

Formulation de mortiers de piégeage au ciment Portland

Ce chapitre est organisé de façon à présenter tout d'abord la démarche générale de formulation, puis les matériaux permettant la réalisation de mortiers, et les méthodes de mise en œuvre et de caractérisation utilisées. Les résultats sont présentés en deux temps : le premier avec une étude paramétrique préliminaire, et le second avec la formulation proprement dite.

L'ensemble de l'étude de formulation s'appuie sur une déstabilisation *limitée* du squelette granulaire d'un mortier de référence, par rapport à l'optimum de compacité. Après avoir formulé les mortiers pour atteindre une ouvrabilité et des performances mécaniques minimales à 7 jours, les propriétés de base (temps de prise, ressuage, retrait et homogénéité de la microstructure) sont présentées en fin de chapitre.

La caractérisation du réseau poreux et des propriétés de transport de gaz feront l'objet d'une étude détaillée, mais seulement pour les formulations les plus prometteuses : cette étude sera présentée au chapitre 4. Enfin l'efficacité du piégeage sera étudiée au Chapitre 5.

1. Démarche générale de formulation

Il s'agit de formuler un mortier (pâte de ciment + squelette granulaire) qui intègre un piégeur (ou *getter*) à hydrogène de type MnO_2/Ag_2O , sous forme de poudre et/ou de granules, tout en permettant le transfert de gaz (pour le piégeage). Les granules de piégeur sous la forme de particules très poreuses et relativement solides permettront d'augmenter la porosité, et faciliteront donc la diffusion du gaz dans le matériau.

Le piégeur sera efficace pour piéger le gaz tritié que si (1) : une porosité connectée (percolante) au gaz existe et (2) un volume suffisant. Il est donc impératif de disposer d'une porosité exempte d'eau suffisante, c'est-à-dire de présenter une porosité du mortier désaturée de son eau, au moins partiellement. La démarche générale suivie pour atteindre cet objectif est décrite comme suit.

L'étude de nos mortiers formulés s'est faite en les **comparant avec des références : mortiers et pâte** (Figure III-1).

La pâte de référence est celle du brevet CEA [Lambertin et al. 2010]. Elle a été fabriquée pour déterminer son ouvrabilité, ses performances mécaniques, sa porosité accessible au gaz et ses propriétés de transport de gaz (ces deux dernières propriétés ne seront exploitées qu'au chapitre 4). Les caractéristiques de la pâte du brevet CEA [Lambertin et al. 2010] serviront à la comparaison avec les mortiers formulés : il s'agira de valeurs à atteindre, pour celles qui conviennent pour l'application visée.

Le mortier pris comme référence pour le travail de formulation est celui décrit par la norme européenne EN 196-1, qui permet d'évaluer la résistance des ciments. Il a été retenu parce que ses propriétés sont connues dans la littérature, en particulier pour les performances poro-mécaniques et de transport de fluide [Benachour et al. 2008] [Chen et al. 2009a] [Chen et al.

2009b] [Chen et al. 2010] [Chen et al. 2013]. Ce mortier doit être additionné de piégeur en poudre ou en granules, qui vont générer une augmentation de la demande en eau, et agir comme un *filler* (pour la poudre).

La demande en eau plus importante et l'effet filler sont compensés de deux manières : d'une part, en modifiant la quantité d'eau utilisée (et donc la porosité remplie d'eau) sans perdre en étalement, par l'utilisation d'adjuvant, et d'autre part, en modifiant le squelette granulaire. Dans tout mortier ou béton bien formulé, le concepteur a recherché la compacité optimale, pour maximiser la résistance mécanique, et minimiser la perméabilité des fluides [Torrenti et al. 2014]. Le but ici est de justement déstabiliser et diminuer cette compacité, pour augmenter le volume du réseau poreux accessible au gaz. Les vides seront comblés par l'ajout du piégeur en poudre (effet *filler*), ce qui devrait permettre également de conserver de bonnes performances mécaniques [Benachour et al. 2008].

En combinaison avec les modifications du squelette granulaire, nous avons choisi d'étudier deux ciments Portland : l'un est un Portland pur CEM I, et l'autre est un Portland composé CEM V, qui présente des réactions pouzzolaniques consommatrices d'eau et de Portlandite, en supplément des réactions chimiques usuelles du clinker.

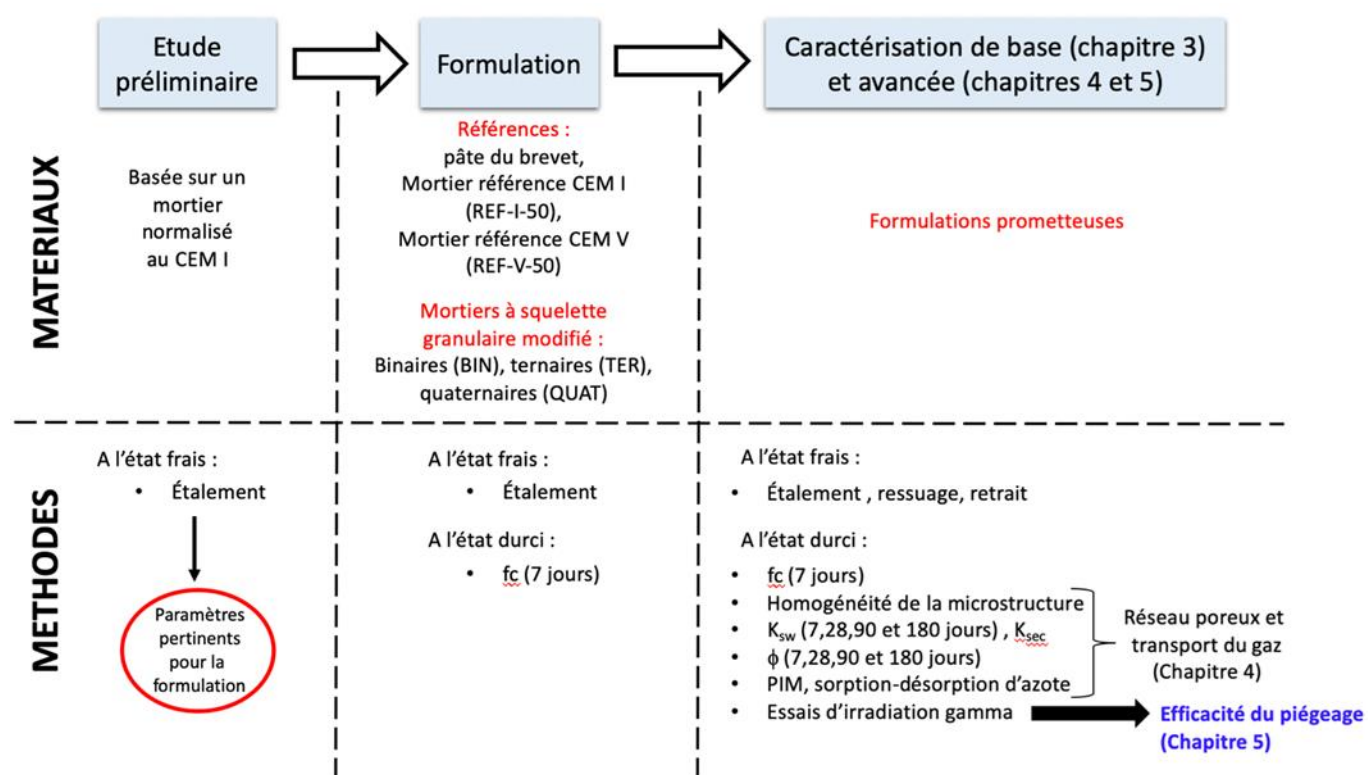


Figure III-1 : Démarche générale de formulation et de caractérisation des mortiers de piégeage

Plus concrètement, les spécifications industrielles pour la formulation correspondent à un cahier des charges résumé à la Figure III-2 :

- Selon les calculs réalisés par le CEA, le mortier doit contenir 10% de piégeur par rapport à sa masse totale. Une telle proportion correspond à un large excès de piégeur par rapport à la quantité de tritium qui serait à piéger dans un colis de déchets cimentés [Galliez 2012].
- Le mortier doit avoir un diamètre d'étalement ≥ 20 cm mesuré au cône ASTM (ou ≥ 25 cm mesuré au mini-cône d'Abrams).
- La résistance à la compression f_c doit être d'au moins 20 MPa après une cure endogène pendant 7 jours.
- Le mortier doit avoir des performances de piégeage d' H_2/T_2 équivalentes à celles des matériaux du brevet CEA [Lambertin et al. 2010]. Il doit ainsi être capable de laisser transiter le gaz au travers de son réseau poreux, pour permettre le piégeage, et ne pas disposer d'un réseau poreux uniquement rempli d'eau.

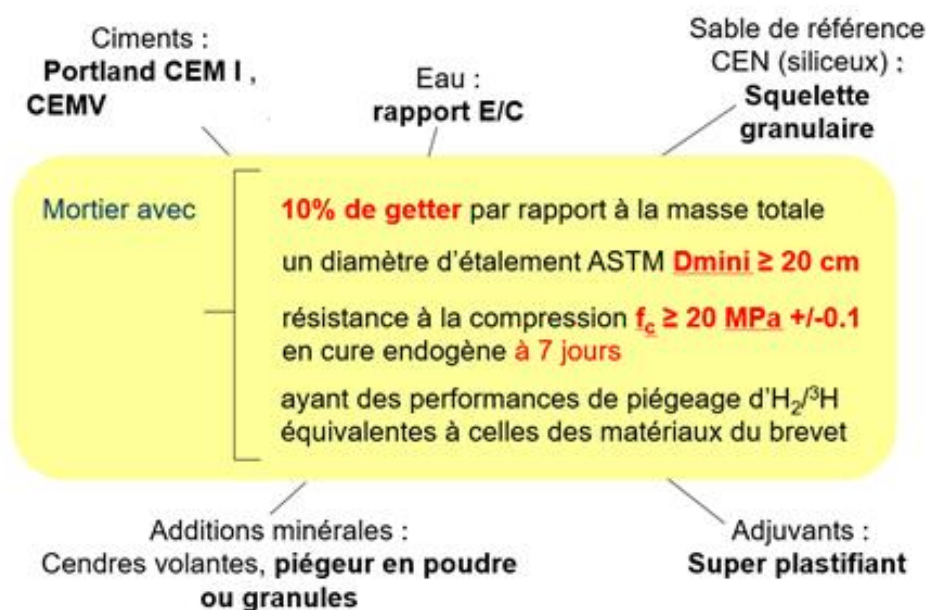


Figure III-2 : Cahier des charges et paramètres de formulation pour les mortiers de piégeage

La Figure III-2 répertorie les paramètres de formulation que l'on peut piloter pour remplir ces conditions : la nature du ciment et sa proportion, le rapport E/C, l'utilisation d'adjuvants (super-plastifiant), et l'ajout du piégeur (ou de son analogue MnO_2) sous forme de poudre ou de granules, dont l'effet *filler* peut être compensé par la déstabilisation de la composition du squelette granulaire.

Dans ce qui suit, on étudiera l'influence de la nature et de la proportion du ciment Portland (pur ou composé), de l'utilisation d'un piégeur en poudre ou en granules, du rapport massique eau/ciment (E/C), de l'utilisation d'adjuvants (essentiellement super plastifiants), et de la composition du squelette granulaire du sable. Du fait du nombre important de paramètres une première étude préliminaire a été réalisée pour déterminer ceux qui sont prépondérants sur l'ouvrabilité du matériau. L'étude de formulation proprement dite qui se focalisera sur la déstabilisation du squelette granulaire et sur la variation du rapport (E/C), et de leur effet sur l'ouvrabilité et les performances mécaniques. Les formulations les plus prometteuses seront

alors caractérisées pour un ensemble de propriétés : temps de prise, ressuage, ségrégation, retrait et homogénéité de la microstructure.

De même, les propriétés plus avancées liées au transport de gaz (i.e. les paramètres décrivant le réseau poreux, la perméabilité au gaz) ne seront étudiées que sur les formulations les plus prometteuses (Chapitre 4) ainsi que la compréhension des interactions piègeur/matrice cimentaire, leur durabilité. Et l'efficacité du piégeage est évaluée pour ces mêmes mortiers au Chapitre 5. Au cas où les propriétés obtenues ne conviendraient pas vis-à-vis de l'application visée, une re-conception des mortiers sera effectuée.

2. Matériaux

Les poudres nécessaires à l'étude de formulation (ciments CEM I, CEM V, cendres volantes CV, MnO₂) ont été décrites au chapitre précédent, dans le contexte de la granulation. Sauf mention contraire, l'ensemble de l'étude de formulation est fait avec du MnO₂ comme analogue du piègeur. En complément, le squelette granulaire est obtenu au moyen de sables, qui sont décrits ici. On présente également les adjuvants mis en œuvre, la formulation et la mise en œuvre du mortier de référence.

