre} &= 9.71 \end{aligned}$$

CPA20 :

(pour $0 \leq \text{TauxC}_4\text{AF} \leq 1$) :

$$\begin{aligned} \text{C-S-H} &= 916.59 - 363.46 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ \text{U} &= 792.07 - 422.18 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{NS} &= 13.01 + 89.48 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{CH} &= 285.96 - 72.53 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ &\quad + 93.34 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{NH} &= 34.39 - 27.49 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{KH} &= 8.04 \\ \text{MH} &= 27.53 \\ \text{H}_2\text{O} &= -61.65 + 98.76 \cdot (1 - \text{TauxC}_2\text{S}) \\ &\quad + 148.56 \cdot (1 - \text{TauxC}_4\text{AF}) \\ \text{Autre} &= 7.83 \end{aligned}$$

Remarque : taux d'hydratation de C₂S = 0.5 * taux d'hydratation de C₄AF

Enrobés type PLB : répartition massique en fonction du taux d'hydratation de laitier
(masse en gramme pour un litre de pâte)

PLB25*(pour $0 \leq \text{TauxLai} \leq 0.9690$) :*

$$\begin{aligned} \text{C-S-H} &= 774.22 - 389.81*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{U} &= 1048.79 - 637.81*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{NS} &= -3.61 + 116.46*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{CH} &= 85.03 + 160.64*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{NH} &= 51.97 - 33.95*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{KH} &= 7.26 - 3.05*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{MH} &= 48.80 - 34.38*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{H}_2\text{O} &= -101.46 + 316.57*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{Autre} &= 14.70 + 10.60*(1-\text{TauxLai}) \end{aligned}$$

(pour $0.9690 \leq \text{TauxLai} \leq 1$) :

$$\begin{aligned} \text{C-S-H} &= 774.22 - 389.81*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{U} &= 1031.92 - 93.62*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{C}_4\text{AH}_{13} &= 11.81 - 380.99*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{CH} &= 85.71 + 138.54*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{NH} &= 50.86 - 1.83*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{KH} &= 7.26 - 3.05*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{MH} &= 48.80 - 34.38*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{H}_2\text{O} &= -99.59 + 256.15*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{Autre} &= 14.70 + 10.60*(1-\text{TauxLai}) \end{aligned}$$

PLB20*(pour $0 \leq \text{TauxLai} \leq 0.4981$) :*

$$\begin{aligned} \text{C-S-H} &= 843.96 - 424.92*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{U} &= 1143.26 - 695.26*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{NS} &= -63.72 + 126.95*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{CH} &= 92.69 + 175.10*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{NH} &= 56.66 - 37.01*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{KH} &= 7.91 - 3.32*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{MH} &= 53.20 - 37.48*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{H}_2\text{O} &= -157.10 + 345.09*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{Autre} &= 16.02 + 11.55*(1-\text{TauxLai}) \end{aligned}$$

(pour $0.4981 \leq \text{TauxLai} \leq 1$) :

$$\begin{aligned} \text{C-S-H} &= 843.96 - 424.92*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{U} &= 845.50 - 102.05*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{C}_4\text{AH}_{13} &= 208.46 - 415.31*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{CH} &= 104.77 + 151.02*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{NH} &= 37.08 + 1.99*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{KH} &= 7.91 - 3.32*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{MH} &= 53.20 - 37.48*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{H}_2\text{O} &= -124.04 + 279.22*(1-\text{TauxLai}) \\ \text{Autre} &= 16.02 + 11.55*(1-\text{TauxLai}) \end{aligned}$$

ANNEXES

Enrobés type PLC : répartition massique en fonction du taux d'hydratation de laitier

(masse en gramme pour un litre de pâte)

PLC25

(pour $0 \leq \text{TauxLai} \leq 0.4746$) :

C-S-H= $832.15 - 637.15*(1-\text{TauxLai})$
 U = $1246.46 - 1038.74*(1-\text{TauxLai})$
 NS = $-46.46 + 190.36*(1-\text{TauxLai})$
 CH = $-137.95 + 262.56*(1-\text{TauxLai})$
 NH = $64.64 - 55.50*(1-\text{TauxLai})$
 KH = $7.12 - 4.98*(1-\text{TauxLai})$
 MH = $63.51 - 56.20*(1-\text{TauxLai})$
 H₂O = $-148.35 + 517.45*(1-\text{TauxLai})$
 Autre= $19.40 + 17.32*(1-\text{TauxLai})$

