# Modélisation des essais de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique

Ce chapitre présente dans un premier temps l'état de l'art sur les principaux modèles développés pour simuler la lixiviation des matériaux cimentaires par différents fluides agressifs. Il sera expliqué par la suite les raisons de l'utilisation du logiciel HYTEC pour réaliser ces simulations des expériences de lixiviation réalisées à 80°C et pression atmosphérique. Nous nous limiterons à la pression atmosphérique car l'effet notable de la pression sur le transport de matière et sur les équilibres chimiques observé expérimentalement n'est pas pris en compte par ce logiciel.

#### 4.1 Etat de l'art sur la modélisation de l'altération des ciments

Les modèles développés répondent à plusieurs besoins. Le premier est de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeux lors de la dégradation d'une pâte de ciment, d'un mortier ou d'un béton. Pour cela, les modèles servent à reproduire de la manière la plus fidèle possible les expériences de lixiviation. Le deuxième besoin est d'estimer les performances de matériaux cimentaires, tel qu'un coulis de béton dans le cas d'un stockage de déchets radioactifs, ou d'un annulaire cimenté dans le cas du présent travail. En effet, les expériences sur 100 ou 1000 ans sont impossibles à entreprendre. Pour pallier ces manques, les modèles de dégradation permettent de comprendre comment évolue le matériau dans le temps en prenant en compte les phénomènes de transports (diffusifs ou advectifs), et l'équilibre chimique des phases minérales présentes dans le matériau. La liste des modèles présentés dans ce chapitre n'est pas exhaustive, mais rend compte de l'évolution des modèles permettant de simuler le comportement du matériau soumis à la lixiviation.

Plusieurs modèles permettant de décrire la lixiviation de matrices cimentaires ont été développés. L'un des plus anciens est le modèle d'Adenot [ADE,92] qui permet de simuler la dégradation par l'eau (à température ambiante) d'une pâte de ciment Portland avec ou sans fumée de silice, en supposant que l'hydratation est complète. Ce modèle, DIFFUZON, repose sur le transport par diffusion des espèces en solution et sur l'hypothèse des équilibres chimiques locaux entre les phases solides et la solution. Ainsi, la diffusion est beaucoup plus lente que les réactions chimiques qui se produisent. Les principaux phénomènes pris en compte dans ce modèle sont :

- La diffusion des principales espèces chimiques du ciment hydraté,
- La dissolution ou la précipitation à l'équilibre des différentes phases minérales initialement présentes,
- La décalcification progressive des C-S-H jusqu'à la formation d'un gel superficiel très peu soluble dans le cas d'une lixiviation par l'eau pure d'une pâte de ciment.

Ce modèle a permis de prendre en compte différentes configurations de matériaux cimentaires lixiviés par divers fluides. Ainsi, Richet [RIC,04] a pu modéliser la dégradation de matériaux cimentaires par des eaux faiblement minéralisées. Le modèle a donc donné les quantités lixiviées (calcium, silicium, sulfate et hydroxyde) et leur évolution au cours du temps, la profondeur du front de dissolution de la portlandite et sa vitesse de propagation ainsi que la minéralogie dans chaque zone. Ces informations ont été validées par des données expérimentales.

Des modèles simplifiés, se limitant à l'étude de l'élément calcium (qui est l'élément majoritaire des matrices cimentaires) ont été développés. C'est le cas du modèle de Gérard [GER,97] ; ce modèle peut simuler des géométries en deux dimensions (trois dimensions avec une symétrie comme pour un cylindre) et permet une résolution par élément fini ou volume fini. Le modèle permet l'étude des couplages lixiviation-endommagement mécanique.