2.1. Sables

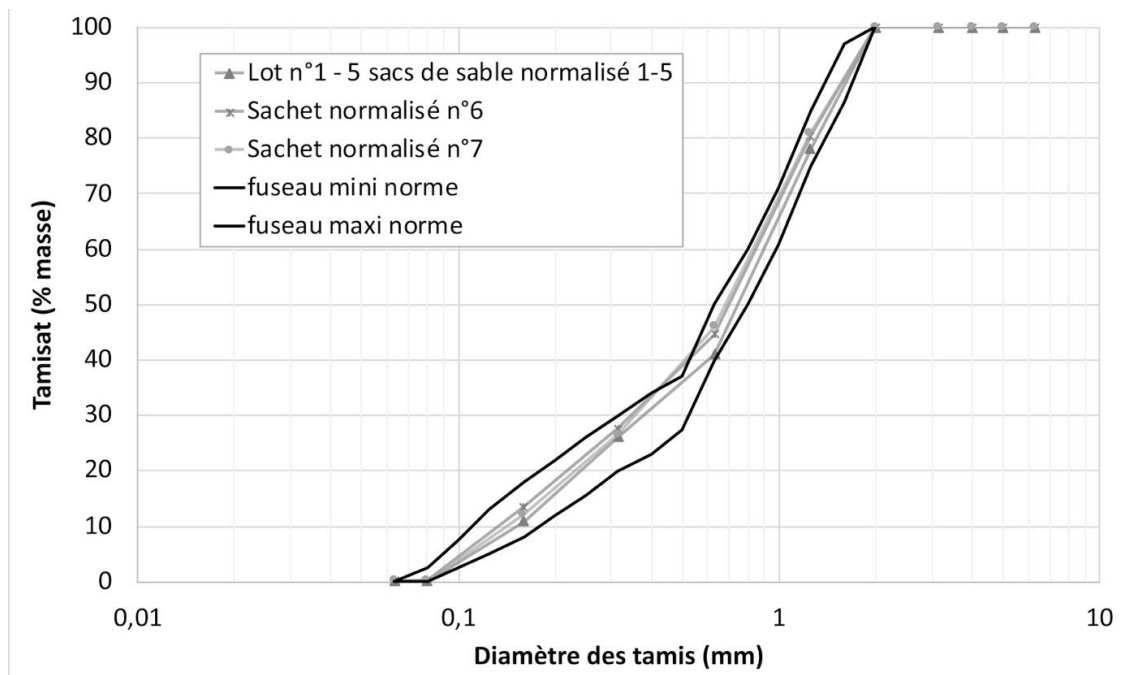


Figure III-3 : Spectre granulométrique de différents échantillons de sable de Leucate (SNL), d'au moins 1350g +/-5g chacun (masse d'un sachet normalisé)

Nous utilisons principalement du sable de Leucate (Aude, France), fourni par SNL (Société Nouvelle du Littoral, France), certifié conforme à la norme européenne EN 196-1 (sable normalisé ISO). C'est un sable naturel siliceux, notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, et ses grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Sa courbe granulométrique est garantie selon la norme comme étant comprise entre deux fuseaux

normalisés. Elle a été mesurée en moyenne, sur plus de 6 kg de sable, comme suit (voir Figure III-3). Le sable est caractérisé par tamisage à la colonne avec un $d_{10} = 0,15$ mm, $d_{50} = 0,63$ mm et $d_{90} = 1,25$ mm.

Ses principales classes granulométriques (Figure III-4) sont 0,63/1,25 mm (c'est la classe la plus importante en proportion massique, à 36 % en masse +/- 1), 1,25/2,50 mm (deuxième en proportion massique, à 20 % en masse +/- 1), 0,315/0,63 mm (troisième en proportion massique, à 17 % en masse +/- 2), 0,160/0,315 mm (quatrième en proportion massique, à 14 % en masse +/- 1), et 0,08/0,16 mm (cinquième en proportion massique, à 13 % +/- 1). Les grains de sable compris entre 0,063 et 0,08 mm sont négligés car ils représentent moins de 1 % en masse.

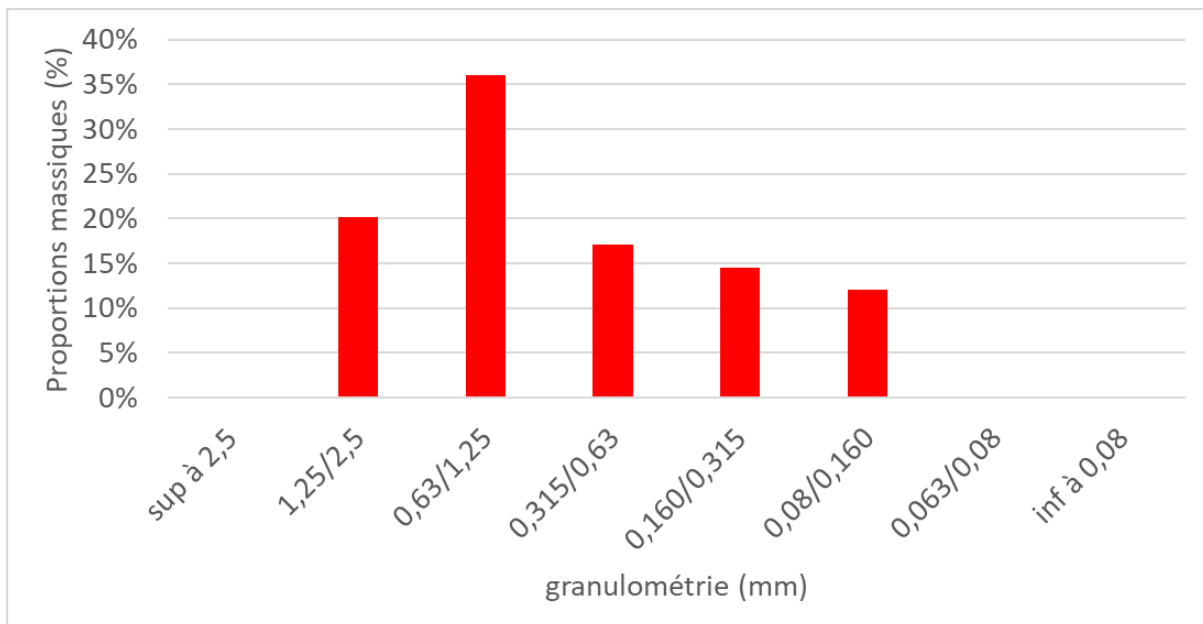


Figure III-4 : Distribution granulométrique du sable siliceux de Leucate

Dans l'étude préliminaire, nous avons également utilisé du sable siliceux de Mios (fournisseur Sibelco, Gironde, France), afin de déterminer l'influence des caractéristiques du sable sur l'ouvrabilité de nos mortiers. Il possède un d_{50} de l'ordre de $500 \mu\text{m}$ (au lieu de $630 \mu\text{m}$ pour le sable de Leucate), et une distribution granulaire plus étroite que celle du sable de Leucate, voir Figure III-5a. Leur module de finesse (déterminé selon la norme NFP 18-540) est proche : il vaut 2,4 pour le sable de Leucate et 2,2 pour le sable de Mios. Le coefficient d'uniformité de Hazen $C_u = (d_{60}/d_{10})$ mesure l'irrégularité de la distribution de taille des particules : si $C_u < 3$, on parle de granulométrie uniforme ou serrée (et variée ou étalée sinon). Il vaut 5,6 pour le sable de Leucate et 1,7 pour le sable Mios, ce qui atteste de l'étroitesse de la distribution granulométrique de ce dernier. On trouve des éléments grossiers (tamis de 1,25 mm) ou des éléments fins (tamis inférieurs à 0,160 mm) quasi-inexistants dans le sable de Mios, contrairement au sable normalisé (voir Figure III-5b).

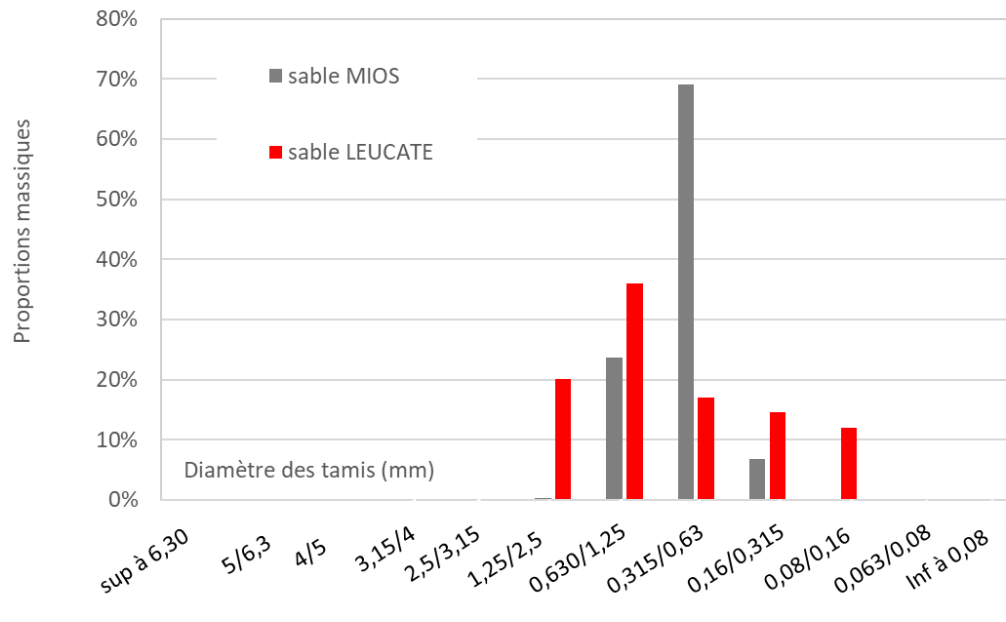
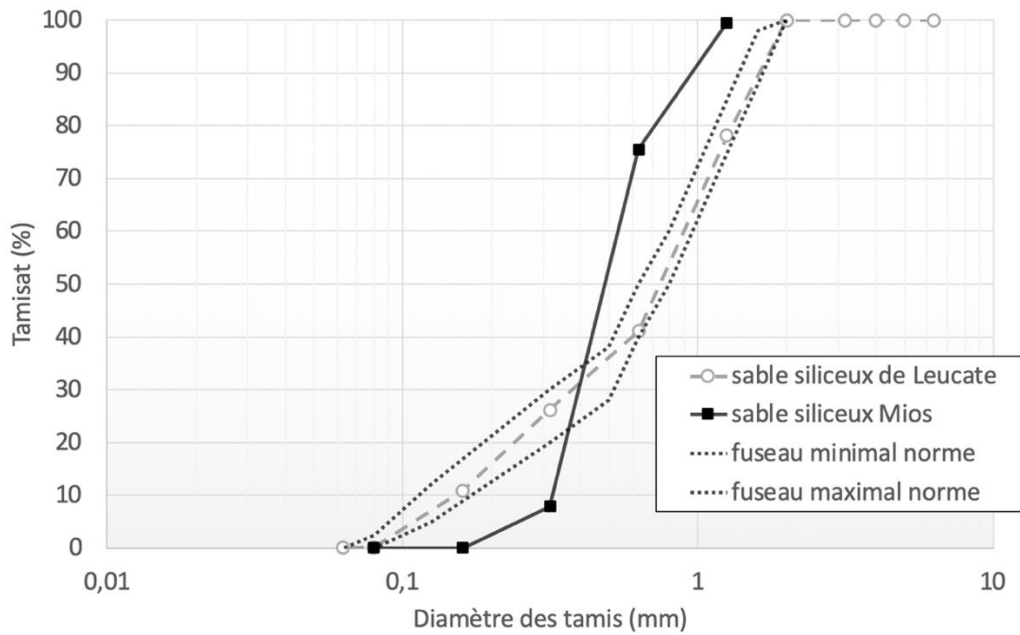


Figure III-5 : (a) Spectres granulométriques cumulés et (b) Distributions granulométriques des sables : Mios (Sibelco) et Leucate.

2.2. Super-plastifiant

Le mortier est fluidifié avec le super-plastifiant MasterGlénium27 (BASF France). Le MasterGlenium 27 (MG27) est un adjuvant non chloré à base d'éther polycarboxylique modifié qui est compatible avec les rayonnements ionisants émis par les déchets [Kotatkova et al. 2018].

2.3. Mortier de référence

Ce mortier de référence est normalisé, et est décrit dans la norme EN196-1. Sa formulation est rappelée ci-dessous :

- C = 450 g ± 2 g de ciment anhydre
- S = 1 350 g ± 5 g de sable siliceux de courbe granulométrique telle que sur la Figure III-3,
- E = 225 g ± 1 g d'eau, correspondant à un rapport massique eau/ciment (E/C) de 0,5. Si le rapport (E/C) est modifié sans changer la quantité de ciment, la masse d'eau E mise en œuvre change également.

Dans ce qui suit, la seule modification par rapport à la norme est l'ajout de super-plastifiant (nommé SP) avec une teneur massique optimisée de 2% (calculée à partir de ciment anhydre (optimum déterminé dans l'étude préliminaire).

3. Méthodes

Cette partie décrit la façon dont la compacité des mélanges granulaires (squelettes granulaires) est évaluée, suite aux modifications effectuées lors de la formulation. Nous présentons ensuite la mise en œuvre et la conservation des mortiers. Les méthodes proposées permettent de vérifier si les mortiers (ou pâtes) fabriqués respectent les éléments de base du cahier des charges initial, en termes d'ouvrabilité, de ressuage et de ségrégation, de temps de prise, de performances mécaniques à 7 jours et de retrait (jusqu'à 300 jours).

3.1. Mesure de la compacité des squelettes granulaires

Pour mesurer la compacité expérimentale, réelle, des mélanges granulaires étudiés, on place un échantillon de granulats préalablement homogénéisés dans un récipient cylindrique gradué, jusqu'à un volume apparent de 200 mL. L'homogénéisation est réalisée manuellement dans un bac de plusieurs litres, pendant environ une minute, jusqu'à observation visuelle de son uniformité. La masse de mélange utilisée est mesurée pour évaluer sa masse volumique apparente.

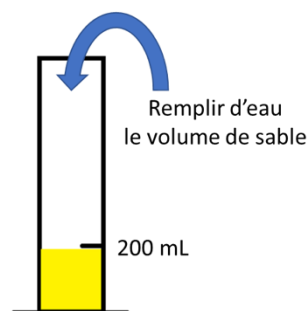


Figure III-6 : détermination expérimentale de la porosité d'un mélange granulaire

La compacité γ recherchée est égale à : $\gamma = 1 - p$, où p est la porosité du mélange.