(pour $0.4746 \leq \text{TauxLai} \leq 1$) :

C-S-H= $832.15 - 637.15*(1-\text{TauxLai})$
 U = $907.86 - 394.27*(1-\text{TauxLai})$
 NS = $26.27 + 51.94*(1-\text{TauxLai})$
 AH₃ = $67.24 - 127.98*(1-\text{TauxLai})$
 NH = $42.30 - 12.97*(1-\text{TauxLai})$
 KH = $7.12 - 4.98*(1-\text{TauxLai})$
 MH = $63.51 - 56.20*(1-\text{TauxLai})$
 H₂O = $-65.34 + 359.44*(1-\text{TauxLai})$
 Autre= $19.40 + 17.32*(1-\text{TauxLai})$

PLC20

(pour $0 \leq \text{TauxLai} \leq 0.4577$) :

C-S-H= $915.63 - 701.07*(1-\text{TauxLai})$
 U = $1371.49 - 1142.93*(1-\text{TauxLai})$
 NS = $-113.59 + 209.46*(1-\text{TauxLai})$
 CH = $-151.78 + 288.90*(1-\text{TauxLai})$
 NH = $71.12 - 61.06*(1-\text{TauxLai})$
 KH = $7.83 - 5.48*(1-\text{TauxLai})$
 MH = $69.88 - 61.83*(1-\text{TauxLai})$
 H₂O = $-219.13 + 569.35*(1-\text{TauxLai})$
 Autre= $21.35 + 19.06*(1-\text{TauxLai})$

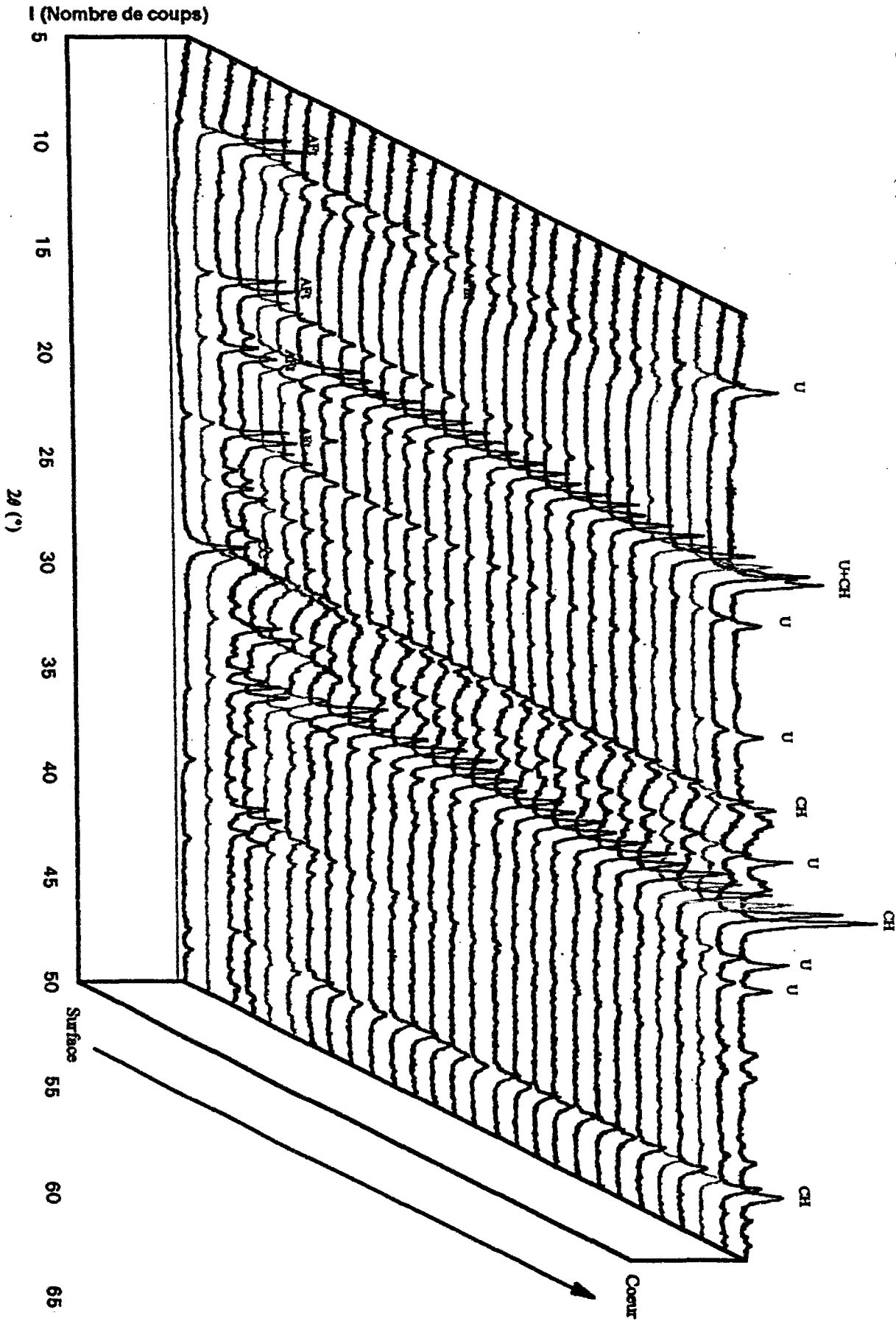
(pour $0.4577 \leq \text{TauxLai} \leq 0.4773$)