L'évolution minéralogique d'un béton soumis à l'action de l'eau de mer (qui contient du NaCl et contient également des carbonates et du magnésium, donc des espèces chimiques comparables à notre saumure) a été simulée par Guillon [GUI 04]. La composition du matériau sain hydraté est celle déterminée par le code CEMHYD3D [BEN 97]. Les interactions avec l'eau de mer ont été modélisées à l'aide d'un code de transport diffusif

multi-espèces, couplé à un code d'équilibres chimiques (PHREEQC). Cette simulation met en évidence la dissolution du monosulfoaluminate de calcium hydraté initial au profit de la précipitation de chloroaluminate de calcium hydraté et d'ettringite

Le modèle développé par Kamali [KAM,03a] LIXIMOD3, qui repose sur le modèle de Gérard, a permis d'étudier de façon plus simple la cinétique de lixiviation en 1D pour une large gamme de pâtes de ciment en prenant en compte la température. Ce modèle permet de prédire également l'évolution des propriétés physiques comme la porosité, le coefficient de diffusion, ainsi que le module élastique dans le matériau lixivié à l'eau pure ou au nitrate d'ammonium.

Cependant, l'effet de la chimie sur les paramètres de transport du matériau est complexe. L'étude des différentes interfaces géochimiques montre que les interactions eau – solide conduisent souvent à des précipitations importantes de phases nouvelles ou néo-formées. Cela induit des modifications sur les propriétés porales (porosité, géométrie des pores et distribution des tailles de pores), et donc sur les propriétés de transfert du milieu (perméabilité, coefficients de diffusion etc.). Lagneau [LAG,00] a fourni un moyen d'étudier des systèmes géochimiques potentiellement colmatants à l'aide du développement du modèle HYTEC couplant la chimie au transport. En effet, les études sur les interfaces pouvant être rencontrées dans le champ proche des stockages de déchets radioactifs laissaient supposer que des réductions importantes de porosité pouvaient s'y produire. Ainsi, le transport d'une espèce réactive dans un milieu poreux est pris en compte par un calcul de la porosité à partir des minéraux formés et une rétroaction de celle-ci sur le coefficient de diffusion (via une loi d'Archie modifiée) et par conséquence sur le transport lui-même.

Le modèle HYTEC utilisé par Barbarulo [BAR,02] a permis de reproduire le profil de dégradation à l'eau pure et à 25°C d'une pâte de ciment avec un rapport E/C de 0,40. Le profil correspondait à la dissolution de la portlandite, accompagnée de la précipitation d'ettringite, puis la décalcification des C-S-H. Le comportement est similaire à 85°C, sauf qu'il n'y a pas de précipitation d'ettringite.

#### **4.2 Le logiciel HYTEC**

Le code de calcul HYTEC permet de simuler l'évolution géochimique de notre système saumure-ciment en fonction du temps, mais aussi des changements des propriétés physiques du matériau. Ce logiciel prend en compte les hétérogénéités géochimiques ainsi que la variation des certains paramètres comme la porosité, le coefficient de diffusion etc. lors des changements minéralogiques (précipitation et/ou dissolution) [VdL,01] [VdL,02] [VdL,03].

La modélisation du transport au sein du milieu poreux repose sur le module de transport, R2D2, qui effectue le transfert en 1D ou 2D en volumes finis ; ce module a été développé par Lagneau [LAG,00]. La spéciation géochimique est prise en compte par le module CHESS, qui peut être alors couplé à ce module de transport. Ce couplage permet de rendre compte des changements physiques d'un matériau, liés aux différentes réactions chimiques pouvant se dérouler lors des interactions fluides-roches.

CHESS est un modèle de spéciation qui est couplé à HYTEC. Il permet d'évaluer l'état d'équilibre chimique entre les différentes phases d'un système (les espèces aqueuses, l'eau, les minéraux, les espèces gazeuses, les colloïdes). Ces calculs s'opèrent à partir d'une base de données thermodynamiques, qui contient les constantes d'équilibre d'espèces minérales, aqueuses, gazeuses etc. Une équation de bilan de masse est écrite pour chaque espèce de base et chaque espèce dérivée est exprimée en fonction d'une constante de formation et des composantes de base. Le résultat est un ensemble d'équations non-linéaires. Le système d'équations représentant l'état d'équilibre thermodynamique est résolu à l'aide du schéma de Newton-Raphson, qui est une méthode d'itération.

