Matrices cimentaires d'immobilisation et piégeage de tritium

Pour le conditionnement et le stockage des déchets radioactifs de façon durable, les matériaux cimentaires sont largement utilisés dans l'industrie nucléaire. Ils présentent l'avantage d'être peu coûteux et facilement disponibles, en plus d'une mise en œuvre (élaborée à température ambiante, et à pression atmosphérique) peu contraignante, contrairement à la vitrification par exemple. Pour être acceptés, les déchets immobilisés dans une matrice cimentaire doivent constituer un bloc solide, manipulable, résistant aux chocs et compatible avec un ensemble d'épreuves techniques fixées par l'Andra **[CEA 2008].**

Afin de disposer des éléments indispensables pour formuler des matrices cimentaires composites pour le piégeage d'hydrogène et de tritium, ce chapitre présente les notions principales sur les matrices cimentaires d'immobilisation, et les solutions existantes permettant de disposer d'un mortier fluide et à réseau poreux contrôlé incorporant une poudre (forme actuelle du piégeur). Nous verrons ensuite quel est le comportement typique d'un matériau cimentaire Portland soumis à un rayonnement ionisant. Les piégeurs existants, et le mode d'action du piégeur retenu, sont ensuite explicités. Le chapitre se clôt par le développement des verrous scientifiques auxquels le travail de thèse va devoir répondre.

1. Matrices cimentaires d'immobilisation

Cette première partie s'articule autour du squelette granulaire des matrices cimentaires, des ciments Portland, de leur composition et des hydrates qui composent leur structure durcie, ainsi qu'aux propriétés associées au caractère poreux du matériau.

1.1. Notions de pâte de ciment, mortier et béton

On obtient un mortier ou un béton en malaxant des granulats (sable ou sable + gravier) avec du ciment et de l'eau dans un malaxeur, avec ajout d'adjuvants si nécessaire (voir Figure I-1). Les adjuvants, généralement mélangés à l'eau avant d'être mélangés au ciment et aux granulats, sont de différents types : réducteurs d'eau, plastifiants, entraîneurs d'air, modificateurs de prise (retardateurs, accélérateurs), hydrofuges, etc.

Concernant le squelette granulaire, D_{max} représente le diamètre du plus gros granulat. Si D_{max} est supérieur à 4 mm, il s'agit d'un béton, sinon (si D_{max} est inférieur à 4 mm) il s'agit d'un mortier **[Dupain et al. 2000] [Neville 2000]**.



Le squelette granulaire est composé de différents types de granulats qui, selon leur taille, sont des sables, graviers, cailloux, etc. Les différents grains sont rendus cohésifs par la pâte de ciment jouant le rôle de « colle ». On appelle pâte cimentaire, liant, ou pâte liante, le mélange de ciment, d'eau et d'adjuvants. On parle de pâte de ciment pure en l'absence de granulats. Pour obtenir des mortiers homogènes dans tout leur volume ou d'une gâchée à l'autre, il est important de s'intéresser à la mise en œuvre (temps et vitesse de malaxage, température, compactage), à la composition du mélange et aux conditions de cure, car ils influent considérablement la qualité de ce dernier. Ainsi, grâce aux paramètres de formulation du matériau cimentaire, il est possible de piloter non seulement ses performances mécaniques,

ses variations dimensionnelles, mais aussi sa porosité et ses propriétés de transport de fluide.

1.2. Le squelette granulaire

La qualité des granulats a une importance capitale sur la qualité d'un mortier ou d'un béton, puisqu'ils représentent les ¾ de son volume. Il existe plusieurs types de granulats : calcaires, silico-calcaires ou siliceux, roulés ou concassés, et l'accroche de la pâte de ciment est différente selon la nature du granulat. Les granulats impactent directement les propriétés primordiales d'un béton (durabilité, résistance notamment). Il est donc important de choisir leurs caractéristiques (surface spécifique, porosité, forme et réactivité chimique) en fonction des propriétés attendues.