C-S-H= $915.63 - 701.07*(1-\text{TauxLai})$
 U = $842.65 - 167.76*(1-\text{TauxLai})$
 C₄AH₁₃ = $369.66 - 681.66*(1-\text{TauxLai})$
 CH = $-130.24 + 249.17*(1-\text{TauxLai})$
 NH = $36.23 + 3.28*(1-\text{TauxLai})$
 KH = $7.83 - 5.48*(1-\text{TauxLai})$
 MH = $69.88 - 61.83*(1-\text{TauxLai})$
 H₂O = $-160.19 + 460.68*(1-\text{TauxLai})$
 Autre= $21.35 + 19.06*(1-\text{TauxLai})$

(pour $0.4773 \leq \text{TauxLai} \leq 1$)

C-S-H= $828.56 - 534.49*(1-\text{TauxLai})$
 U = $842.65 - 167.76*(1-\text{TauxLai})$
 C₄AH₁₃ = $38.62 - 48.30*(1-\text{TauxLai})$
 C₂ASH₈ = $247.75 - 474.00*(1-\text{TauxLai})$
 NH = $36.23 + 3.28*(1-\text{TauxLai})$
 KH = $7.83 - 5.48*(1-\text{TauxLai})$
 MH = $69.88 - 61.83*(1-\text{TauxLai})$
 H₂O = $-120.08 + 383.93*(1-\text{TauxLai})$
 Autre= $21.35 + 19.06*(1-\text{TauxLai})$