Lorsque le transport d'un fluide en milieu poreux engendre des réactions au sein de celuici, la porosité n'est pas constante : c'est la rétroaction de la chimie sur le transport. Le matériau peut en effet se dissoudre à certains endroits, ou être le siège de précipitations secondaires. La résolution du transport tient compte des changements minéralogiques du matériau, liés à ces phénomènes de dissolution et/ou de précipitation de minéraux. Le problème du couplage entre le transport et la spéciation chimique est résolu à l'aide d'un système d'itération séquentielle. Le transport et la chimie sont résolus séquentiellement et itérativement au cours d'un même pas de temps jusqu'à atteindre la convergence. HYTEC peut faire varier la porosité dans le temps : aussitôt que des phases minérales commencent à précipiter ou à se dissoudre, le volume poreux est recalculé sur la base du changement de volume des minéraux à chaque pas de temps.

La porosité varie dans le sens inverse des concentrations des minéraux. Ainsi, les phénomènes de dissolution font intervenir des volumes minéraux plus faibles, donc la porosité augmente. A l'inverse, les phénomènes de précipitation ont pour effet d'augmenter le volume minéral global, donc la porosité baisse. Le couplage entre la variation de la porosité et la rétroaction sur le système chimique est traité séparément dans HYTEC, ce qui se traduit par une conservation de la masse du système chimique. Dans HYTEC, le transport est couplé à la chimie par cette équation [WIN,07a - WIN,07b] :

$$\frac{\partial \boldsymbol{\omega} \boldsymbol{c}_{i}}{\partial t} = \nabla \cdot (\boldsymbol{D} \boldsymbol{\sigma} \nabla \boldsymbol{c}_{i} - \boldsymbol{c}_{i} \boldsymbol{U}) - \frac{\partial \boldsymbol{\omega} \overline{\boldsymbol{c}}_{i}}{\partial t}$$

*Dd=De+mU* est le coefficient dispersif/diffusif,

Le terme De est le coefficient de diffusion effectif,

m est la dispersivité,

U est la vitesse de Darcy,

ω est la porosité,

 $c_i$  and  $\overline{c_i}$  sont respectivement les concentrations mobile et immobile d'un élément par unité de volume de la solution,

t est le temps.

Le coefficient de diffusion effectif est calculé par HYTEC en fonction de la variation de la porosité via une loi d'Archie modifiée :

$$D_{e}(\omega) = D_{e}(\omega_{0})(\frac{\omega - \omega_{c}}{\omega_{0} - \omega_{c}})^{\alpha}$$

Où  $D_e$  est le coefficient de diffusion effectif,  $\omega$  est la porosité,  $\omega_0$  est la porosité initiale,  $\omega_c$  est la porosité critique et  $\alpha$  est le coefficient d'Archie.

#### 4.3 Résultats des modélisations de la lixiviation

Les simulations ont visé à reproduire en 1D les essais de lixiviation à 80°C sous pression atmosphérique de pâtes de ciment en fonction de leur mode de maturation initial. Les simulations ont été effectuées avec une base de données contenant les log K des principaux minéraux constitutifs d'une pâte de ciment, optimisée pour 80°C. Ensuite, des simulations en deux dimensions ont été effectuées afin d'estimer les différences induites lors d'un essai de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique dans un flacon de 4 litres (récipient utilisé pour les essais de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique) et la cellule spécifique (dans laquelle les essais de lixiviation n'ont été effectués qu'en pression). En effet il manque ces expériences pour comparer dans des conditions similaires toutes les expériences de lixiviation réalisées aux différentes pressions. Ainsi, la simulation peut nous permettre d'estimer l'impact d'une lixiviation plus agressive à travers un débit et un taux de renouvellement de la solution plus conséquents comme ceci est le cas dans la cellule de lixiviation en pression et température.