Pour déterminer la porosité p , le mélange granulaire introduit dans le récipient gradué est complété avec de l'eau jusqu'à atteindre la surface du mélange granulaire (voir Figure III-6). On rectifie éventuellement la valeur exacte du volume apparent après avoir complété avec l'eau. La porosité est égale au volume d'eau introduit divisé par le volume apparent du mélange granulaire :

$$p = \frac{\text{volume d'eau introduit}}{\text{volume apparent du mélange granulaire}}$$

On répète la mesure plusieurs fois (au minimum trois fois) pour obtenir une valeur moyenne de la porosité.

3.2. Mise en œuvre et conservation des mortiers

3.2.1. Malaxage

Pour réaliser un mortier, on utilise la méthode de mise en œuvre décrite par la norme EN 196-1, dans le malaxeur de laboratoire de 5 litres (voir Chapitre 2). Elle est résumée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III-1 : méthode de mise en œuvre

Mouvement de la pale du malaxeur	Arrêt	Vitesse lente		Vitesse rapide	Arrêt	Vitesse rapide
Durée	Eau puis Ciment	30s	30s	30s	1min30	60s
Incorporation			Introduction du sable		Raclage de la cuve	

Tous les mortiers réalisés par la suite ont subi le même protocole de malaxage, afin de pouvoir réellement comparer les performances, sans introduire de paramètres liés au processus de fabrication du mortier (dont l'énergie fournie à la pâte).

En ce qui concerne l'ajout de piègeur (ou de MnO₂ seul) pour les étapes de formulation, qu'il soit en poudre ou sous forme de granules, le mélange est fait avec le sable, et donc introduit au même moment, après 30 secondes de mélange de l'eau et du ciment.

Chaque gâchée de mortier est coulée dans des éprouvettes 4*4*16 cm pour les essais mécaniques et les mesures de retrait, ou, pour les mesures de perméabilité, dans des moules cylindriques d'une hauteur comprise entre 10 et 15 mm et de 65 mm de diamètre.

3.2.2. Cure

Chaque gâchée est testée dès sa fabrication pour quantifier son ouvrabilité, puis elle est coulée dans des moules pour les essais à l'état durci. Une fois coulé, le matériau est mis en cure endogène (i.e. en sac étanche) dans une salle régulée thermiquement à 21 °C +/-2 °C, pour n'être démoulé qu'au moment du test. Si l'échantillon est démoulé avant le test, il est conservé dans plusieurs épaisseurs de film plastique et mis sous vide dans un sac étanche.

3.3. Caractérisation des propriétés à l'état frais

Afin de sélectionner les mortiers les plus adéquats vis-à-vis du cahier des charges industriel, un ensemble de propriétés a été mesuré à l'état frais, dont la maniabilité (ou ouvrabilité), le temps de prise Vicat, le ressuage et la ségrégation.

3.3.1. Ouvrabilité d'un mortier ou d'une pâte de ciment

Selon les normes retenues (européenne EN ou américaine ASTM), deux méthodes principales existent pour cette mesure sur pâte ou mortier frais. Dans ce travail, nous avons commencé à utiliser le test au mini-cône d'Abrams (norme EN 12 350-8), puis, une fois le cahier des charges définitivement fixé pour l'ouvrabilité, nous sommes passés au mini-cône ASTM (norme ASTM C230/C230M-03). Le détail de ces mesures est donné en Annexe 3.1.

3.3.2. Temps de prise sur pâte de ciment ou mortier

L'essai est conduit suivant les normes NF P 18-356 et NF P 15-431 pour les pâtes et les mortiers. Le protocole normalisé est détaillé en Annexe 3.1.

3.3.3. Ressuage et ségrégation

Le ressuage d'un mortier est mesuré sur une éprouvette de mortier coulé dans un récipient gradué de 100 mL, dont les parois sont préalablement huilées. Après gâchage et coulage de la pâte fraîche, on ferme le récipient à l'aide d'un film plastique paraffiné étanche (parafilm). L'éprouvette est laissée au repos à température constante (température ambiante). On mesure visuellement l'évolution de l'eau exsudée au cours du temps (1 h, 2 h, 8 h et 24 h). Après ces mesures, l'éprouvette de ressuage est découpée à 24 h afin d'observer visuellement s'il y a ségrégation ou non, c'est-à-dire si les grains du squelette sont répartis de façon homogène dans le volume de matériau.

3.4. Caractérisations des propriétés à l'état durci

3.4.1. Performances mécaniques

Les capacités de résistance mécanique d'un mortier ont été évaluées en suivant la norme EN 196-1. Nous avons effectué des essais à 7, 28, puis 56 jours après fabrication (gâchage), tout d'abord en flexion trois points, ce qui permet de calculer une résistance en traction indirecte, suivi d'essais en compression uniaxiale sur les mêmes éprouvettes. Le détail des essais est présent en Annexe 3.

3.4.2. Variations dimensionnelles (retrait)

Les variations linéaires de longueur sont déterminées sur éprouvettes $4*4*16\text{ cm}^3$ soumises à une cure endogène à 20 °C, équipées de plots de mesure à chaque extrémité, et évaluées en utilisant un rétractomètre, selon la norme NF P15-433. Les éprouvettes sont conservées en sac étanche entre chaque mesure, et leur masse est évaluée pour déterminer si une partie du retrait mesuré correspond à de la dessiccation, ou s'il s'agit d'un retrait endogène seul. Les mesures sont conduites jusqu'à 300 jours sur les mortiers formulés les plus prometteurs. La méthode est présentée en détail en Annexe 3.

4. Etude préliminaire de formulation

La formulation de mortiers comporte un grand nombre de paramètres, qu'il n'est pas indispensable de faire tous varier de façon simultanée. L'objectif de cette étude préliminaire est justement de déterminer quels sont les paramètres de formulation les plus pertinents à faire varier pour atteindre les préconisations du cahier des charges (étalement, performances mécaniques, porosité accessible au gaz), et ceux qu'il est préférable de fixer pour le reste de l'étude. Dans cette partie, le seul critère à respecter vis-à-vis du cahier des charges est l'étalement (25 cm au mini-cône ou 20 cm au cône ASTM) car il s'agit du critère le plus difficile à respecter.

4.1. Etude paramétrique

Cette partie est détaillée en Annexe A3.2. Elle a permis de déterminer l'effet d'un ensemble de paramètres de formulation sur l'ouvrabilité, afin de ne pas les faire varier dans une étude plus approfondie, comme suit :

- L'emploi de ciment CEM I pour fabriquer le mortier normalisé à $E/C=0,5$ nécessite l'utilisation de super-plastifiant pour obtenir l'étalement visé (Annexe A3.2.2).
- Le ciment CEM V apporte une meilleure ouvrabilité que le CEM I (Annexe A3.2.2). L'étude préliminaire étant faite principalement sur le CEM I, elle sera transposable de façon plus favorable avec le CEM V.
- Le rapport eau-sur-ciment E/C reste difficile à diminuer en dessous de 0,5 pour respecter l'étalement requis, malgré l'utilisation de super-plastifiant.
- Le pourcentage optimum de super-plastifiant (Glenium 27, BASF, ni en excès ni en quantité insuffisante) est de 2% de la masse de ciment.
- L'étalement est plus important avec une granulométrie de sable plus étalée, d'où le choix du sable de Leucate plutôt que celui de Mios.
- La diminution du pourcentage volumique de pâte par rapport à celui du squelette granulaire est aussi un moyen d'augmenter le volume poreux du mortier.

Les principaux résultats d'étalement pour des mortiers (pâte de ciment avec 2 % de SP + 1350 g de sable de référence) avec différents pourcentages massiques de pâtes (100 % de pâte = 450 g de ciment + 225 g d'eau) sont donnés à la Figure III-7. Pour 85% de pâte, on observe une baisse considérable de l'ouvrabilité, qui se confirme également dans le cas d'un mortier avec 75 % de pâte. Nous avons conclu de cette étude que la quantité de pâte était un paramètre très sensible qui induit malheureusement de très fortes réductions de l'étalement., et nous avons décidé de ne pas le modifier par la suite. Les valeurs du diamètre d'étalement ne vont pas dans le sens d'une augmentation de l'ouvrabilité, et elles sont réellement très éloignées de celle que nous devons atteindre. Pour la suite, on conservera le pourcentage volumique du mortier normalisé (100 % de pâte = 450 g de ciment + 225 g d'eau).

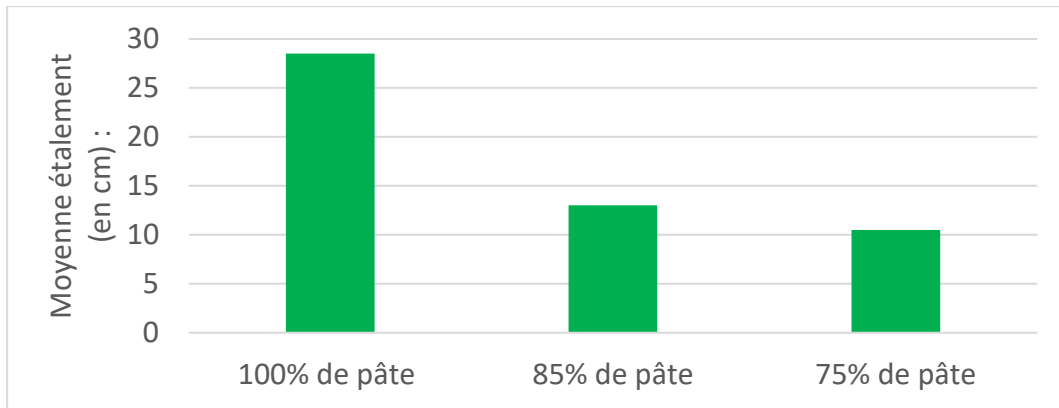


Figure III-7 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers E/C=0.5 en fonction du % de pâte de ciment

4.2. Effet de variations de la composition du squelette granulaire

Le sable siliceux normalisé peut être séparé en ses cinq classes granulaires (Figure III-4), afin de n'utiliser qu'une partie d'entre elles, et de réaliser un squelette continu ou discontinu.

L'idée est de mettre au point différents squelettes granulaires en utilisant partiellement des classes granulaires pour faire varier le réseau poreux disponible au gaz. Le piègeur (ou son analogue le MnO₂) représentera l'une de ces classes, très probablement la plus fine.

Dans notre cas, il s'agit avant tout de respecter l'étalement minimum requis par le cahier des charges : 25 cm mesurés au mini-cône d'Abrams ou 20 cm mesurés au cône ASTM.

4.2.1. Squelettes granulaires unaires

Nous avons commencé avec une seule classe granulaire, en particulier la plus grosse, à 1,25 mm de taille de refus, puis la classe prépondérante en masse, à 0,63 mm de refus (Figure III-8). Les mortiers sont réalisés avec 2% de SP, et un E/C de 0,5 ou 0,42.

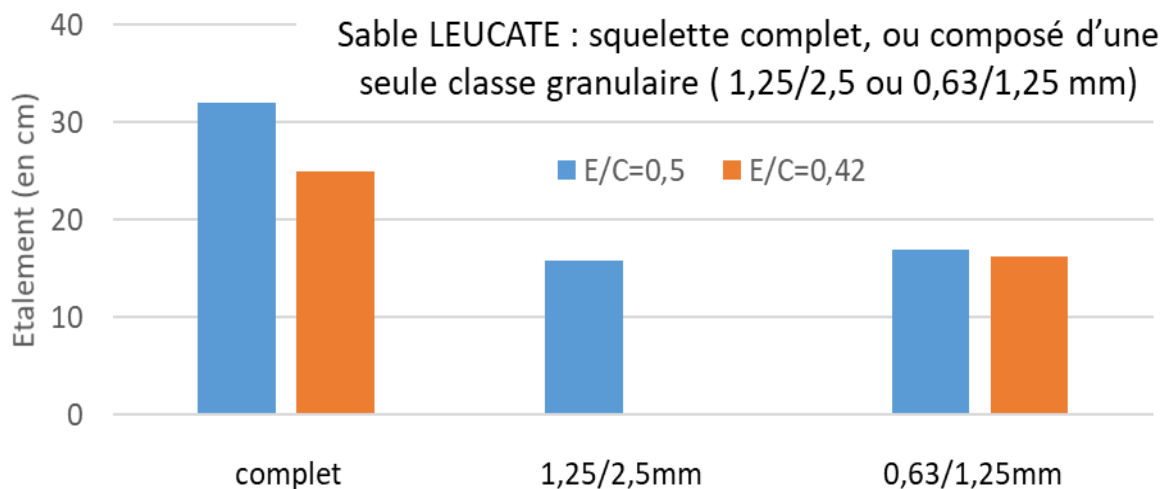


Figure III-8 : Diamètres d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers à E/C donnés avec différents squelettes granulaires

L'utilisation d'un seul fuseau granulaire, en comparaison avec un squelette granulaire complet, diminue donc significativement l'étalement : pour le E/C=0,5, l'étalement vaut 32 cm (squelette complet) mais seulement 15 cm (classe 1,25/2,5 mm seule) ou 17 cm (classe 0,63/1,25 mm seule). Comparativement, la variation du E/C de 0,5 à 0,42 modifie très peu l'étalement : on passe de 17 cm (E/C=0,5 et classe 0,63/1,25 mm) à 16,2 cm (E/C=0,42 et classe 0,63/1,25 mm).

4.2.2. Squelettes granulaires binaires

On travaille à nouveau à E/C=0,5 avec 2% de SP, mais avec seulement deux classes granulaires, qui constituent la même masse que le squelette granulaire complet du mortier normalisé (1350 g) ; la proportion de ciment est également identique à celle du mortier normalisé (450 g).

On étudiera l'effet de l'écart entre deux classes, leurs proportions massiques, et en particulier la proportion de fines.