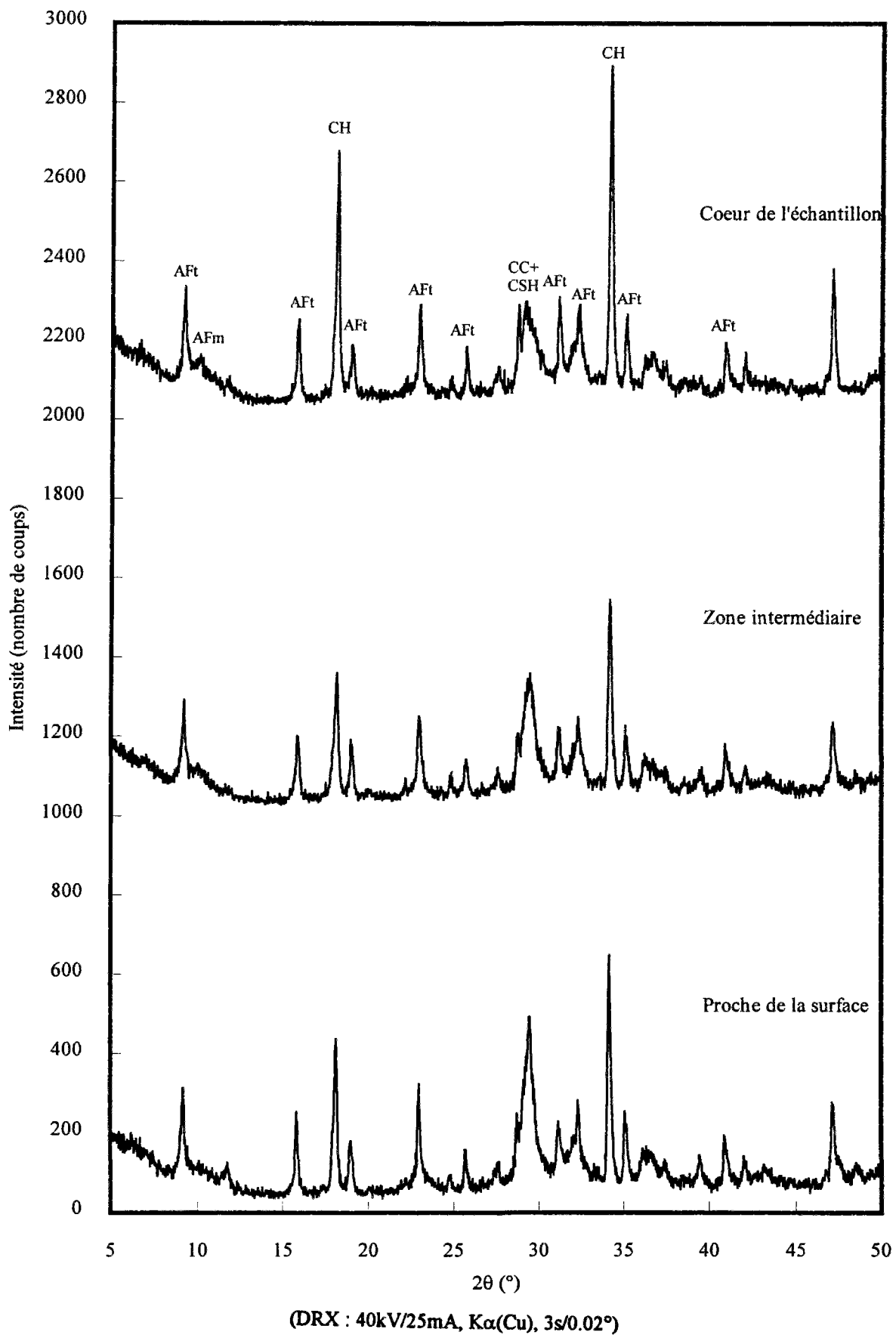
Annexe 3.06(a) : Diagrammes DRX de différentes zones dans l'échantillon U+C₃S ayant subi une lixiviation dans l'eau à pH 7



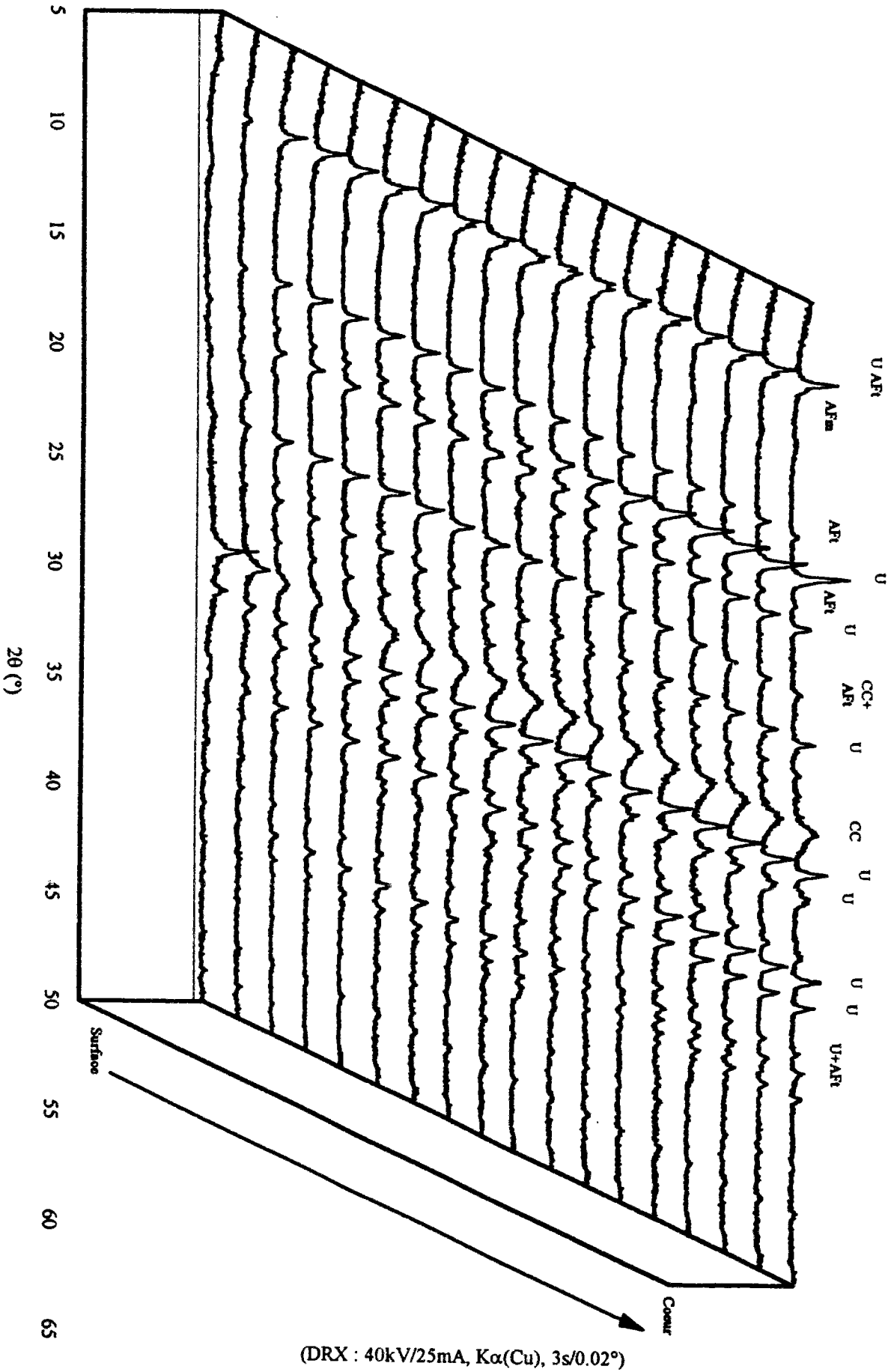
(DRX : 40kV/25mA, K α (Cu), 3s/0.02°)