Ainsi, le ratio massique Granulats-sur-Ciment (G/C) influence la résistance en compression des bétons. Selon **[Neville 2000]**, un rapport massique (G/C) de l'ordre de 3 permet d'obtenir de meilleures performances qu'avec des valeurs plus élevées (voir Figure I-2). En effet, pour assurer une cohésion efficace des granulats, la pâte de ciment doit être en proportion suffisante par rapport aux granulats.



Figure I-2 : Influence du ratio massique Granulats sur Ciment (G/C) (valeurs de 3, 4.5, 5 et 6) et du rapport massique eau-sur-ciment (E/C) sur la résistance en compression à 7 jours de bétons **[Neville 2000]**

1.2.1. Nature des granulats

L'accroche d'une pâte de ciment Portland est meilleure sur des granulats calcaires [Neville 2000]. Par contre, le quartz (granulat siliceux) a une meilleure résistance à la compression que le calcaire. Si le squelette granulaire est bien constitué, c'est-à-dire s'il est suffisamment compact pour que les charges mécaniques passent majoritairement par le squelette et pas par la pâte, un mortier ou un béton aux granulats siliceux résiste davantage qu'un mortier ou un béton aux granulats calcaires [Neville 2000] [Agostini et al. 2010] [Torrenti et al. 2014]. D'un point de vue économique, il est plus intéressant (car plus facile) de concasser du calcaire que de la silice. Souvent, les granulats siliceux sont des granulats naturels comme le sable de mer (exemple : sable de Leucate, France).

1.2.2. Optimisation du squelette granulaire

L'optimisation du squelette granulaire est liée non seulement à la taille des granulats, mais également à leur distribution de tailles (ou distribution granulométrique).

Classification des granulats selon leur taille :

Un squelette granulaire peut être constitué de granulats de nature, de forme et de taille très variée. Dans le domaine du Génie Civil, les granulats sont classés essentiellement selon leur taille (voir Tableau I-1).

Familles	Dimensions	Caractéristiques
Fillers	0/D	D < 2 mm avec au moins 85 % de passant à 1,25 mm
Sables	0/D	D = 0 et D ≤ 4 mm
Graves	0/D	D ≥ 6,3 mm
Gravillons	d/D	d ≥ 2 mm et D ≤ 63 mm
Ballasts	d/D	d = 31,5 mm et D = 50 mm ou 63 mm

Tableau I-1 : Différentes familles de grains composant un squelette granulaire de béton (d = diamètre minimal, D = diamètre maximal)

Notion de compacité du squelette granulaire :

La distribution de taille des grains du squelette est généralement optimisée afin d'obtenir une compacité maximale des grains, et donc un minimum de vide dans le matériau. En effet, un minimum de vides assure un maximum de performances mécaniques. Cela permet également de réduire la quantité de ciment mise en œuvre et d'obtenir une meilleure durabilité **[Chanvillard et al. 1996]**.

La compacité C ou γ ou fraction solide F_s [Chanvillard et al. 1996] [De Larrard 1999] [Roquier 2016] est désignée comme le volume des éléments solides (granulats, grains de sables, etc.) rapporté au volume total :

$$\gamma = C = F_s = \frac{V_s}{V_{app}} = \frac{V_s}{V_s + V_p}$$

Où V_s correspond au volume des éléments solides, V_p au volume des pores et V_{app} correspond au volume apparent du milieu considéré (il est égal à la somme de V_s et V_p).

La compacité C est également reliée à la notion de porosité ϕ (ou ε), qui représente le volume de pores rapporté au volume apparent V_{app}. Par définition :

$$\gamma + \phi = C + \phi = F_s + \varepsilon = 1$$

En théorie, la compacité maximale d'un mélange ordonné de sphères de même taille est égale à 0,74 [**De Larrard 1999**] [**Roquier 2016**], ce qui correspond en cristallographie à un arrangement type hexagonal compact ou cubique à faces centrées. Pour optimiser la compacité d'un tel mélange, il faut utiliser des grains sphériques de taille différente afin de combler les vides présents entre les sphères. Ce principe est illustré par le modèle apollonien de Apollonius de Perge, qui correspond à l'empilement théorique optimal (voir Figure I-3).