Effet de l'écart entre deux classes. La Figure III-9 présente les résultats d'étalement pour des combinaisons du squelette granulaire entre 80 % en masse de la classe 1,25/2,5 mm et 20 % d'une classe plus fine, soit la 0,630/1,25 mm, la 0,315/0,630 mm, la 0,160/0,315 mm et la taille de refus inférieure à 0,160 mm. Par exemple, les résultats en bleu correspondent à un mortier avec un squelette granulaire composé de 80 % de grains de sable dont le diamètre est compris entre 1,25 mm et 2,5 mm et 20 % de grains dont le diamètre est compris entre 0,630 mm et 1,25 mm. On constate que plus l'écart entre deux classes granulaires est important, plus l'étalement du mortier est important. En effet la combinaison des classes granulaires : 1,25/2,5 mm et celle inférieure à 0,160 mm (combinaison de couleur verte) présente le diamètre d'étalement le plus élevé (27 cm).

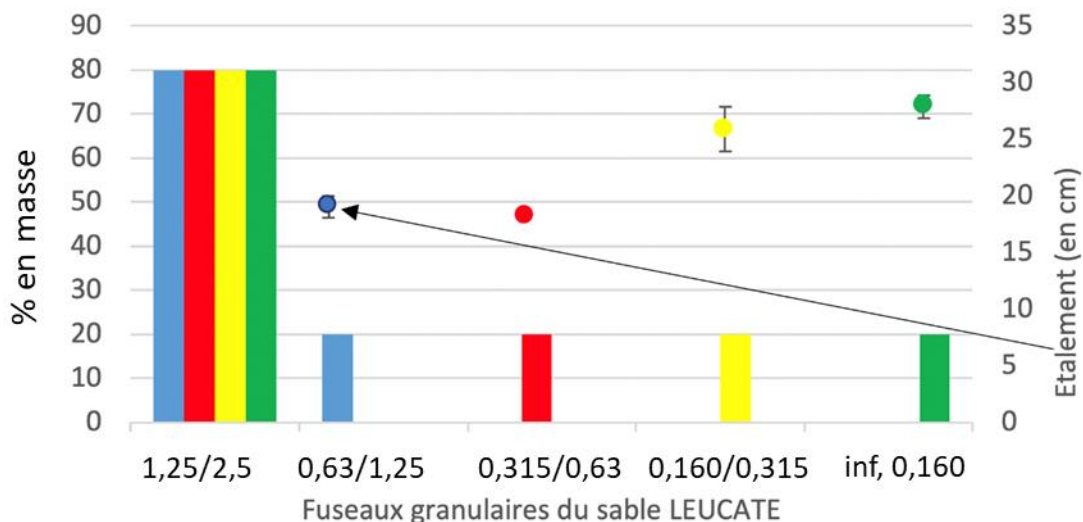


Figure III-9 : Résultats d'étalement (sous forme de points) au mini-cône d'Abrams pour des mortiers binaires (80% de sable 1,25mm et 20% d'une classe plus fine, proportions indiquées par les histogrammes de couleur) à E/C=0.5

Avec la classe 0,63/1,25mm utilisée comme classe prépondérante à 80 % en masse, la combinaison avec une seule autre classe à 20 % (0,315/0,630 ou 0,16/0,315 mm) ne permet pas de dépasser un étalement de 20 cm (mini-cône d'Abrams). Seule la plus élevée à 1,25/2,5mm permet d'atteindre l'étalement visé.

Effet des proportions massiques. A partir de la classe 1,25/2,5 mm comme classe prépondérante, faisons varier sa proportion massique de 80 à 60 %, en combinaison avec la classe la plus fine (grains inférieurs à 0,16 mm), voir Tableau III-2.

Tableau III-2 : Résultats d'étalement au mini-cône d'Abrams pour des mortiers binaires (60 à 80% de sable 1,25/2,5 mm et 20 à 40 % de la classe <0,16 mm, à E/C=0,5

% de sable 1,25/2,5 mm	% de sable inf à 0,160 mm	Etalement (en cm)
80	20	34,0
70	30	35,0
60	40	28,0

La combinaison entre 70 % en masse de la classe 1,25/2,5 mm et 30 % de celle inférieure à 0,160mm présente le meilleur diamètre d'étalement (35,0 cm en moyenne). Cela donne de la marge pour incorporer le piègeur en poudre ou en granules puisqu'on peut descendre à 25 cm. C'est donc cette combinaison qui a été retenue pour la suite.

4.3. Emploi de granules en substitution partielle du squelette granulaire

Cette étude préliminaire (détaillée en Annexe A3.2.6) remplace partiellement une ou plusieurs classes granulaires du sable siliceux utilisé avec l'ensemble de ses classes granulaires (comme dans le mortier normalisé) par des granules de cendres volantes (analogue du MnO₂ utilisé au chapitre 2).

Pour maintenir l'étalement à la valeur minimale requise de 20 cm (mesuré au cône ASTM), ce remplacement peut se faire jusqu'à environ 4 % de granules par rapport à la masse totale (détaillée en Annexe A3.2.6). On doit retirer la masse de ciment et d'eau mises en œuvre aux 4% de granules, ce qui revient à incorporer au maximum 2,6 % de CV, MnO₂ ou piègeur (en % de la masse totale). Cela reste loin des 10% de MnO₂ (ou de piègeur) requis.

Par la suite, lors de l'incorporation du MnO₂, il faudra donc l'utiliser soit exclusivement en poudre, soit comme un mélange de granules et de poudre, pour obtenir les 10 % requis dans le mortier à formuler. Ceci est d'autant plus vrai que la surface spécifique des granules de MnO₂ est significativement plus grande que celle des granules de CV (voir Figures II-31 et II-32 du Chapitre 2).

5. Etude de formulation

5.1. Méthode retenue

La formulation se fait par rapport aux contraintes du cahier des charges (Figure III-2), et par comparaison avec deux matériaux de référence (pâte du brevet et mortiers de référence). En effet, les principales exigences explicites du cahier des charges sont un étalement minimal de 20 cm (mesurés au cône ASTM), et une contrainte de 20 MPa de résistance à la compression, mesurée après 7 jours de cure endogène. Les autres exigences sont plus générales, et concernent un ressuage, une ségrégation et un retrait limités, et des propriétés de porosité et de transport de gaz qui doivent permettre le piégeage. L'utilisation de matériaux de référence permet de quantifier les valeurs à atteindre pour ces exigences non quantifiées *a priori*. Comme matériaux de référence, nous avons retenu la pâte du brevet [Lambertin et al. 2010], et le mortier normalisé à E/C=0,5, S/C=3 (rapport massique sable sur ciment), qui est fait soit avec le ciment CEM I soit avec le ciment CEM V. Contrairement à la pâte du brevet, les mortiers ne sont pas traités thermiquement.

En pratique, l'étude de formulation est menée essentiellement pour respecter l'étalement et les performances mécaniques à 7 jours. Sur les formulations les plus prometteuses obtenues, on vérifie alors *a posteriori* que le ressuage, la ségrégation et le retrait sont comparables (voire plus faibles) que ceux des mortiers de référence au CEM I ou au CEM V. Dans le Chapitre 4, on vérifiera également, sur les formulations les plus prometteuses, que le réseau poreux et les propriétés de transport de gaz sont adéquates, et cohérentes avec celles de la pâte de ciment du brevet [Lambertin et al. 2010].

Pour formuler les mortiers, il faut incorporer du piégeur (ou son analogue, le MnO_2) à 10 % de la masse totale. On a vu que le MnO_2 en granules n'est pas incorporable en proportions suffisantes pour obtenir l'étalement visé. Incorporé sous forme de poudre dans une formulation donnée, il va générer un effet *filler*, propre à combler les vides du matériau, ce qui va limiter la capacité de transport de gaz ; à terme, le mortier ne conviendra pas pour le piégeage de l'hydrogène ou du tritium gazeux. De ce fait, nous avons décidé de déstabiliser le squelette granulaire continu et de large distribution d'un mortier de référence, en l'occurrence le mortier normalisé selon la norme NF 196-1, afin que l'incorporation du MnO_2 (ou du piégeur) compense cette déstabilisation, sans combler excessivement les vides.

Mortier binaire :

Pour obtenir un étalement élevé avec un squelette granulaire modifié, on a vu dans la Section 4 qu'il suffit d'utiliser un squelette granulaire binaire composé de 70 et 30 % en masse des classes granulaires : 1,25/2,5 et < à 0,16 mm (voir Figure III-10).

Mortier ternaire :

A partir de ce mortier binaire, les 10 % de MnO₂ sont incorporés sous forme de poudre. Pour cela, une partie de la classe granulaire la plus fine (<0,160 mm) est substituée par la poudre de MnO₂. Il s’agit alors de mortiers dits ternaires. Le MnO₂ (ou le piègeur) étant beaucoup plus fin que le sable, la demande en eau va augmenter. En effet, cet ajout augmente la surface spécifique, ce qui conduit à une augmentation de la demande en eau pour une même maniabilité. Le E/C est donc ajusté pour atteindre l’étalement et les performances mécaniques visés (voir Figure III-10).

De façon alternative, au lieu de substituer une partie de la classe granulaire fine (<0,160 mm) par la poudre de MnO₂, on peut envisager de conserver l’intégralité de cette classe granulaire faite de sable siliceux, et de substituer une partie de la classe 1,25/2,5 mm par des granules faites avec du MnO₂+ciment+eau, de façon à avoir toujours 10% de MnO₂ par rapport à la masse totale du mortier. Comme on l’a vu dans l’étude préliminaire, cette solution (mortiers ternaires aux granules) n’a pas donné de mortiers ouvrables satisfaisants et respectant les conditions du cahier des charges, qu’il s’agisse du ciment CEM I ou du CEM V (voir Figure III-10).

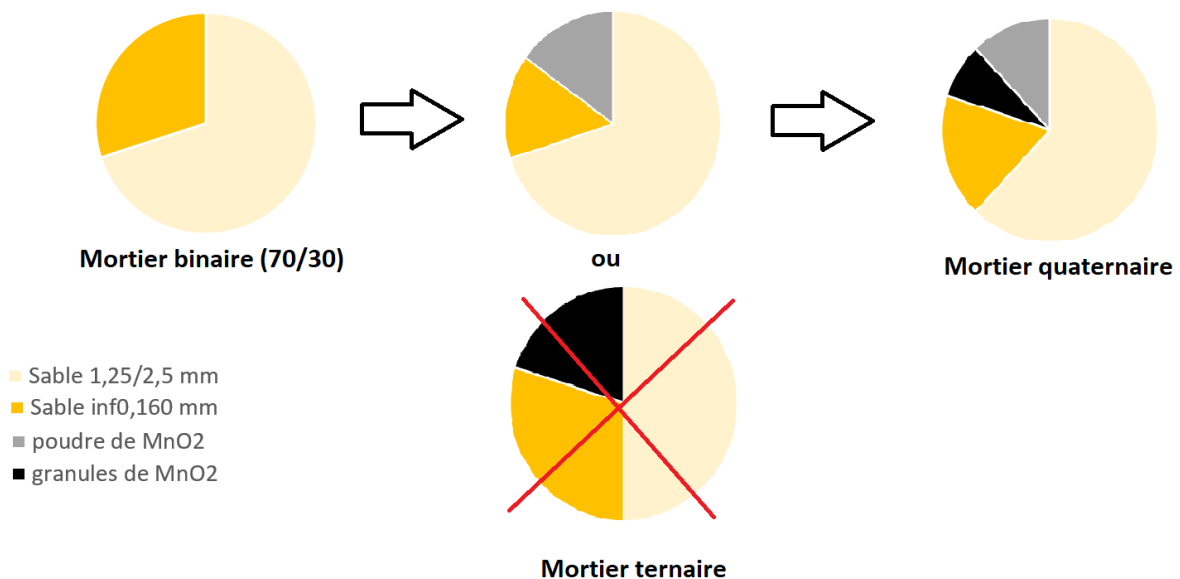


Figure III-10 : Représentation des squelettes granulaires des différents mortiers : binaire, ternaire et quaternaire

Mortier quaternaire :

On a donc repris les mortiers ternaires optimaux faits avec la poudre, et remplacé une part seulement de la poudre par des granules. Dans ce cas, pour limiter la déstabilisation du squelette granulaire, on remplace une partie de la classe granulaire 1,25/2,5 mm par des granules, et une partie de la classe granulaire fine (<0,160 mm) par de la poudre. On met un maximum de granules dans ce mortier, tout en conservant l’étalement minimum requis. Il s’agit alors de mortiers quaternaires. L’intérêt est que les granules apportent une porosité

plus importante que la poudre, et surtout, remplissent moins les vides du mortier que la poudre (voir Figure III-10).

La Figure III-11 ci-dessus résume l'approche suivie.

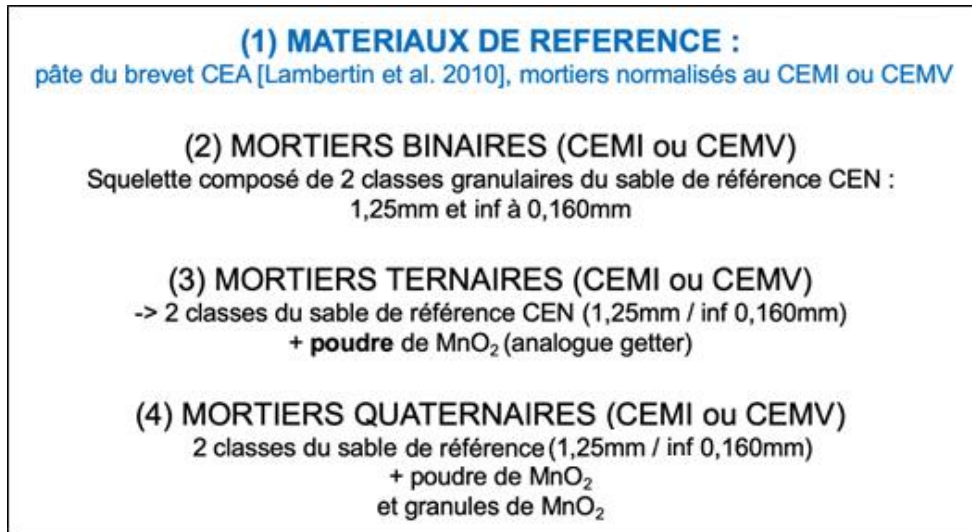


Figure III-11 : Démarche suivie pour la formulation de mortiers de piégeage au MnO₂ (analogue du piégeur)

Dans ce qui suit, les matériaux de référence sont d'abord présentés, puis les mortiers binaires, ternaires et enfin les quaternaires, dont on a modifié leur squelette granulaire. A ce stade, et grâce aux résultats de l'étude préliminaire, seul le rapport (E/C) a fait l'objet d'une optimisation.