ANNEXES

Annexe 3.06(b): Diagramme DRX de l'échantillon U+C3S ayant subi une lixiviation dans la solution saturée en chaux et renouvelée



Annexe 3.06(c) : Diagrammes DRX de différentes zones dans l'échantillon U-plâtrier ayant subi une lixiviation dans l'eau à pH 7



LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figures dans l'introduction :

Figure 0.01 : Processus de détérioration du béton par les attaques chimiques (Mehta, 1986), p.2

Figure 0.02 : Structure du stockage en surface des déchets radioactifs à vie courte, p.3

Figures dans la première partie :

Figure 1.01 : Diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃ - domaines de composition des liants hydrauliques, p.9

Figure 1.02 : Diagramme d'équilibre du système CaO-SiO₂-H₂O à température ambiante (Taylor et al., 1984), p.11

Figure 1.03 : Variation du rapport C/S dans le C-S-H en fonction de la concentration en Ca²⁺ dans la solution (Steinour, 1954), p.11

Figure 1.04 : Diagramme d'équilibre du système CaO-Al₂O₃-H₂O (Jones et Roberts, 1962), p.12

Figure 1.05 : Diagramme d'équilibre du système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O (Eitel, 1957), p.13

Figure 1.06 : Schéma d'un modèle de l'hydratation initiale de C₃S (Regourd et al., 1980), p.15

Figure 1.07 : Domaines d'hydratation des liants du système CaO - Al₂O₃ - SiO₂ (Dron, 1974), p.17

Figure 1.08 : Système CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O (Dron, 1974), p.18

Figure 1.09 : Domaines d'hydratation des liants du système CaO-Al₂O₃-SO₃-SiO₂ (Dron et Voinovitch, 1982), p.18

Figure 1.10 : Evolution de volume en fonction de l'avancement d'hydratation (Neville, 1963), p.20

Figure 1.11 : Composition de la pâte de ciment à différentes étapes de l'hydratation (powers, 1958), p.20

Figure 1.12 : Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse (Longuet et al., 1974), p.23

Figure 1.13 : Equilibre du système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O sans et avec Na₂O (Damidot et Glasser, 1993), p.26

Figure 1.14 : Décomposition du béton perméable par l'eau de mer (Mehta, 1980), p.31

Figure 1.15 : Structure de la couche principale [Ca₂Al(OH)₆]⁺ (AFm) dérivée de celle de Ca(OH)₂, comparaison entre la structure idéale et la structure réelle (Taylor, 1973), p.33