Figure I-3 : Empilement apollonien de particules [Roquier 2016]

En pratique, les granulats ne sont pas parfaitement sphériques. Leur taille n'est maîtrisée que dans des gammes (entre deux tailles limites), appelées classes granulaires, qui sont obtenues par tamisage. Les notions théoriques de compacité et l'étude de son optimisation **[De Larrard 1999] [Roquier 2016]** sont toutefois des guides très utiles dans la conception d'un matériau cimentaire.

Ainsi, le concept de compacité des mélanges granulaires est utilisé pour toutes les catégories de béton et peut s'utiliser même en présence de poudres (fines ou fillers). Celles-ci permettent justement de remplir plus facilement de remplir les vides autour de granulats significativement plus gros (sables, graves ou gravillons, voir Tableau I-1 et Figure I-4 ci-dessous).



Le volume de pâte décroît de (a) vers (b) et (c)

Figure I-4 : Compacité d'un squelette granulaire en fonction de la granularité et des corrections effectuées à partir d'un squelette grossier **[Bernier 2004]**

Supposons un mélange incompressible de grains faits de sphères parfaites **[De Larrard 1999]**. Si l'on considère le cas le plus simple d'un mélange binaire (à deux classes granulaires), il y a une distinction à faire entre le cas « où les gros grains sont dominants » (voir Figure I-5 à gauche) ou celui « où les grains fins sont dominants » (voir Figure I-5 à droite). Dans les deux cas, les grains sont considérés *sans interaction*, c'est-à-dire que la taille caractéristique de chaque classe d₁ et d₂ est telle que d₁ >> d₂.

Ainsi, un squelette où les gros grains sont dominants est plus facilement proche de la compacité optimale qu'un squelette où les petits grains dominent.



Figure I-5 : Mélange binaire sans interaction où (à gauche) les gros grains sont dominants (à droite) les grains fins sont dominants [De Larrard 1999]



Figure I-6 : Evolution de la compacité d'un mélange binaire sans interaction en fonction de la proportion de grains fins [De Larrard 1999]

Pour les mélanges binaires, sur la Figure I-6, on peut suivre l'évolution de la compacité granulaire ici nommée γ (et pas C ou F_s comme dans d'autres publications). La compacité granulaire γ est représentée en fonction de la proportion y₂ des grains fins dans le mélange. γ évolue depuis le mélange ne contenant que des gros grains (à gauche) jusqu'au mélange ne contenant que des gros grains (à gauche) jusqu'au mélange ne contenant que des des gros grains (à gauche) jusqu'au mélange ne contenant que des grains fins (à droite). Avec les hypothèses ci-dessus (grains sphériques à deux classes d₁ et d₂ sans interaction et mélange incompressible), **[De Larrard 1999]** montre

que la compacité optimale est obtenue pour une proportion volumique y₂ d'environ 30 % de grains fins. Cette valeur varie légèrement en fonction des diamètres des grains des deux classes considérées.

Par ailleurs, si l'on se contente de déverser sphères de même diamètre dans un volume donné, on obtient un arrangement naturel avec une compacité beaucoup plus basse que l'optimum de 0,74. Pour s'approcher de ce maximum, on utilise la *vibration* du mélange granulaire, qui permet d'améliorer l'arrangement. Dans le cas des bétons auto-plaçants, qui sont des bétons très fluides, la mise en place se fait sans vibration. En effet, si l'on perturbe le squelette granulaire d'un béton très fluide, l'homogénéité d'un béton frais est considérablement dégradée. Ceci peut se manifester par des phénomènes de *ségrégation* et/ou de *ressuage* [De Larrard 1999]. Quand les grains les plus denses ou volumineux migrent au fond du volume à remplir, alors que les autres remontent à la surface, on parle de *ségrégation* du béton. Dans le cas du *ressuage*, les grains ont un mouvement d'ensemble vers le bas ce qui conduit l'eau inter-granulaire à percoler vers le haut. Ce cas est observé notamment en présence d'un excès d'eau dans le mélange (granulats + ciment + eau). En cas de ressuage, on observe une pellicule d'eau plus ou moins épaisse en surface. Ces phénomènes peuvent avoir lieu en même temps, surtout en cas de surdosage d'eau [Neville 2000].