5.2. Caractérisation des matériaux de référence

5.2.1. Pâte du brevet CEA

La matrice cimentaire de piégeage nommée enrobé 2 dans le brevet CEA (WO 2010/066811 A1, 2010 [Lambertin et al. 2010]) est une pâte de ciment Portland pur CEM I traitée thermiquement. Dans cet essai, la pâte contient du MnO₂ comme analogue du piégeur. Son remplacement est supposé sans incidence sur les propriétés mesurées. Le brevet indique que la masse totale de la pâte est égale à $M_{tot} = E + C + P$, où E : masse d'eau, C : masse de ciment, P : masse de MnO₂ (analogue du piégeur), $G = 0,3 * M_{tot}$ et $E/C = 0,6$. Après gâchage, le matériau est placé en cure pendant 14 jours en étuve à 32 °C, puis il est séché en étuve à 60°C pendant 48 heures.



Figure III-12 : Pâte Portland du brevet, faite au MnO_2 , durant la mesure de l'affaissement

Nous avons réalisé deux gâchées avec la poudre de MnO_2 . Dans les deux cas, la pâte présente une consistance ferme et est peu maniable (voir Figure III-12 ci-dessus). En effet elle présente un affaissement de $4,5 \text{ cm} \pm 0,5 \text{ cm}$, cette valeur n'étant pas adéquate à celle visée dans le cahier des charges. Les performances mécaniques en compression f_c ont été mesurées en fin de cure (à 16 jours) puis à 28 jours, pour les deux gâchées. La pâte de ciment présente une très bonne résistance à la compression, au-delà des préconisations du cahier des charges (20 MPa après une cure endogène pendant 7 jours), que ce soit en fin de cure (f_c moyen = $43,0 \text{ MPa} \pm 2,4$) ou à 28 jours (f_c moyen = $42,9 \text{ MPa} \pm 1,5$) ; ces valeurs ne présentent d'ailleurs pas de différence significative. La résistance moyenne en flexion est de $4,0 \text{ MPa} \pm 0,1$ à 28 jours.

Du fait de l'absence de squelette granulaire, aucune mesure de ressuage ou ségrégation n'est faite ; et du traitement thermique, aucune mesure du retrait endogène n'est réalisée.

Dans la suite de ce travail, ce matériau est considéré comme une référence uniquement pour ses propriétés de porosité et transport de gaz (voir Chapitre 4).

5.2.2. Mortiers de référence au CEM I et au CEM V

Leur formulation est détaillée en annexe A3.2.7. Ils comportent un $E/C=0,5$, un $S/C=3$ et 2 % de SP. Leurs principales propriétés, pertinentes pour l'étude de formulation, sont résumées dans le Tableau III-3 ci-dessous, et détaillées dans l'annexe A3.2.7.

On constate que les performances mécaniques de l'ensemble des matériaux de référence sont au-delà des préconisations, même pour les mortiers à base de ciment CEM V, qui utilisent pourtant un ciment de classe de résistance 32,5. Le mortier de référence au CEM I a un étalement insuffisant (19,3 cm au lieu d'un minimum de 20 cm) : la variation du squelette granulaire et du E/C vont permettre d'atteindre la valeur requise. Aucun de ces matériaux ne présente de ressuage à 24 h.

Pour la mesure de ségrégation, après 24 h de maturation, les éprouvettes moulées dans un tube cylindrique sont découpées dans le sens de la longueur afin d'observer visuellement si les grains de sable sont répartis de manière homogène. Pour les mortiers de référence (Figure III-13), les photographies montrent une ségrégation limitée en surface, avec l'absence de grains de sable sur une profondeur de moins d'un centimètre.

Tableau III-3 : Principales propriétés des matériaux de référence (pâte de ciment et mortiers)

Matériau	Pâte de ciment du brevet	Mortier normalisé au CEM I 52,5	Mortier normalisé au CEM V 32,5
Étalement ASTM (cm)	Aucun (affaissement de 4,5 cm +/-0,5)	19,3 +/-0,25	22,3 +/-0,5
Ressuage à 24h (oui/non)	aucun	aucun	aucun
Ségrégation (oui/non)	-	0,9 cm sans sable en surface	0,9 cm sans sable en surface
Résistance en compression après 7 jours de cure endogène (MPa)	Non connue à 7 jours ; 43,0 MPa +/- 2,4 après 16 jours de cure avec traitement thermique)	42 +/-5	22 +/-1
Variation de masse en conditions endogènes à 300 jours (%)	Non évaluée	- 1% +/-0,02	-1,01 +/-0,1
Retrait endogène à 300 jours ($\mu\text{m}/\text{m}$)	Non évaluée	-245 +/-90	-156 +/-25

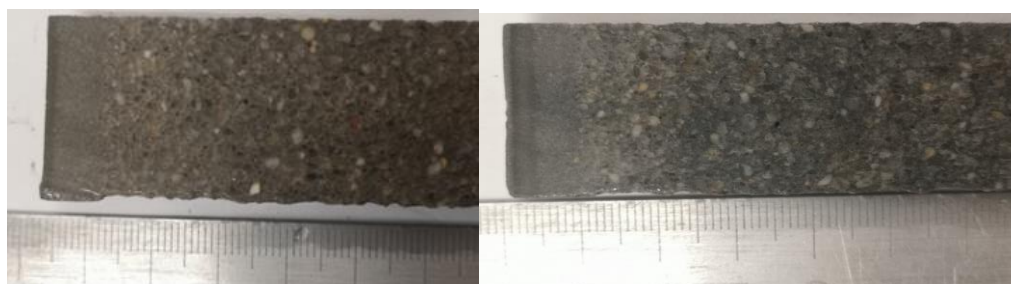


Figure III-13 : Photographie de la section droite d'éprouvettes cylindriques de mortier de référence (à gauche) à base de CEM I et (à droite) à base de CEM V, après 24 h de cure, mettant en évidence une faible ampleur de ségrégation. Dans les deux cas, le haut de l'éprouvette est sur la gauche.

5.3. Caractérisations des mortiers à squelette granulaire modifié

Les tableaux III-4 et III-5 résument les principales propriétés des mortiers à squelette granulaire modifié, comparativement aux mortiers de référence au CEM I (Tableau III-4) et CEM V (Tableau III-5).

Tableau III-4 : Principales propriétés de mortiers à squelette granulaire modifié, formulés au ciment CEM I, et comparées au mortier de référence

Matériau	Mortier normalisé au CEM I 52,5	Mortier binaire CEM I E/C=0,5	Mortier ternaire CEM I E/C=0,54
Etalement ASTM (cm)	19,3 +/-0,25	22,0	20,5
Ressuage (oui/non)	aucun	aucun	aucun
Ségrégation (oui/non)	0,9 cm sans sable en surface	0,3 cm sans sable en surface	0,2-0,3 cm sans sable en surface
Résistance en compression après 7 jours de cure endogène (MPa)	42 +/-5	39,7 +/-5	22,4 +/-1
Variation de masse en conditions endogènes à 300 jours (%)	- 1% +/-0,02	-0,97 +/-0,01	-0,79 +/-0,05
Retrait endogène à 300 jours (µm/m)	-245 +/-90	-355 +/-65	-282 +/- 95

Tableau III-5 : Principales propriétés de mortiers à squelette granulaire modifié, formulés au ciment CEM V, comparées au mortier de référence

Matériau	Mortier normalisé au CEM V 32,5	Mortier binaire CEM V E/C=0,5	Mortier ternaire CEM V E/C=0,48	Mortier ternaire CEM V E/C=0,50	Mortier quaternaire CEM V E/C=0,48
Etalement ASTM (cm)	22,3 +/-0,5	25,3	22,3	23,8	21,5
Ressuage (oui/non)	aucun	aucun	aucun	aucun	aucun
Ségrégation (oui/non)	0,9 cm sans sable en surface	0,3cm sans sable en surface	0,2-0,3 sans sable en surface	0,2-0,3 sans sable en surface	0,5 cm sans sable en surface
Résistance en compression après 7 jours de cure endogène (MPa)	22 +/-1	22,4 +/-1	28,6 +/- 1,1	23,5 +/-1	28,7 +/- 1,1
Variation de masse en conditions endogènes à 300 jours (%)	-1,01 +/-0,1	Non évalué	-0,75 +/- 0,03	-0,73 +/- 0,02	-0,60 +/- 0,03
Retrait endogène à 300 jours (µm/m)	-156 +/-25	Non évalué	-168+/-37	-116 +/-65	-273 +/-46

5.3.1. Mortiers binaires (sans MnO₂ ni piégeur)

Le mortier binaire fait avec 70 % de la classe granulaire 1,25/2,5 mm et 30 % de la classe <0,160 mm a un étalement maximal parmi les mortiers binaires (voir Figures III-9 et III-10), avec une valeur moyenne de 22,0 et 25,3 cm, respectivement pour les ciments CEM I et CEM V (voir Tableaux III-4 et III-5 ci-dessus). Cette excellente fluidité est le meilleur atout pour permettre l'incorporation du MnO₂ (ou du piégeur) sans que l'étalement soit en-deçà du cahier des charges.

Les performances mécaniques des mortiers binaires sont également au-delà des préconisations (voir Tableaux III-4 et III-5), ce qui va faciliter le respect de cette condition du cahier des charges. Ces mortiers ne présentent pas de ressuage à 24 h, et ils ont une ségrégation inférieure à celle des mortiers de référence (voir Tableaux III-4 et III-5 et Annexe A 3.2.8). Seul le retrait à 300 jours est élevé (avec une valeur de 355 µm/m +/-65) par rapport aux mortiers de référence (à 245 µm/m +/-90 pour le CEM I et 156 µm/m +/-25 pour le CEM V).

5.3.2. Mortiers ternaires (au MnO₂ ou piégeur en poudre)

Dans les mortiers binaires, une partie de la classe granulaire la plus fine (< 0,160 mm) est remplacée par la poudre de MnO₂ (à 10 % de la masse totale) pour formuler les mortiers ternaires.

Seul le E/C est ajusté pour atteindre l'étalement et les performances mécaniques visés (Figure III-14). On constate que l'étalement est supérieur à 20 cm pour un rapport E/C égal ou supérieur à 0,53 (CEM I) ou 0,46 (CEM V). L'exigence du cahier des charges est donc respectée.

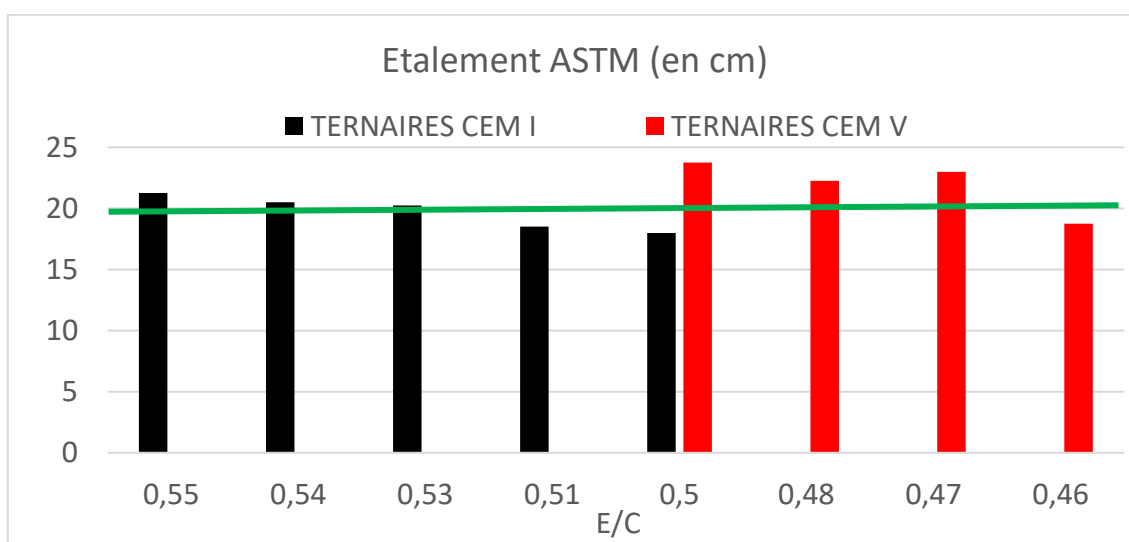


Figure III-14 : Diamètre d'étalement ASTM (en cm) pour les mortiers ternaires à base de CEM I (à gauche) ou de CEM V (à droite) contenant 10% de poudre de MnO₂ par rapport à la masse totale, en fonction du rapport massique eau-sur-ciment E/C.

Aucun ressuage à 24h n'est observé, et la ségrégation s'étend sur 0,2 à 0,3 cm à la surface du mortier coulé en éprouvette graduée, ce qui est significativement inférieur aux mortiers de référence (voir Annexe A3.2.9).

Par ailleurs, tous les mortiers ternaires présentent les 20 MPa minimum nécessaires pour respecter le cahier des charges (voir Annexe A3.2.9), avec des valeurs moyennes de 39,3 à 46,8 MPa +/- 5 pour les ternaires au CEM I (avec un E/C variant de 0,53 à 0,55), et de 23,5 à 28,6 MPa +/- 1 pour les ternaires au CEM V avec E/C variant de 0,47 à 0,5.