Figure 1.16 : Structure de l'ettringite (Taylor, 1973), p.35

Figure 1.17 : Expansion des mélanges ciment alumineux avec gypse (Cottin, 1979), p.38

Figure 1.18 : Expansion de l'ettringite et la corrélation avec la quantité d'eau adsorbée (Mehta et Hu, 1978), p.40

Figure 1.19 : Allongement (ASTM) en fonction du temps et du % C3A (moyenne d'intervalle) (Jaspèrs, 1977), p.48

Figure 1.20 : Evolution du gonflement en fonction des teneurs en C₃A et SO₃ (conservation dans l'eau de mer à un an) (Paillère et al., 1985), p.49

Figure 1.20 : Effet des concentrations sur l'expansion de la pâte (Wang et al., 1980), p.50

Figures dans la deuxième partie :

- Figure 2.01 : Evolution des volumes relatifs de solide, d'eau et de vide lors de l'hydratation et de l'immersion du ciment, p.59
- Figure 2.02 : Montage servant à la mesure en continu de l'expansion en milieu confiné, p.65
- Figure 2.03 : Dispositif de compression pour l'extraction des solutions interstitielles, p.66
- Figure 2.04 : Dispositif servant à la mesure des contraintes d'expansion, p.67
- Figure 2.05 : Expansion des mélanges Fondu-gypse en fonction du temps et du mode de conservation, p.69
- Figure 2.06 : Expansion des éprouvettes conservées dans ER en fonction de la teneur en gypse, p.72
- Figure 2.07 : Expansion des éprouvettes conservées dans un faible volume d'eau en fonction du temps, p.74
- Figure 2.08 : Expansion des éprouvettes conservées dans un faible volume d'eau en fonction de la teneur en gypse, p.74
- Figure 2.09 : Variations relatives de masse en fonction du temps (conservation dans ER), p.76
- Figure 2.10 : Variations relatives de masse en fonction de la teneur en gypse (conservation dans ER), p.76
- Figure 2.11 : Relation entre l'expansion et les variations relatives de masse (conservation dans ER), p.76
- Figure 2.12 : Evaluation semi-quantitative des composés en fonction de la teneur en gypse dans les mélanges, p.79
- Figure 2.13 : Comportement des ions dans la solution interstitielle et la solution de conservation, p.81
- Figure 2.14 : Evolution des contraintes au cours du temps des mélanges G27 et G40, p.82
- Figure 2.15 : Expansion des mélanges Fondu- Na_2SO_4 en fonction du temps et du mode de conservation, p.86
- Figure 2.16 : Expansion des éprouvettes conservées dans l'eau en fonction de la teneur en Na_2SO_4 , p.89
- Figure 2.17 : Variations relatives de masse en fonction du temps (conservation dans l'eau), p.89
- Figure 2.18 : Diagramme DRX des éprouvettes $\text{N}\bar{\text{S}}_{\text{eq}40}$ conservées en sacs plastiques et dans l'eau distillée pendant quatre mois, p.92
- Figure 2.19 : Evolution de l'intensité du pic $d = 10\text{\AA}$ (non identifiée) en fonction du temps dans les éprouvettes de la série $\text{N}\bar{\text{S}}_{\text{eq}32}$ conservées dans sac plastique (SP) et dans l'eau (ED), p.93
- Figure 2.20 : Evaluation semi-quantitative des composés en fonction de la teneur en Na_2SO_4 dans les mélanges, p.94
- Figure 2.21 : Transformation de l'ettringite dans les solutions de l'hydroxyde de sodium (Dosch, 1967), p.99
- Figure 2.22 : Observation expérimentale des mélanges fondu-gypse et fondu- Na_2SO_4 conservés dans l'eau, p.113
- Figure 2.23 : Observations au MEB de la morphologie de l'ettringite et de la phase U, p.114

Figures dans la troisième partie :

- Figure 3.01 : Exemple de structure d'un stockage des déchets, p.117
- Figure 3.02 : Chaleur d'hydratation du ciment contenant 73% C_3S et 4% C_3A à différente température (Regourd, 1982), p.121