Squelette granulaire continu ou discontinu ?

En pratique, un squelette granulaire est caractérisé par la proportion volumique ou massique en grains de chaque classe granulaire présente. Chaque classe granulaire est obtenue de façon normalisée par tamisage au travers de tamis de maille carrée, dont la taille D suit une progression géométrique.

Pour un sable, les principales classes normalisées et continues sont : <0,063 mm (c'est le fond de la colonne à tamiser) ; 0,063 mm<d<0,125 mm ; 0,125 mm<d<0,250 mm ; 0,250 mm<d<0,500 mm ; 0,500 mm<d<1 mm ; 1 mm<d<2 mm ; 2 mm<d<4 mm.

Un squelette granulaire *continu* correspond au cas où les différentes classes sont présentes de façon successive dans un diagramme représentant la proportion de grains (% tamisat ou % refus) en fonction de la taille de grain D (Figure I-4). Le squelette granulaire continu est représenté par une courbe granulométrique continue, avec une proportion non négligeable de chaque taille (classe) de grains.

Pour les mélanges à distribution continue, certaines interactions granulaires indésirables sont susceptibles se développer. Il s'agit de l'effet de desserrement, présent si la proportion de grains de petite taille est trop importante, et de l'effet de paroi, qui se produit lorsque des grains très petits (de type fillers ou fines) se placent préférentiellement le long de la paroi des grains les plus gros (Figure I-7). C'est le travail de l'optimisation du squelette granulaire qui va permettre de les éviter.



Figure I-7 : Illustrations de l'effet de desserrement, qui limite le nombre de contacts entre un petit grain et ses proches voisins— voir trait en pointillés- (à gauche) et de l'effet de paroi (à droite) [Roquier 2016]

Méthodes d'optimisation classiques

Une méthode classique de formulation est celle de Dreux-Gorisse **[Torrenti et al. 2014],** qui permet de déterminer les pourcentages de ciment, d'eau et de chaque granulat dans un béton en fonction de ses propriétés attendues : principalement son mode de mise en œuvre (pompé ou non, vibration plus ou moins intense), l'affaissement à l'état frais, la classe de ciment Portland utilisée (représentant la résistance mesurée sur mortier normalisé), et la résistance à la compression à 28 jours.

Comme le note J.M. Torrenti **[Torrenti et al. 2014]**, les différentes méthodes de formulation existantes visent toutes à obtenir un squelette granulaire le plus compact possible. L'idée étant qu'en optimisant la compacité, on minimise les quantités de liant et d'eau dans la formulation, et donc on minimise le coût. De plus, à quantité et qualité de pâte donnée, le mortier qui présentera la meilleure maniabilité aura théoriquement la meilleure compacité. Il existe différentes méthodes empiriques ou théoriques permettant une optimisation granulaire. Elles conduisent à une compacité maximale définie comme une zone dans laquelle il est possible de faire varier les quantités de certains constituants sans modifier de manière importante la compacité du mélange. Toutefois, de nombreuses méthodes ont été remises en cause avec l'évolution des exigences vis-à-vis des propriétés des bétons.

<u>Effet du squelette granulaire sur les performances des mortiers et bétons au ciment Portland</u> En général, la compacité d'un sable est de l'ordre de 65 % (en volume), alors que celle d'un mélange sable-gravillon optimisé est de l'ordre de 80 %. C'est pourquoi les mortiers doivent contenir plus de ciment que les bétons **[Chanvillard et al. 1996]**.

Par ailleurs, la distribution granulométrique, et en particulier la fraction de granulats grossiers, influence fortement les propriétés d'un béton frais et durci, comme le montre par exemple l'étude de **[Meddah et al. 2010]**.