Pour la suite de l'étude, pour le CEM I, le mortier avec le E/C égal à 0,54 est conservé pour son ouvrabilité satisfaisante.

Pour le CEM V, les mortiers de E/C égal à 0,48 et 0,50 seront conservés pour leur ouvrabilité au-delà de 20 cm. Les trois mortiers retenus ont une perte de masse et un retrait en conditions endogènes du même ordre que les mortiers de référence au même ciment (Annexe A3.2.9 et Tableaux III-4 et III-5).

5.3.3. Mortiers quaternaires

Les mortiers au CEM V ayant une plus grande ouvrabilité que ceux au CEM I, nous avons retenu un mortier ternaire au CEM V pour y incorporer partiellement des granules et de la poudre de MnO₂.

Il s'agit du mortier ternaire au CEM V avec un E/C=0,48 et un S/C=3, et un étalement de 22,3 cm. Pour en faire un mortier quaternaire, on a modifié son squelette granulaire comme suit :

- la classe granulaire de diamètre compris entre 1,25 mm et 2,5 mm représente toujours 70 % en masse du squelette granulaire et comporte en majorité le sable siliceux, et un remplacement par des granules de MnO₂ de même taille, pour des pourcentages de 1,7 % de la masse totale du mortier (Mortier 1), 3,4 % (Mortier 2) ou 5 % (Mortier 3). Les granules de MnO₂ sont composés de 40 % de ciment CEM I et de 30 % d'eau par rapport la masse totale. Le mortier 1 a donc 1 % de MnO₂ dans les granules (2 % pour le mortier 2, 3 % pour le mortier 3), exprimé en % de la masse totale du mortier.
- la classe granulaire de diamètre inférieur à 0,16 mm représente 30 % en masse du squelette granulaire. Elle se compose de grains de sable de Leucate et de poudre de MnO₂ dans des proportions de 9 % de la masse totale du mortier (Mortier 1), ou 8 % (Mortier 2) ou 7 % (Mortier 3).
- pour chacun des trois mortiers formulés (voir Figure III-15 ci-dessous), la quantité de MnO₂, sous forme de granules ou de poudre, représente bien les 10 % requis (exprimés en pourcentage de la masse totale du mortier).

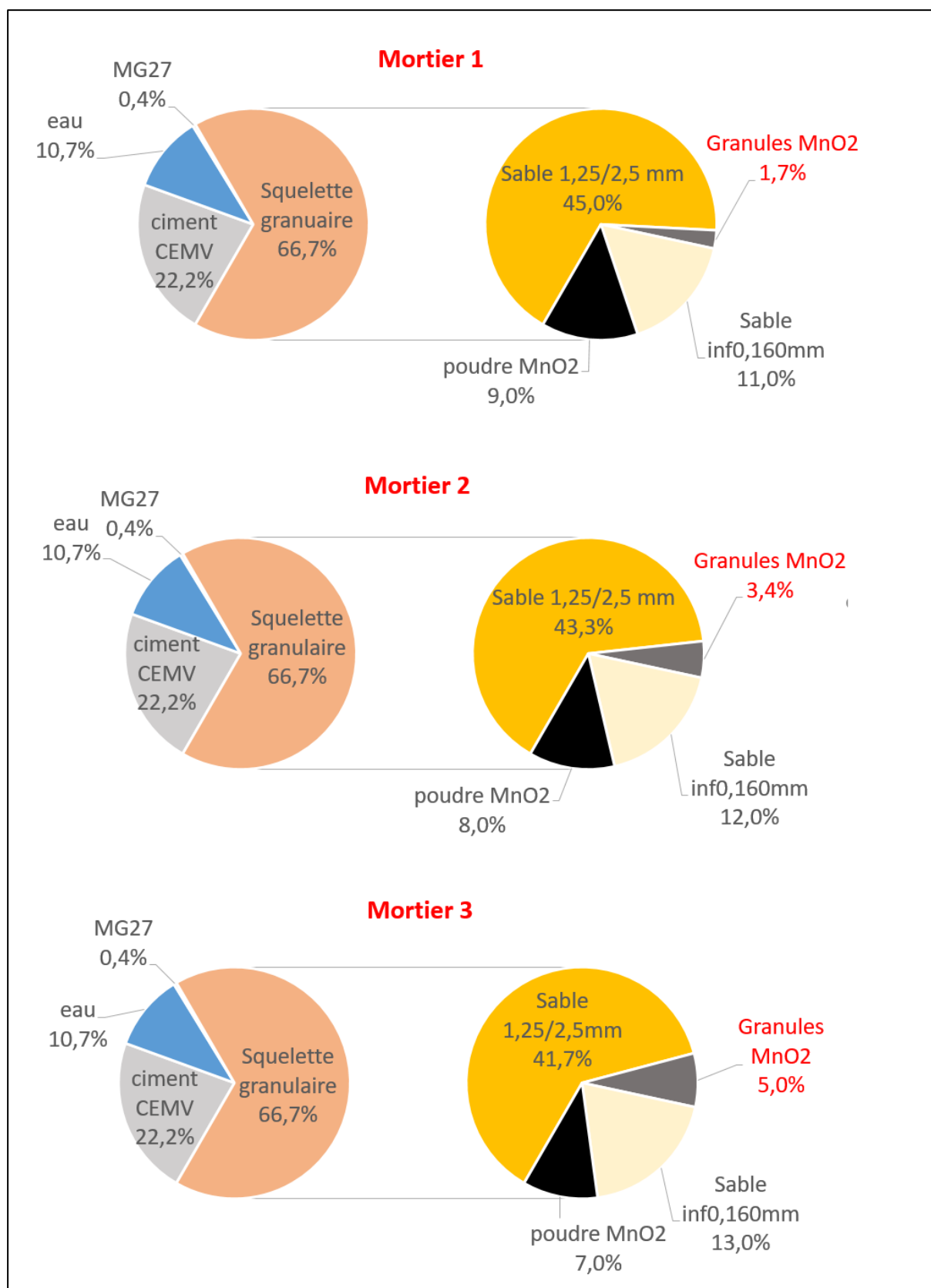


Figure III-15 : Composition massique des mortiers quaternaires 1, 2 et 3

Le Tableau III-6 présente l'étalement des mortiers quaternaires en fonction du pourcentage de granules de MnO₂. Il est supérieur à 20 cm pour les mortiers 1 et 2, avec une moyenne

identique de 21,3 cm. L'exigence du cahier des charges concernant la rhéologie du mortier à l'état frais est donc respectée pour ces deux cas. Pour 5 % de granules (mortier 3), on est en-dessous de l'étalement attendu, ce qui ne permet pas de conserver cette formulation.

Tableau III-6 : moyenne d'étalement (en cm) pour les mortiers quaternaires à base de CEM V

Mortier quaternaire n°	Moyenne d'étalement ASTM (en cm)
1	21,3
2	21,3
3	18,3

Pour la suite de l'étude, le mortier 2 sera donc conservé pour son ouvrabilité satisfaisante, et pour son pourcentage plus important de granules de 3,4 % (par rapport à la masse totale du mortier) : il s'agit du taux d'incorporation maximal permettant de conserver une ouvrabilité correcte. L'idée est qu'en mettant un maximum de granules dans le mortier, on doit pouvoir maximiser le volume du réseau poreux accessible au gaz du mortier.

En outre le mortier 2 retenu ne présente pas de ressuage à 24 h, une ségrégation très limitée et une résistance à la compression adéquate, de 28,7 MPa +/-1 (Tableau III-5). Son retrait en conditions endogènes à 300 jours est du même ordre que celui du mortier ternaire au CEM I, avec une moyenne de 273 $\mu\text{m}/\text{m}$ +/-46 (Annexe A3.2.10).

5.4. Autres propriétés des mortiers retenus

En complément des propriétés évaluées précédemment (voir Tableaux III-4 et III-5), la compacité des squelettes granulaires, le temps de prise et l'homogénéité de la microstructure observée au MEB sont décrits ici.

5.4.1. Compacité des mélanges granulaires

L'empilement granulaire d'un mortier détermine sa compacité, sa porosité et ses performances mécaniques [Benachour et al. 2008], mais également son ouvrabilité à l'état frais.

Par exemple, pour des mélanges binaires, testés dans l'eau pour une bonne homogénéité, et composés d'une proportion variable de petits grains, [Robinson et al. 2002] montrent que la stabilité d'une masse de grains inclinée d'un angle donné est minimale avec une proportion de petits grains inférieure à 30 % en volume. Cela signifie qu'un mélange granulaire binaire contenant moins de 30 % de petits grains s'étalement plus facilement qu'un mélange binaire avec plus de 30% de petits grains. Ce résultat est cohérent avec notre choix d'un mortier binaire basé sur des proportions à 70 %-30 % pour deux classes de grains siliceux (1,25 mm et <0,16 mm), et qui présente un étalement maximal parmi les différentes proportions testées.

Afin de renforcer le choix des formulations de mortier à squelette granulaire déstabilisé, il est utile de quantifier leur compacité et de la comparer à celle des mortiers de référence, faits avec le squelette granulaire complet du sable normalisé. Pour le squelette granulaire complet (de référence), la compacité est évaluée à 68% (Figure III-16).

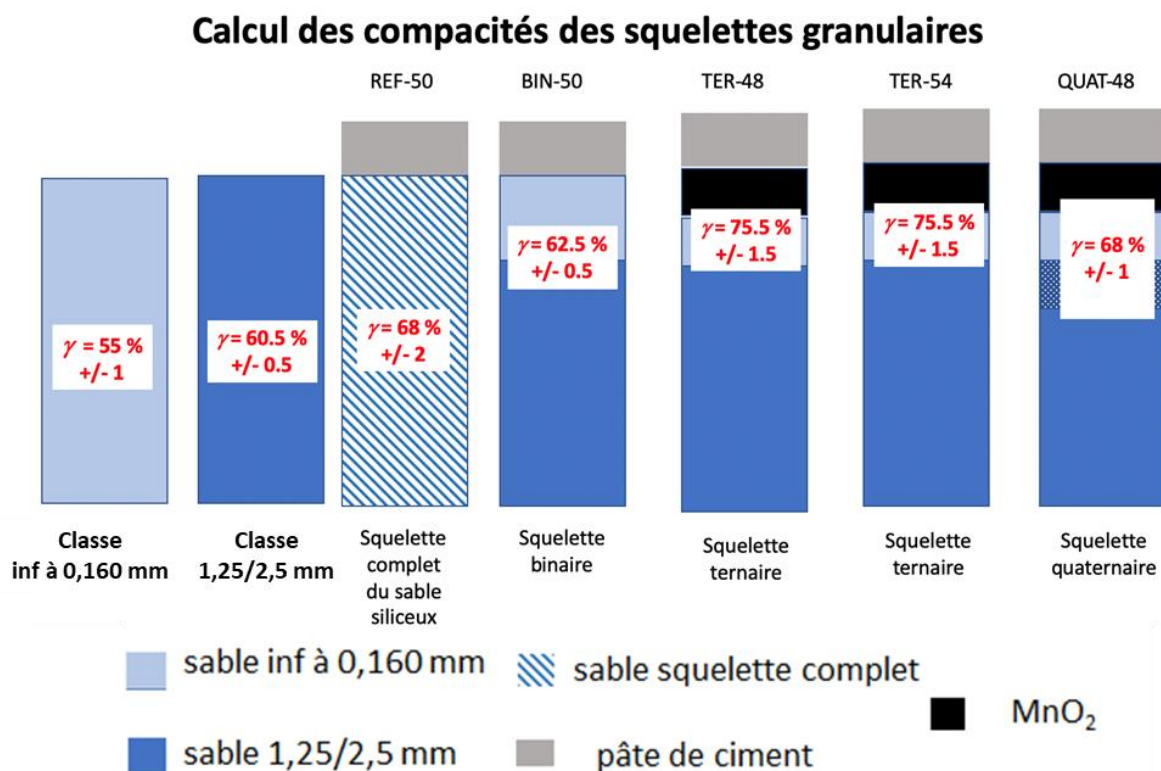


Figure III-16 : Résultats de la compacité expérimentale des différents mélanges granulaires de l'étude

Comme décrit dans la Section 3, nous avons mesuré les volumes apparents et les volumes de vides des constituants des différents squelettes granulaires considérés dans cette étude. Cela permet de déterminer la compacité expérimentale γ des squelettes granulaires (Figure III-16). Pour les classes granulaires considérées seules, γ vaut 60,5% pour la classe 2,5 > d_1 > 1,25 mm et 55% pour la classe granulaire 0,160 mm > d_2 > 0,080 mm. Avec ces valeurs, on est en-dessous des compacités décrites en pratique à 60-64% par [De Larrard 1999]. Ces résultats s'expliquent par la forme de nos grains, qui sont plutôt allongés que sphériques, et par leur distribution de taille étalée.

Pour le squelette binaire (70% de 1,25/2,5 mm et 30% de grains < 0,160 mm), la compacité baisse à 62,5%. Lorsqu'on y ajoute la poudre de piégeur, on obtient une compacité $\gamma=75,5\%$ (mélanges ternaires). De la même manière, l'ajout de granules de piégeur influe sur la compacité : le squelette du mortier quaternaire retenu a une compacité $\gamma=68\%$. Cette valeur est plus élevée que pour le mélange binaire, mais plus réduite que les mélanges ternaires. La compacité du mélange quaternaire est égale à celle du mélange de référence (composé de toutes les classes granulaires).

Globalement, la déstabilisation des squelettes granulaires par rapport au squelette de référence donne une compacité plus élevée (mélanges ternaires) ou égale (mélange quaternaire).

A titre de comparaison, calculons la compacité virtuelle d'un amas de grains avec deux tailles distinctes d_1 et d_2 , en distinguant deux cas [De Larrard 1999] : soit il existe des interactions entre les deux classes de tailles d_1 et d_2 , soit d_1 et d_2 sont suffisamment différentes pour considérer l'absence d'interactions.