#### 4.3.1 La base de données à 80°C

Une base de données thermodynamiques a été optimisée pour une température de 80°C en utilisant les données de la littérature [DAM,95b]. Certains aspects ont été simplifiés. D'une part, la décalcification des C-S-H est prise en compte par transformation d'un C-S-H de haut rapport C/S vers des C-S-H de plus faible rapport C/S. D'autre part, les hydrogrossulaires ainsi que la katoïte détectés lors des analyses sur les pâtes de ciment sont regroupés dans une phase unique représentative de ces hydrogrenats et appelée « HG Si low ». Cette phase représente un hydrogrenat ayant une faible quantité de silicium dans sa structure :  $C_3AS_{0.4}H_{5.2}$ .

#### **4.3.2** Simulations en une dimension

#### 4.3.2.1 Géométrie du domaine unidimensionnel

L'approche retenue pour la modélisation de la lixiviation est une approche avec un maillage en une dimension qui correspond aux zones des cubes éloignées des angles. L'objectif de cette partie est de simuler la lixiviation des échantillons de pâtes de ciment en

fonction de leur mode de maturation initial. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, il est essentiel de recourir à la même géométrie pour les deux types d'échantillons. A ce titre la figure 4.1 montre respectivement la géométrie unidimensionnelle associée à son maillage. Le tableau 4.1 indique les différentes zones imposées avec leurs caractéristiques physiques (porosité et coefficient de diffusion) et la composition de chaque sous-domaine (ciment, saumure ou calcite).

Le milieu extérieur, correspondant à la saumure étudiée dans le cadre de ces travaux, est représenté par un segment (allant des coordonnées 0,0 à 0,1) où les concentrations des espèces ioniques sont imposées comme étant constantes à l'entrée du domaine. Cette approche permet donc de simuler le renouvellement continu de la solution agressive ce qui correspond aux conditions expérimentales des tests de lixiviation.

Pour estimer le coefficient de diffusion ionique adéquat pour le matériau sain à 80°C, les résultats de lixiviation obtenus par Kamali [KAM,03a] sur une pâte de ciment Portland à 85°C durant 50 jours ont été utilisés. Le fluide utilisé était de l'eau pure et la porosité imposée dans le matériau était de 28 %. Les résultats obtenus par l'auteur sont détaillés dans le tableau 4.2. Nous n'avons pu reproduire par simulation les résultats expérimentaux de Kamali qu'en utilisant un coefficient de diffusion de pore égal à  $1,1\cdot10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s (figures 4.2 et 4.3). Ainsi, pour nos simulations, le coefficient de diffusion pour le matériau sain est donc fixé à  $1,1\cdot10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s.



Figure 4.1 – Géométrie du domaine global en une dimension avec les différentes zones associées montrant un maillage fin à l'interface solide/fluide pour les zones entrée2, croûte et ciment1

	Zones	Entrée	Entrée2	Croûte	Ciment1	Ciment
Avec échange	Composition Porosité	Saumure 0,99	Saumure 0,99	Calcite 0,24	Dégradée 0,3	Ciment 0,28
	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> /s)	1,45.10 <sup>-8</sup>	1,45.10 <sup>-8</sup>	1,5.10 <sup>-11</sup>	2,105.10 <sup>-10</sup>	1,1.10 <sup>-10</sup>
Sans échange	Composition Porosité	Saumure 0,99	Saumure 0,99	Saumure 0,24	Ciment 0,28	Ciment 0,28
	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> /s)	1,45.10 <sup>-8</sup>	1,45.10 <sup>-8</sup>	7,1.10 <sup>-10</sup>	1,1.10 <sup>-10</sup>	1,1.10 <sup>-10</sup>

Tableau 4.1 – Dénomination des zones avec leurs caractéristiques physiques

Les échantillons « avec échange » possèdent une couche de calcite de 10 micromètres d'épaisseur, ainsi qu'une zone épaisse de 100 micromètres constituée d'une pâte de ciment partiellement dégradée (nommée zone « Ciment1 ») dont la composition correspond à celle trouvée expérimentalement.