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

- Figure 3.03 : Evolution de la température d'hydratation au cours du temps, p.122
- Figure 3.04 : Diagramme DRX de l'enrobé PLB25 conservé en sac étanche pendant 3mois, p.124
- Figure 3.05 : Observation au MEB de la phase U présente dans l'enrobé PLB25
(conservation en sac étanche pendant 3 mois), p.125
- Figure 3.06 : Diagrammes DRX du laitier hydraté par la solution Na₂SO₄ à 20% à différentes températures
(conservation dans les moules étanches pendant un jour), p.126
- Figure 3.07 : Observation expérimentale de dégradation des enrobés immergés dans l'eau, p.129
- Figure 3.08 : Diagrammes DRX d'enrobé PLB25 immergé pendant 98 jours après 28 jours en sac étanche, p.131
- Figure 3.09 : Expansion linéaire du mélange C₃A - C₃S - N \bar{S} - H₂O conservé dans la solution de soude à
3 mole/l (3M) et la solution de soude à 3 mole/l saturée en sulfate de sodium (3M(N \bar{S})), p.138
- Figure 3.10 : Diagrammes DRX des éprouvettes C₃A - C₃S - N \bar{S} - H₂O avant et après l'immersion, p.140
- Figure 3.11 : Modélisation préliminaire de la répartition massique des enrobés, p.144
- Figure 3.12 : Modélisation améliorée de la répartition massique des enrobés, p.149
- Figure 3.13 : Deux dispositifs expérimentaux pour suivre la cinétique de lixiviation, p.159
- Figure 3.14 : Quantité cumulée d'acide ajouté en fonction de la racine carrée du temps, p.160
- Figure 3.15 : Quantité cumulée des Ca²⁺ et Na⁺ lixiviés en fonction de la racine carrée du temps, p.161
- Figure 3.16 : Perte de masse hydrostatique en fonction de \sqrt{t} (dispositif acide) (sans correction), p.164
- Figure 3.17 : Perte de masse hydrostatique en fonction de \sqrt{t} (dispositif résine) (sans correction), p.164
- Figure 3.18 : Perte de masse à l'atmosphère en fonction de \sqrt{t} (dispositif acide) (avec la correction), p.164
- Figure 3.19 : Variation dimensionnelle des échantillon subissant une lixiviation dans l'eau pure ou
dans la solution saturée en chaux, p.165
- Figure 3.20 : L'expansion axiale en fonction de la quantité des Na⁺ lixiviés, p.166
- Figure 3.21 : Différents zones et fronts en équilibre avec leurs environnement ionique à un temps donné, p.169
- Figure 3.22 : Découpage de l'échantillon au milieu suivant la section perpendiculaire à l'axe du centre et
prélèvement des poudres dans chaque couronne en fonction de la distance à l'axe du centre p.178
- Figure 3.23 : Répartition minéralogique dans l'échantillon U+C₃S subissant une lixiviation dans l'eau pure
pendant un mois environ, p.181
- Figure 3.24 : Répartition minéralogique dans l'échantillon U+C₃S subissant une lixiviation dans la solution
saturée en chaux pendant un mois et demi environ, p.181
- Figure 3.25 : Répartition minéralogique dans l'échantillon U+laitier subissant une lixiviation dans l'eau pure
pendant 18 mois, p.181
- Figure 3.26 : Observation expérimentale des échantillons lixiviés dans différents milieux, p.182
- Figure 3.27 : Observation au MEB de la morphologie dans l'échantillon U+C₃S
(lixiviation dans la solution saturée en chaux), p.182
- Figure 3.28 : Observation au MEB de la morphologie dans l'échantillon U+laitier
(lixiviation dans l'eau à pH 7), p.182

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

- Figure 3.29 : Observation au MEB de la morphologie dans l'échantillon U+C₃S
(lixiviation dans l'eau à pH 7), p. 183
- Figure 3.30 : Représentation schématique du mécanisme expansif par répulsion électrique de l'ettringite colloïdale, p.194
- Figure 3.31 : Diagramme de solubilité du Na₂SO₄ dans le système H₂O-NaOH-Na₂SO₄
(Zemaitis et al., 1986), p.201

Tableaux dans la première partie :

- Tableau 1.01 : Action des eaux souterraines sulfatées, p.30
- Tableau 1.02 : Action de l'eau de mer, p.30

Tableaux dans la deuxième partie :