En première approche, considérons le cas sans interactions. On utilise des granulats de même nature siliceuse, avec une proportion massique de 70 % pour la classe 1,25/2,5 mm (gros grains à d_1) et 30 % pour la classe <0,160 mm (petits grains à d_2). Avec une masse volumique apparente moyenne de 1,63 g/cm³ +/- 0,07 pour la classe 1,25/2,5 mm (mesurée sur trois échantillons de 435 à 790 g et 250 à 500 cm³) et 1,43 g/cm³ +/- 0,01 pour la classe <0,160 mm (mesurée sur trois échantillons de 215 à 440 g et 150 à 305 cm³), on obtient des proportions volumiques $y_1 = 0,673$ soit 67,3 % de 1,25 mm et $y_2 = 0,327$ soit 32,7 % de 0,160 mm ($y_1 + y_2 = 1$).

Dans ce cas, selon [De Larrard 1999], la compacité γ du mélange est :

$$\gamma = \Phi_1 + \Phi_2$$

où Φ_i est le volume partiel occupé par chaque classe granulaire dans l'unité de volume du mélange granulaire ; c' est un volume relatif de solide.

On a alors par définition :

$$y_1 = \frac{\Phi_1}{\Phi_1 + \Phi_2} \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{\Phi_2}{\Phi_1 + \Phi_2}$$

On note β_1 (respectivement β_2) la compacité résiduelle des grains de la classe 1 (respectivement de la classe 2), mesurée isolément (i.e. quand la classe granulaire est considérée seule).

Si les gros grains sont dominants en proportion ($y_1 \gg y_2$), ils remplissent le volume disponible sans tenir compte des petits grains présents et la compacité se définit par :

$$\gamma = \beta_1 + \Phi_2 = \beta_1 + (\Phi_1 + \Phi_2)y_2 = \beta_1 + \gamma * y_2$$

Soit
$$\gamma = \frac{\beta_1}{1 - y_2}$$

Pour le mélange binaire de notre étude on a donc :

$$\gamma = \frac{\beta_1}{1 - y_2} = \frac{0,605}{1 - 0,327} = 0,899 \quad \text{soit} \quad \gamma = 89,9\%$$

La compacité virtuelle γ est donc nettement supérieure à la compacité expérimentale de 68%.

En prenant en compte l'effet de paroi, on obtient une compacité de :

$$\gamma = \frac{\beta_2}{1 - \left(1 - \beta_2 + b_{21} * \beta_2 \left(1 - \frac{1}{\beta_1}\right)\right) y_1} = \frac{0,55}{1 - (1 - 0,55) * 0,673} = 0,789$$

Soit $\gamma = 78,9\%$. La compacité virtuelle γ en prenant en compte l'effet de paroi est toujours supérieure à la compacité expérimentale de 68 %. L'approche théorique présente donc des limitations dès le squelette binaire, elle n'a donc pas été menée plus avant.

5.4.2. Temps de prise Vicat

Afin de garantir l'utilisation industrielle des mortiers, le cahier des charges du projet MACH³ impose un temps de prise Vicat compris entre 3 h et 24 h. Le début de prise doit être supérieur à 3 h pour écarter tout risque de prise dans le malaxeur. Le colis de déchets cimenté ne doit subir aucun choc violent pendant la prise, qui risquerait de l'endommager. C'est pourquoi il est souhaitable que le temps de prise ne soit pas trop long, afin de pouvoir évacuer les colis rapidement vers une zone de stockage, sans prendre de risques.

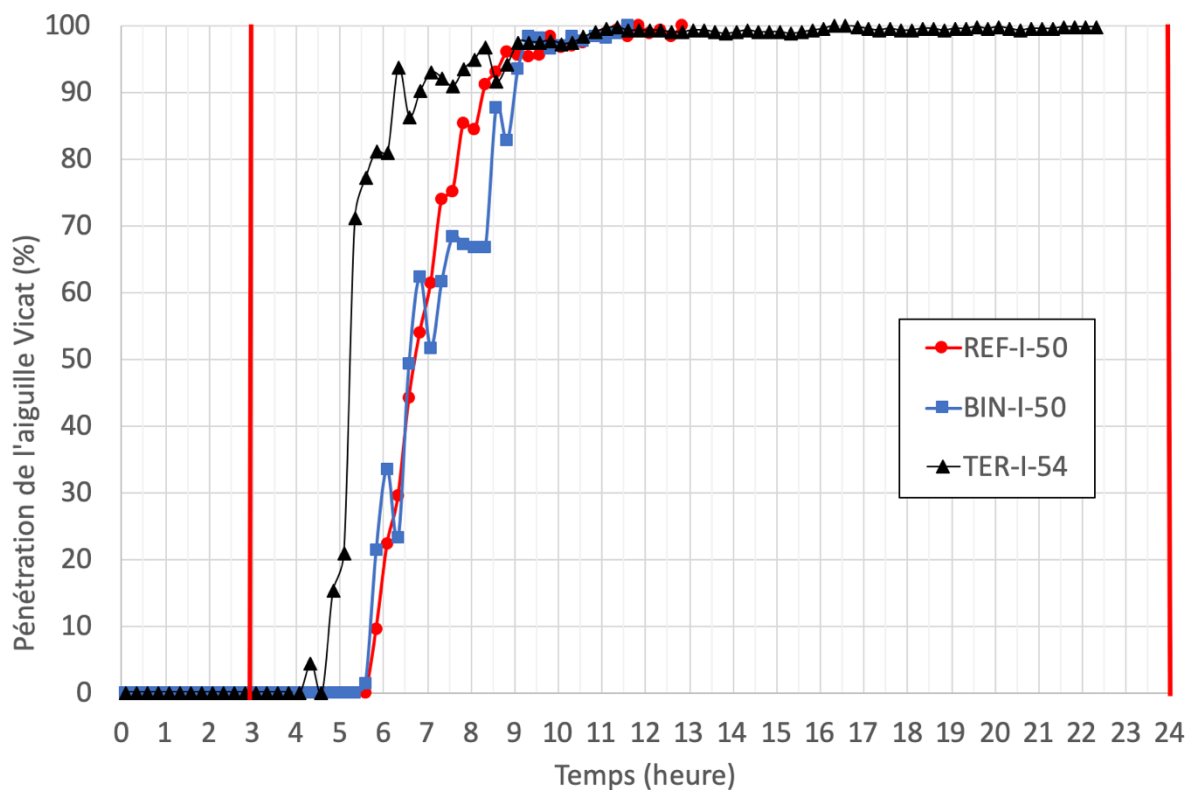


Figure III-17 : Etude de la prise des mortiers à base de ciment CEM I - profondeur de pénétration de l'aiguille Vicat (en % de la profondeur totale de 40mm) en fonction du temps.

Pour les mortiers à base de CEM I, la Figure III-17 représente l'évolution de la profondeur de pénétration de l'aiguille Vicat en fonction du temps ; les lignes verticales en rouge donnent l'intervalle de temps de prise requis. Le mortier de référence REF-I-50 (en rouge) présente un début et une fin de prise quasiment similaires au mortier binaire BIN-I-50. La modification du squelette granulaire ne semble pas affecter la prise du mortier. Par contre, l'ajout de MnO_2 impacte légèrement le temps de début de prise, avec un temps de début de prise de près de 5h (mesuré à (5/40) mm/mm soit 12,5 %), au lieu de près de 6 h. pour les mortiers REF-I-50 et BIN-I-50. Le temps de fin de prise (mesuré à (38/40) mm/mm soit 95 %) ne présente pas de différence significative, quel que soit le mortier au CEM I considéré.

Malgré un début de prise plus rapide, le mortier ternaire TER-I-54 retenu respecte le cahier des charges, avec une prise comprise entre 3 et 24 heures.

La Figure III-18 représente les temps de prise de mortiers à base de CEM V. Le mortier de référence REF-V-50 présente un temps de début de prise de près de 11 h, et une fin de prise de 16h. Le mortier binaire a un début de prise très proche (de l'ordre de 10 h), mais un temps de fin de prise beaucoup plus long, obtenu après 20 h seulement. Comme pour le mortier au CEM I, l'ajout de MnO₂ sous forme de poudre diminue le temps de début de prise, avec une valeur de 7 h à 7 h30 (mortiers TER-V-48 et TER-V-50). Pour le mélange de poudre et granules de MnO₂ du mortier quaternaire, le temps de début de prise est le plus rapide, avec une valeur de 6 h15 (+/-5 minutes).

L'ajout de MnO₂ sous forme de poudre ou de (poudre+granules) diminue aussi significativement le temps de fin de prise par rapport aux mortiers de référence ou binaire : il vaut 15h pour les deux ternaires TER-V-48 et TER-V-50, et 10h45 (+/- 5 minutes) pour le QUAT-V-48, contre 16h (REF-V-50) et 20h (BIN-V-50). Par contre, le E/C (compris entre 0,48 et 0,50) n'influe pas significativement les temps de prise des mortiers TER-V.

En conclusion, malgré une accélération des temps de début et fin de prise, l'ensemble des mortiers ternaires et quaternaires au CEM V convient donc en termes de temps de prise.

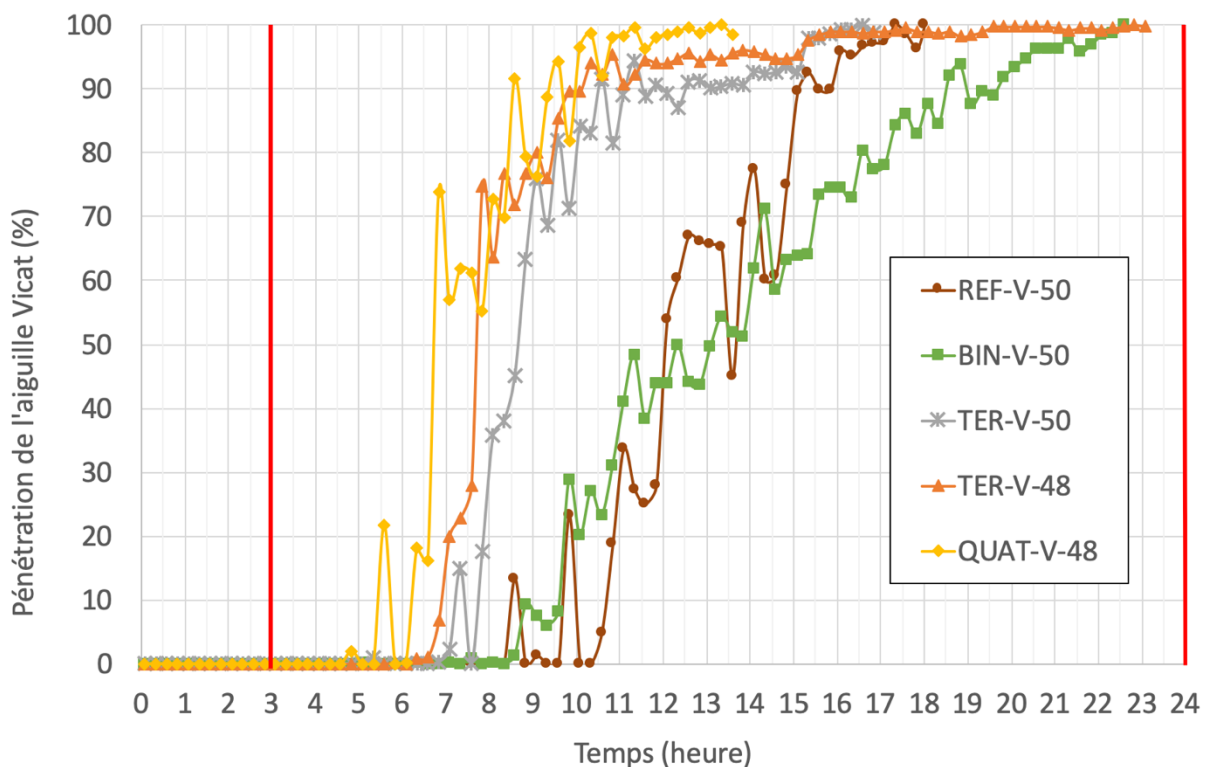


Figure III-18 : Etude de la prise des mortiers à base de ciment CEM V - profondeur de pénétration de l'aiguille Vicat (en % de la profondeur totale de 40mm) en fonction du temps.

5.4.3. Homogénéité de la microstructure observée

L'homogénéité de la microstructure des mortiers ternaires et quaternaires, en particulier vis-à-vis de la répartition du MnO₂ en poudre ou en granules a été analysée au MEB.

La Figure III-19 (gauche) présente la microstructure typique du mortier REF-I-50, avec des amas de Portlandite présents à l'interface entre pâte et granulat. Pour le mortier ternaire TER-I-54, la Figure III-19 (droite) montre une excellente répartition du MnO_2 . Les amas de Portlandite sont observés en taille et en quantité beaucoup plus limitée.

De même, pour le mortier ternaire TER-V-48, il reste des amas de Portlandite (Figure III-20, gauche). L'effet de paroi, pour lequel les grains les plus fins sont davantage présents à l'interface pâte/granulat, est bien observé (Figure III-20, droite). Ce mortier, ainsi que le TER-V-50, présentent une bonne homogénéité de la répartition du MnO_2 , de la même façon que pour le TER-I-54.