Pour les échantillons « sans échange », étant donné qu'expérimentalement nous n'avons pas identifié ni couche de calcite, ni couche chimiquement dégradée, nous avons respectivement attribué aux zones « Croûte » et « Ciment1 » la composition de la saumure et de la pâte de ciment saine.

	Temps de dégradation		
	17 jours	50 jours	
Epaisseur dégradée en mm	1	1.9	





Figure 4.2 – Simulation de la lixiviation à l'eau pure d'une pâte de ciment durant 17 jours représentant la concentration de la portlandite en fonction de la distance à partir de la surface du solide



Figure 4.3 – Simulation de la lixiviation à l'eau pure d'une pâte de ciment durant 50 jours représentant la concentration de la portlandite en fonction de la distance à partir de la surface du solide

#### 4.3.2.2 Caractéristiques physiques et minéralogie des différentes zones pour les échantillons avec ou sans échange

La phase anhydre restante après maturation et lixiviation a été prise en compte dans les fichiers d'entrée HYTEC sous formes de composés inertes sachant qu'il reste des grains de clinker non hydratés après maturation. Les concentrations des autres phases dans la solution de pore des échantillons (hydrates et carbonates) ont été calculées à l'aide des analyses expérimentales après maturation de chaque type d'échantillons (cf. tableau 4.3). Les concentrations sont représentées en mol/kg de fluide remplissant la porosité ce qui peut conduire à des résultats *a priori* surprenants lors des simulations : par exemple, on peut avoir une augmentation de la concentration d'une phase qui se dissout si en même temps une autre phase précipite et réduit notablement la porosité. La porosité du matériau est considérée comme étant un paramètre variable et la valeur initiale est de 28 %.