- Tableau 2.01 : Caractéristiques principales du ciment Fondu Lafarge, p.60
- Tableau 2.02 : Composition des mélanges ciment alumineux - gypse, p.63
- Tableau 2.03 : Expansion des mélanges ciment alumineux - gypse à un mois (µm/m), p.68
- Tableau 2.04 : Résumé de l'analyse minéralogique du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O, p.79
- Tableau 2.05 : Composition des mélanges ciment alumineux - Na₂SO₄, p.85
- Tableau 2.06 : Expansion des mélange ciment alumineux - Na₂SO₄ à 22 jours, p.85
- Tableau 2.07 : Résumé de l'analyse minéralogique du système expansif CaO-Al₂O₃-SO₃-Na₂O-H₂O, p.91
- Tableau 2.08 : Paramètres cristallographiques de la phase U à 16 H₂O, p.97
- Tableau 2.09 : Calcul du produit de solubilité de la phase U, p.101
- Tableau 2.10 : Différentes méthodes de synthèse de la phase U, p.103

Tableaux dans la troisième partie :

- Tableau 3.01 : Composition des liants hydrauliques pour la cimentation des déchets (% en poids), p.119
- Tableau 3.02 : Composition potentielle du liant hydraulique (% en poids), p.120
- Tableau 3.03 : Composition des enrobés déchet sulfaté - liant hydraulique, p.120
- Tableau 3.04 : Minéraux identifiés dans les enrobés conservés en sac étanche, p.123
- Tableau 3.05 : Concentrations en NaOH et en Na₂SO₄ dans la phase interstitielle (mole/litre), p.127
- Tableau 3.06 : Composées présents dans les enrobés conservés en immersion, p.130
- Tableau 3.07 : Calcul des rapports critiques pour les composés en équivalence, p.135
- Tableau 3.08 : Calcul approximatif du taux d'expansion dans le mélange C₃A+C₃S+Na₂SO₄, p.137
- Tableau 3.09 : Expansion volumique par la formation de la phase U secondaire, p.153
- Tableau 3.10 : Expansion directement liée à la quantité de la phase U transformé, p.197
- Tableau 3.11 : Expansion maximale par la transformation de la thénardite en mirabilite (à l'état ultime), p.203

RESUME

Le problème d'attaque des bétons par sulfates demeure d'actualité dans le domaine du stockage des déchets radioactifs, parce que certains déchets contiennent des sulfates. Le présent rapport contribue à l'étude des mécanismes de dégradation des enrobés de déchets radioactifs par sulfate.

Les systèmes expansifs $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sans et avec alcalins ont été étudiés. Dans le système sans alcalins, c'est la formation de l'ettringite secondaire par apport d'eau externe qui conduit à l'expansion importante par effet stérique. Dans le système avec alcalins, les comportements d'expansion sont complètement différents. Un nouveau minéral baptisé "phase U", de type AFm incorporant du sodium, a été mis en évidence. Il semble être le responsable de l'expansion observée. Les conditions de formation, le produit de solubilité, les méthodes de synthèse et les distances interréticulaires de la phase U ont été discutés.

Les différentes configurations des enrobés réels ont été ensuite étudiés, le comportement étant lié notamment à la phase U, très peu étudiée jusqu'à présent en milieu de ciment. Nous avons retenu comme mécanismes expansifs possibles soit la formation de la phase U secondaire, soit la transformation de la phase U en ettringite, soit la transformation de la thénardite en mirabilite.

La première hypothèse a été validée sur un système simplifié, la modélisation de toutes les configurations des enrobés par les bilans massique et volumique nous permet de déterminer théoriquement la répartition massique des hydrates et d'estimer l'expansion par formation de la phase U secondaire. La deuxième hypothèse a été aussi parfaitement vérifiée : l'observation de l'expansion et l'analyse minéralogique des échantillons contenant la phase U et subissant la lixiviation dans différentes solutions nous permettent de supposer que l'expansion est provoquée par la répulsion électrique interparticulaire d'ettringite colloïdale, issue de la transformation de la phase U initiale et formée en présence de chaux. La cinétique de transformation de la phase U en ettringite a été suivie expérimentalement et analysée avec la théorie de la diffusion. La troisième hypothèse n'a pas été validée.

En conclusion, la phase U peut provoquer une expansion par deux principaux mécanismes se manifestant individuellement ou simultanément : la formation de la phase U secondaire et la transformation de la phase U en ettringite colloïdale en présence de chaux. Le présent travail constitue une première étape importante et nécessaire pour prédire la durabilité d'une structure du stockage de déchets radioactifs sulfatés.

Mots clefs : expansion, sulfate, alcalins, ettringite, phase U, mécanismes, enrobé