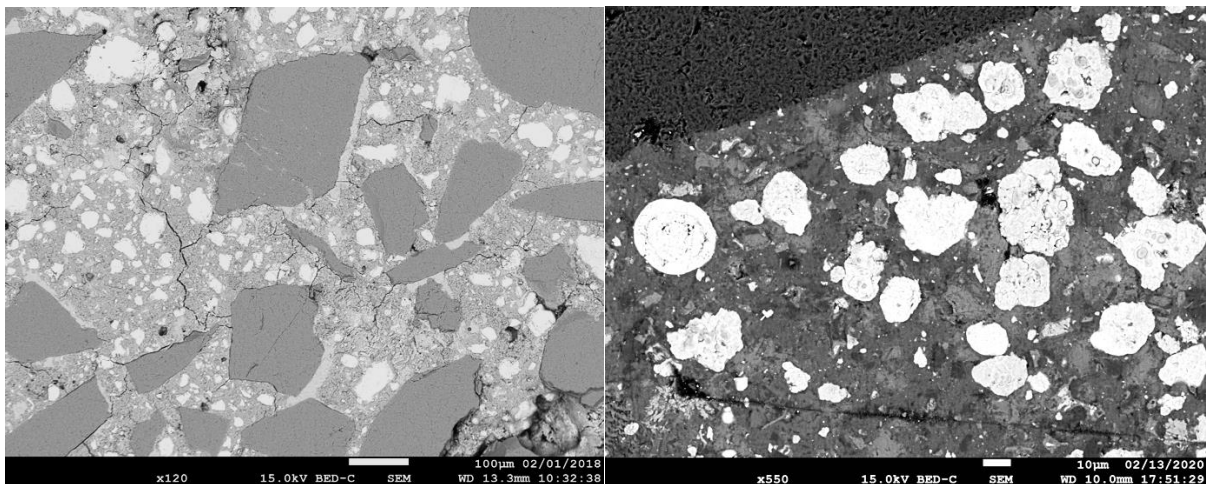


Figure III-19 : Observation au MEB en mode BSE de la microstructure typique (à gauche) d'un mortier REF-I-50 (grossissement x120) et (à droite) du mortier TER-I-54 (grossissement x550). Les fissures observées sont liées à la préparation des échantillons (séchage et surtout présence prolongée sous vide).

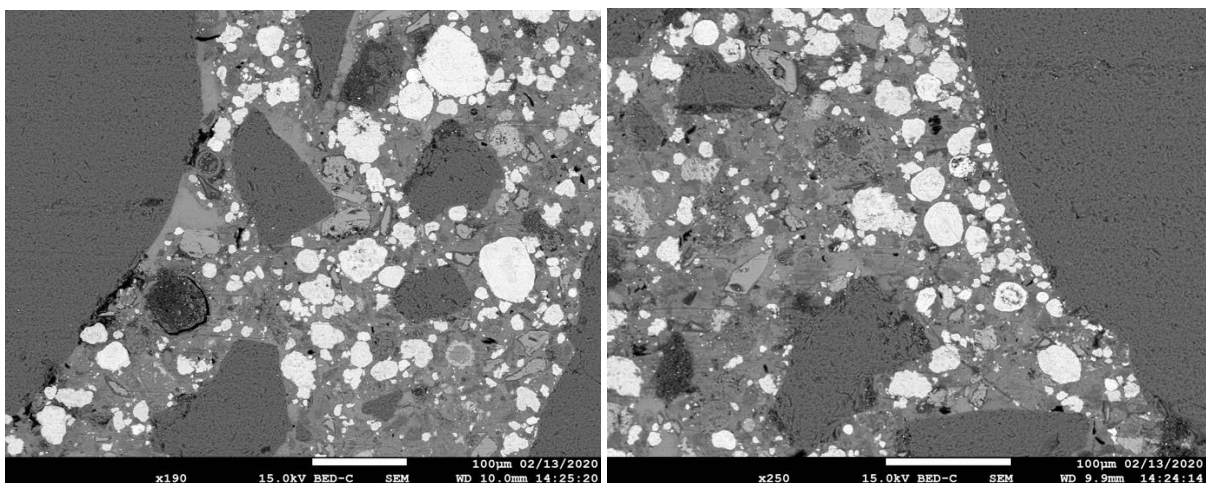


Figure III-20 : Observation au MEB en mode BSE de la microstructure typique d'un mortier TER-V-48 (grossissement x190 à gauche et x250 à droite)

La Figure III-21 montre la microstructure d'un mortier substitué avec des granules de cendres volantes : celles-ci ne sont pas endommagées. Elles ont résisté au malaxage réalisé pour la fabrication du mortier. Par contre, pour un mortier quaternaire fait avec des granules de MnO_2 (Figure III-22), les granules ne sont pas aussi bien préservés. Elles ont été cassées, mais elles

ne sont pas trop dispersées dans la pâte de ciment. Le maintien d'une porosité intra-granule semble donc compromise.

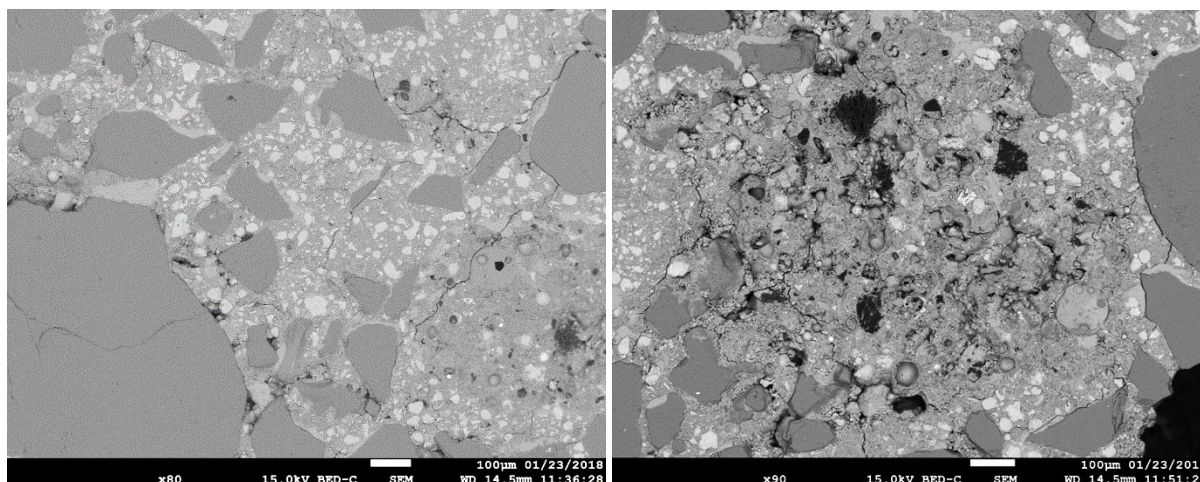


Figure III-21 : Observation au MEB en mode BSE de la microstructure typique d'un mortier substitué en partie par des granules de cendres volantes (grossissement x80 à gauche et x140 à droite)

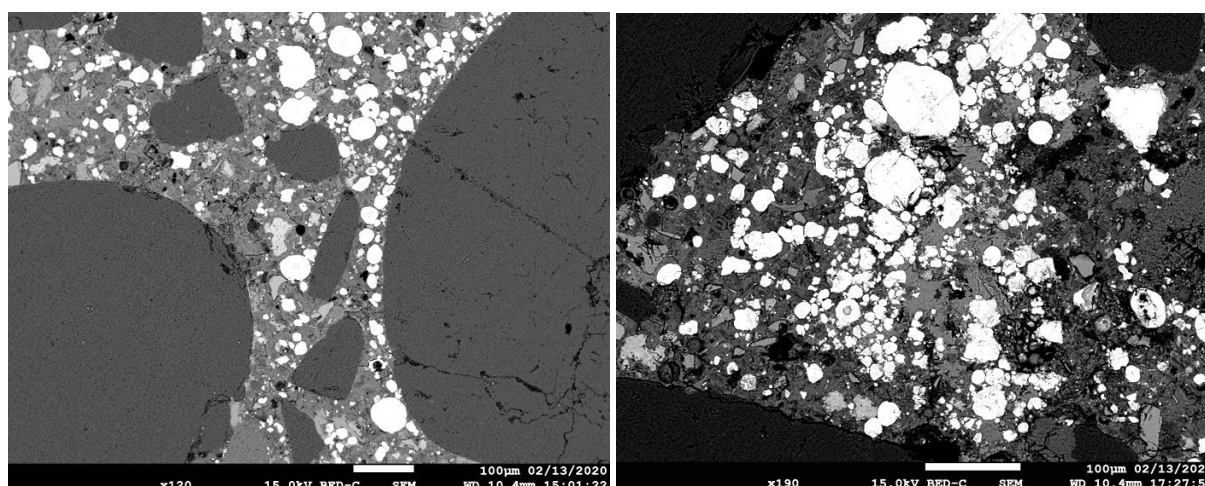


Figure III-22 : Observation au MEB en mode BSE de la microstructure typique d'un mortier QUAT-V-48 (grossissement x120 à gauche et x190 à droite)

6. Conclusions

Ce chapitre a développé une approche de formulation de mortiers incorporant une poudre fine de MnO_2 , analogue du piègeur, en quantité significative (10 % de la masse totale), avec l'objectif de préserver le transfert de gaz, nécessaire au piégeage.

L'idée principale de cette approche est de compenser l'effet filler de la poudre de MnO_2 par une déstabilisation limitée du squelette granulaire d'un mortier de référence, choisi comme étant le mortier normalisé pour l'évaluation de la résistance des ciments hydrauliques. Deux ciments Portland, pur et composé, ont été retenus, le second pour ces additions pouzzolaniques qui doivent consommer davantage d'eau que le CEM I et fournir un réseau poreux contenant moins d'eau, donc davantage favorable au transfert de gaz.

Parmi les contraintes industrielles, l'exigence sur la fluidité élevée (étalement d'au moins 20 cm au cône ASTM) est la plus forte, et a piloté le choix des modifications du squelette granulaire. En effet, toutes les formulations testées se basent sur le mortier normalisé (dosé à 450 kg de ciment/m³ de mortier), et leurs performances mécaniques sont systématiquement au-dessus de l'exigence de 20 MPa à 7 jours en cure endogène. Pour la même raison, l'absence de ressuage à 24h, de ségrégation significative ou de retrait excessif sont attribués au fait que l'on déstabilise le mortier normalisé de façon limitée.

Ainsi, la déstabilisation opérée commence par ne retenir que deux classes granulaires du sable normalisé, en maximisant l'étalement, et en bon accord avec la littérature **[De Larrard 1999]** ; **[Robinson et al. 2002]** qui recommande de conserver une majorité de gros grains (ici 70 % en masse de grains compris entre 1,25 et 2,5 mm), complétés par des grains plus fins (ici 30 % de grains de taille < 0,160 mm). Il s'agit de mortiers binaires (au CEM I ou au CEM V).

A partir des mortiers binaires, l'ajout de MnO₂ en poudre est opéré à la proportion requise (10 %), en remplacement massique partiel de la classe granulaire fine (<0,160 mm) ; seul le rapport (E/C) est alors optimisé. Le respect de l'étalement fournit un mortier au CEM I à E/C=0,54 (dénommé TER-I-54) et au CEM V à E/C=0,48 et 0,50 (TER-V-48 et TER-V-50).

Afin de disposer de mortiers incorporant des granules poreux de MnO₂ (réalisés par cimentation à froid), une partie de la classe granulaire 1,25/2,5 mm a été remplacée par différentes proportions de granules dans un mortier au CEM V, qui dispose d'un plus grand étalement que le mortier ternaire au CEM I retenu. Comme il n'est pas possible de préserver la grande fluidité du mortier et de respecter les 10 % de MnO₂, l'incorporation de granules est complétée en substituant une partie de la classe granulaire fine par de la poudre de MnO₂. La formulation incorporant un maximum de granules en emploie 3,4 % et donne une formulation dénotée QUAT-V-48, à un E/C=0,48.

Les propriétés de base de ces formulations sont décrites dans les tableaux III-4 et III-5, en termes d'étalement, de performances mécaniques à 7 jours de cure endogène, de ressuage à 24h et de ségrégation, et de retrait à 300 jours de cure endogène.

En complément, l'étude théorique de compacité montre que les mortiers ainsi formulés ont une compacité égale ou supérieure à celle du mortier normalisé de référence, ce qui explique que notamment, le retrait à 300 jours de cure endogène soit similaire à celui des mortiers de référence pour l'ensemble des mortiers retenus.

Pour tous les mortiers incorporant du MnO₂ (en poudre ou en granules), le temps de début de prise est diminué par rapport aux mortiers sans MnO₂. Le temps de fin de prise n'est impacté que pour les mortiers au ciment CEM V. L'ensemble reste dans la gamme exigée par l'application industrielle (3-24 h).

Finalement, la microstructure des mortiers est observée au MEB, et montre une excellente homogénéité de la répartition du MnO₂. Par contre, contrairement aux granules de cendres volantes (testées en approche préliminaire), l'intégrité des granules de MnO₂ n'est pas conservée par le malaxage et la cure.

L'ensemble des formulations est donné dans le Tableau III-7 ci-dessus.

Tableau III-7 : Formulation (en g et en L) des mortiers de référence et des mortiers prometteurs retenus

Référence matériau	Pâte brevet CEA	REF-I 50	TER-I 54	REF-V 50	TER-V 48	TER-V 50	QUAT-V 48
Type de ciment	CEM I	CEM I	CEM I	CEM V	CEM V	CEM V	CEM V
E/C	0,6	0,5	0,54	0,5	0,48	0,5	0,48
Eau (g)	26,25	225	243	225	216	225	216
Ciment (g)	43,75	450	450	450	450	450	450
MnO ₂ en poudre (g)	30	0	202,5	0	202,5	202,5	162
granules MnO ₂ (g)							68
Sable (granulométrie complète)	0	1350	0	1350	0	0	0
Classe granulaire du sable (2,5 mm > d > 1,25 mm)	0	0	945	0	945	945	877
Classe granulaire du sable (0,160 mm > d > 0,063 mm)	0	0	202,5	0	202,5	202,5	243
Super-plastifiant	0	9	9	9	9	9	9
Volume total (litres)		1,0	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9

Nous allons voir au Chapitre 4 qui suit comment ces observations vont influencer le réseau poreux et les propriétés de transport de gaz des mortiers retenus.