	Zones	Entrée	Entrée2	Croûte	Ciment1	Ciment
	Composition	Saumure	Saumure	Saumure	Ciment	Ciment
	Porosité	0,99	0,99	0,24	0,28	0,28
	Coeff. de diffusion (m <sup>2</sup> /s)	1,45.10 <sup>-8</sup>	1,45.10 <sup>-8</sup>	7,1.10 <sup>-10</sup>	1,1.10 <sup>-10</sup>	1,1.10 <sup>-10</sup>
	Espèces	Concentration (mmolal)			Concentration (molal)	
	Ca <sup>2+</sup>	3,3				
	Cl	377,4				
Sans	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,7			_	
échange	$\mathrm{K}^+$	33,6				
	$Mg^{2+}$	1,8				
	$Na^+$	342,9				
	$SO_4^{2-}$		1,8			
	Portlandite				21,63	
	C-S-H (II)				17,12	
	AFm	—			0,51	
	HG Si Low				3,03	
	Calcite				1.3	9
	Composition	Saumure	Saumure	Calcite	Dégradée	Ciment
	Composition Porosité	<b>Saumure</b> 0,99	<b>Saumure</b> 0,99	<b>Calcite</b> 0,24	<b>Dégradée</b> 0,3	<b>Ciment</b> 0,28
	<b>Composition</b> Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s)	<b>Saumure</b> 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup>	<b>Saumure</b> 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup>	<b>Calcite</b> 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup>	<b>Dégradée</b> 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup>	<b>Ciment</b> 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup>
	Composition Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s)	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup>	<b>Calcite</b> 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup>	<b>Dégradée</b> 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup>	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup>
	Composition Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s) Espèces	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> ntration olal)	<b>Calcite</b> 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	<b>Dégradée</b> 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	<b>Ciment</b> 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
	Composition Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s) Espèces Ca <sup>2+</sup>	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> ntration olal) ,3	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	<b>Ciment</b> 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
Avec	Composition Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s) Espèces Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> ntration olal) ,3 7,4	<b>Calcite</b> 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	<b>Ciment</b> 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s) Espèces Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> ntration olal) ,3 7,4	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s) Espèces Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5 33	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> htration iolal) ,3 7,4 ,7 8,6	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s) Espèces Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5 33 1	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> ntration iolal) ,3 7,4 ,7 3,6 ,8	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion (m <sup>2</sup> /s) Espèces Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup>	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5 32 1 34	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> ntration (olal) ,3 7,4 ,7 8,6 ,8 2,9	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion $(m^2/s)$ Espèces Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5 33 1 34 1 34	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> ntration (olal) ,3 7,4 ,7 8,6 ,8 2,9 ,8	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion $(m^2/s)$ Espèces Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Portlandite	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5 33 1 34 1	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> htration olal) ,3 7,4 ,7 3,6 ,8 2,9 ,8	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal)
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion $(m^2/s)$ Espèces Ca <sup>2+</sup> CI <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Portlandite C-S-H (II)	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5 33 1 34 1	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> htration iolal) ,3 7,4 ,7 3,6 ,8 2,9 ,8	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m 11,1 15,97 0,40	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal) 21,63 17,12
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion $(m^2/s)$ Espèces Ca <sup>2+</sup> CI <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Portlandite C-S-H (II) AFm	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5 32 1 34 1 34	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> htration (olal) ,3 7,4 ,7 8,6 ,8 2,9 ,8	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m 11,1 15,97 0,48 2,84	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal) 21,63 17,12 0,51 2.02
Avec échange	Composition Porosité Coeff.de diffusion $(m^2/s)$ Espèces Ca <sup>2+</sup> CI <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Portlandite C-S-H (II) AFm HG Si Low	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> Concer (mm 3 37 5 33 1 34 1 34	Saumure 0,99 1,45.10 <sup>-8</sup> htration olal) ,3 7,4 ,7 3,6 ,8 2,9 ,8	Calcite 0,24 1,5.10 <sup>-11</sup> Con	Dégradée 0,3 2,105.10 <sup>-10</sup> centration (m 11,1 15,97 0,48 2,84 1.0	Ciment 0,28 1,1.10 <sup>-10</sup> olal) 21,63 17,12 0,51 3,03 1,20

Tableau 4.3 – Caractéristiques physiques et minéralogiques des différents sousdomaines. Les concentrations sont représentées en mol/kg de fluide remplissant la porosité Pour l'échantillon « avec échange », les propriétés de la couche de calcite ont été estimées puisqu'il n'était expérimentalement pas possible de les obtenir à cause de sa trop grande finesse. Cette couche est constituée essentiellement de calcite, nous avons donc attribué une teneur de 100 % de calcite avec une porosité de 24 %, ce qui correspond à une concentration de 112 mol/kg dans la porosité.

## **4.3.3** Modélisations de la lixiviation d'une pâte de ciment (E/C = 0,44) en fonction de son mode de maturation initial à 80°C et pression atmosphérique

4.3.3.1 Résultats des simulations de lixiviation pour les échantillons « sans échange »

#### > Profils de concentrations pour les phases majoritaires : CH et C-S-H

La figure 4.4 montre les résultats de la simulation d'un test de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique pendant un mois pour les échantillons « sans échange » à 0, 10 et 30 jours. Les graphes indiquent les concentrations des phases minérales (multipliées par la porosité) en fonction de la profondeur du matériau pour les phases suivantes : portlandite, C-S-H et calcite.

- A 0 jour :

Cette figure montre les concentrations initiales imposées pour chaque phase, mais également permet de voir où commence le domaine de la pâte de ciment, à 2 mm sur l'axe x.