Figure I-8 : Distribution granulométrique des agrégats utilisés par **[Meddah et al. 2010]** ; « sand 0/5 » correspond au sable, G3/8 aux granulats grossiers compris entre 3 et 8mm, G8/15 aux granulats grossiers compris entre 8 et 15mm, et G15/25 aux granulats grossiers compris entre 15 et 25mm

[Meddah et al. 2010] ont étudié l'influence de la composition du squelette granulaire sur la résistance en compression de bétons. Quatre combinaisons de base (C1 à C4) avec trois à quatre classes granulaires, et ayant une distribution de taille et un contenu d'agrégats grossiers différents ont été sélectionnées (cf Tableau I-2 et Figure I-8). Chaque combinaison granulaire comporte des granulats grossiers et une fraction de sable comprise entre 33 et 36,5% en masse du squelette granulaire. Les bétons sont réalisés avec une proportion de ciment Portland pur CEM I constante de 335 kg/m³, un rapport E/C compris entre 0,40 et 0,58 (soit 135-194 kg/m³) avec (ou sans) plastifiant ou super-plastifiant (utilisés chacun à des dosages de 1 à 2% en masse de ciment) pour obtenir un affaissement constant de 70 mm +/-10. Les mélanges C1 et C4 ont un squelette granulaire continu, alors que C2 et C3 ont des squelettes discontinus.

Nom du mélange	n du de sable granulats gr ange < 5mm (%)		ı de rossiers	Fraction de granulats grossiers (kg/m ³)		Quantité totale de granulats grossiers	Proportion de sable (% squelette total)		
(16/111/		3/8	8/15	15/25	3/8	8/15	15/25	(kg/m³)	
C1	618	40	60	0	480	720	0	1200	34
C2	605	20	0	80	250	0	990	1240	33
C3	675	0	50	50	0	585	585	1170	36,5
C4	605	20	40	40	250	495	495	1240	33

Tableau I-2 : Combinaison des fractions granulaires grossières utilisées dans [Meddah et al.2010]



Figure I-9: Evolution de la résistance en compression de bétons (à E/C=0.58) pour 4 squelettes granulaires différents formulés sans plastifiant ou superplastifiant, selon [Meddah et al. 2010]

La Figure I-9 illustre la résistance en compression en fonction du temps pour les mélanges de béton sans adjuvants chimiques fabriqués avec le même E/C de 0,58. Le mélange ternaire C4 (quatre fractions granulaires différentes avec un diamètre maximal de granulat $d_{max} = 25$ mm) montre la résistance à la compression la plus élevée à 28 jours. La résistance à la compression la plus faible a été obtenue en utilisant le mélange ternaire C1, pourtant également continu (il comporte trois fractions granulaires différentes, et $d_{max} = 15$ mm). Les mélanges discontinus C2 et C3, qui ont également un d_{max} égal à 25 mm, ont des résistances à la compression supérieures à C1, mais elles restent inférieures à celles du mélange C4. Si l'on attribue la meilleure performance mécanique à l'effet d'une meilleure compacité du squelette granulaire, alors le mélange C4 avec une distribution continue de taille des grains dispose de la meilleure compacité. En effet, lorsqu'un squelette granulaire est de grande compacité, il présente moins de vides dans le mortier, ce qui conduit à une résistance à la compression plus élevée **[Meddah et al. 2010]**. C'est pourquoi un mélange discontinu peut avoir une bonne résistance à la compression à condition d'avoir une bonne compacité ; l'optimum reste obtenu avec un squelette continu.



Figure I-10 : Evolution de la résistance en compression de bétons composés de 4 squelettes granulaires différents avec 2% de superplastifiant selon **[Meddah et al. 2010]** ; C1-SP2 a un E/C=0,44 ; C2-SP2 a un E/C=0,40 ; C3-SP2 a un E/C=0,42 ; C4-SP2 a un E/C=0,40

Par ailleurs, l'effet de la compacité du squelette granulaire à lui seul n'explique pas les performances d'un béton. En effet, pour maintenir une bonne résistance en compression, la présence d'un super-plastifiant permet de diminuer la quantité d'eau nécessaire, ici à un E/C compris entre 0,40 et 0,44, voir Figure I-10. De cette façon, la qualité de la pâte cimentaire durcie est améliorée, grâce à une meilleure dispersion des grains de ciment dans l'eau au départ de la prise. Dans ce cas, comme observé par de nombreux autres auteurs, **[Meddah et al. 2010]** expliquent que la pâte devient plus résistante que le squelette granulaire, qui devient alors le point faible du béton.