- A 10 jours :

Deux zones se détachent : une zone saine et une zone dégradée où la portlandite est absente et les C-S-H (II) (de haut rapport C/S) se décalcifient et se transforment en C-S-H (I) de plus bas rapport C/S. A ce stade, l'épaisseur lixiviée est d'environ 0,8 mm et correspond au front de dissolution de la portlandite. De la calcite commence à précipiter dans le domaine « croûte », défini par la saumure (voir tableau 4.1) qui se trouve en contact avec le domaine de la pâte de ciment. Il est également possible de voir que la calcite se développe dans le domaine plus large de la saumure. Ainsi, la calcite précipite à deux endroits différents lors de la simulation : à la surface de la pâte de ciment, mais également dans la saumure.

- A 30 jours :

Le front de dissolution totale de la portlandite s'accroît pour atteindre une épaisseur d'environ 1,4 mm. Expérimentalement, l'épaisseur lixiviée était de 3,5 mm après un mois de lixiviation à 80°C mais nous devons rappeler ici qu'il existe certainement une zone périphérique de 150 micromètres physiquement perturbée lors de la découpe des échantillons. Cette dernière a pu jouer un rôle accélérateur vis-à-vis de la diffusion. Pour valider l'influence de cette zone poreuse sur les bords des monolithes de ciment sur la profondeur altérée, il aurait été intéressant d'introduire un domaine supplémentaire dans le modèle 1D : ce domaine « ciment » aurait eu une épaisseur de 150 micromètres et une porosité plus élevée que la matrice saine.

La pâte de ciment est toujours divisée en deux zones : une zone saine et une zone dégradée. La zone dégradée est caractérisée par l'absence de portlandite et la présence de C-S-H de types (I) qui correspondent à des rapports C/S plus faibles que les C-S-H (II). Ces derniers se sont donc décalcifiés.



Figure 4.4 – Profils de concentration à différentes échéances pour les différents hydrates présents dans la pâte de ciment « sans échange » après simulation d'un mois de lixiviation à 80°C

#### Profils de concentrations pour les phases minoritaires : AFm et hydrogrenat

La figure 4.5 montre à 0 et 30 jours l'évolution des concentrations de ces phases (multipliées par la porosité).



Figure 4.5 – Profils de concentration à différentes échéances pour les phases AFm et hydrogrenat présentes dans la pâte de ciment « sans échange » après simulation d'un mois de lixiviation à 80°C

Les hydrogrenats se déstabilisent au profit de l'AFm. En effet, les analyses minéralogiques effectuées après lixiviation des pâtes de ciment « sans échange » à 80°C et pression atmosphérique ont montré que l'hydrogrossulaire était partiellement dissous dans les zones dégradées. Dans la simulation, la déstabilisation de cette phase amène à la libération d'ions aluminium et calcium favorisant la présence de l'AFm dans la zone dégradée.

#### 4.3.3.2 Résultats des simulations de lixiviation pour les échantillons « avec échange »

#### > Profils de concentrations pour les phases majoritaires : C-S-H et CH

La figure 4.6 montre les résultats des simulations de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique pour les échantillons « avec échange » après 0, 10 et 30 jours. Les graphes indiquent les concentrations des phases minérales (multipliées par la porosité) en fonction de la profondeur du matériau pour les phases suivantes : portlandite, C-S-H(II), C-S-H(I) et calcite.

- A 0 jour :

L'état initial montre les concentrations initiales imposées pour chaque phase dans les différentes zones. Ainsi, ce type d'échantillons présente une zone « Dégradée » où la portlandite a été partiellement dissoute. Une couche de calcite (zone « Croûte »), épaisse de 10 micromètres se situe à la surface de la pâte de ciment, juxtaposée à la zone « Dégradée ».

#### - A 10 jours :

Une zone dégradée apparaît, où la portlandite est absente et les C-S-H (II) se décalcifient pour donner des C-S-H de type (I). Le front de dissolution de la portlandite se situe à environ 0,35 mm. La concentration de la calcite au niveau de la « croûte », reste constante, mais cette couche s'épaissit.

#### - A 30 jours :

Le front de dissolution totale de la portlandite s'accroît pour atteindre une épaisseur d'environ 0,4 mm. Expérimentalement, l'épaisseur lixiviée était de 0,25 mm après un mois de

lixiviation à 80°C. Cette différence est certainement à mettre en relation avec l'hypothèse de porosité faite sur la couche initiale de calcite qui serait trop grande. En effet, la simulation met bien en évidence l'épaississement progressif de la couche de calcite durant la lixiviation qui conduit à un ralentissement marqué de la lixiviation après 11 jours : l'épaisseur dégradée n'évolue plus à partir de 15 jours. De plus, contrairement aux simulations précédentes des échantillons « sans échange », la calcite ne se développe plus dans le domaine de la saumure mais uniquement dans le solide. Cela a également été observé expérimentalement.

La pâte de ciment est toujours divisée en deux zones : une zone saine et une zone dégradée. La zone dégradée est caractérisée par l'absence de portlandite. La couche de calcite constitue une forte barrière diffusive. Si la diffusion, dans la pâte de ciment, des ions présents dans la saumure est réduite, il en est de même pour les ions relargués par la pâte de ciment qui doivent diffuser vers la saumure lors du processus de lixiviation. Ainsi, les ions calcium et hydroxydes, issus de la dissolution de la portlandite s'accumulent derrière la couche de calcite. Les C-S-H de plus hauts rapports C/S sont donc à nouveau stabilisés au détriment des C-S-H (I).



Figure 4.6 – Profils de concentration pour les différents hydrates présents dans la pâte de ciment « avec échange » après simulation d'un mois de lixiviation à 80°C

#### Profils de concentrations pour les phases minoritaires : AFm et hydrogrenats

La figure 4.7 montre à 0 et 30 jours l'évolution des concentrations (multipliées par la porosité) des phases AFm et « HG Si low ».



Figure 4.7 – Profils de concentration à différentes échéances pour les phases AFm et « HG Si low » présentes dans la pâte de ciment « avec échange » après simulation d'un mois de lixiviation à 80°C

La déstabilisation de l'hydrogrenat conduit à la libération d'ions aluminium et calcium favorisant la présence de l'AFm dans la zone dégradée. La quantité d'AFm produite lors de la simulation est la même que lors de la simulation de la lixiviation des échantillons de type « sans échange ». La différence réside dans l'épaisseur dans laquelle cette phase croît, qui est plus mince dans le cas présent.

### 4.3.3.3 Conclusions sur les simulations de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique pour les deux types d'échantillons

Pour les échantillons « sans échange », la simulation reproduit les phénomènes majeurs comme l'apparition d'une zone dégradée, dépourvue de portlandite. La décalcification des C-S-H est bien représentée. La simulation met également en évidence un développement d'une couche de calcite à la surface du matériau, ce qui n'est pas observé expérimentalement. A la fin des expériences, des sels (dont la calcite) ont précipité dans les flacons. Cette précipitation de calcite dans le domaine « saumure » est néanmoins bien représentée dans les simulations. L'épaisseur dégradée obtenue par simulation est de 1,4 mm ce qui est en accord avec les résultats de Kamali puisque le coefficient de diffusion utilisé provient des expériences réalisées par cette dernière. Expérimentalement, l'épaisseur lixiviée était de 3,5 mm. Comme nous l'avons déjà suggéré, cette lixiviation plus prononcée est peut être due à l'existence d'une couche mécaniquement altérée de 150 micromètres créée lors de la découpe des échantillons.

Pour ce qui est des simulations de lixiviation pour les échantillons « avec échange », les phénomènes observés expérimentalement sont bien reproduits. La couche protectrice de calcite, initialement formée après maturation, s'épaissit lors des simulations ce qui crée un ralentissement de la diffusion.

Certains aspects pourraient encore être affinés en utilisant de façon plus précise les résultats expérimentaux et notamment les résultats de RMN <sup>27</sup>Al concernant la répartition de l'Al. Par exemple, on pourrait considérer des C-S-H contenant de l'Al qui réduiraient la quantité des autres phases comme les AFm.