Les auteurs observent enfin l'importance d'une proportion élevée de grains grossiers par rapport aux grains fins (du sable) sur la résistance à la compression (Figure I-11). En effet, lorsque le rapport massique s/g (sable sur granulats grossiers) devient trop important, la résistance à la compression chute. La gamme optimale est obtenue pour des proportions de granulats grossiers de 67 % de la masse totale de squelette granulaire.



Figure I-11 : Evolution de la résistance en compression à 28 jours de bétons en fonction du rapport massique sable-sur-granulats grossiers s/g, issu de **[Meddah et al. 2010]**

1.3. Notions sur la pâte de ciment Portland

En général, le ciment est défini comme un matériau dont les propriétés permettent d'assurer la liaison et la cohésion entre un ensemble compact de fragments de matériaux (les granulats). Lorsqu'il est dit hydraulique, il a la propriété de faire prise et de durcir avec l'eau en raison de réactions chimiques avec celle-ci, et de rester à l'état solide lorsqu'il est immergé dans l'eau. Les ciments hydrauliques les plus répandus, dits ciments Portland, sont principalement constitués de silicates et d'aluminates de calcium anhydres. On peut les classer selon les proportions de leurs constituants anhydres et leur mode de fabrication. Dans ce qui suit, et dans toute la thèse, on se limitera aux ciments hydrauliques Portland purs ou composés.

1.3.1. Composition chimique du ciment Portland pur (CEM I)

Le ciment Portland est constitué essentiellement de matières premières très courantes, d'une part du calcaire (à 70-80 % en masse), et d'autre part des aluminates et silicates présents dans les argiles (20-30 % en masse). **[Neville 2000]**.

Le procédé de fabrication du ciment Portland consiste à broyer finement les différentes matières premières (farine de cru), à les mélanger dans certaines proportions puis à les cuire dans un four rotatif à une température de 1450 °C, température à laquelle le matériau fond partiellement jusqu'à former des nodules connus sous le nom de clinker. Le clinker est refroidi brutalement (on parle de trempe), généralement à l'air, pour donner des produits anhydres (sans eau) très réactifs, puis il est broyé en poudre fine. Lors de ce broyage, on ajoute du gypse CaSO₄.2H₂O pour éviter la prise éclair entre l'une des phases présentes (l'aluminate de calcium anhydre C₃A, où C = CaO, A = Al₂O₃ selon la notation cimentière) et l'eau. Le produit ainsi obtenu correspond au ciment Portland pur, noté CEM I.

Oxydes	% Massique
CaO	60-67
SiO ₂	17-25
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0.5-6
MgO	0.5-4
Alcalins (Na ₂ O)	0.3-1.2
SO ₃	2-3.5

Tableau I-3 : Composition chimique massique du ciment Portland pur CEM I (Source : [Neville 2000])

Le clinker présent dans le ciment Portland est principalement constitué d'oxyde de calcium CaO (ou C), d'oxyde de silicium SiO₂ (ou S en notation cimentière), d'oxyde d'aluminium Al₂O₃ (ou A) et d'oxyde de fer Fe₂O₃ (ou F en notation cimentière) qui à eux quatre représentent environ 95 % en masse (voir Tableau I-3). Dans le clinker, ces oxydes métalliques sont combinés et forment quatre phases principales C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF (voir Tableau I-4) qui sont instables thermodynamiquement à température ambiante. La présence à température ambiante de ces phases instables thermodynamiquement est due à une étape de trempe (généralement à l'air froid) qui est faite lors du processus de fabrication du clinker.

Tableau I-4 : Phases anhydres d'un clinker Portland, où C= CaO, S= SiO₂, F= Fe₂O₃, A= Al₂O₃ en notation cimentière. C₃A et C₄AF forment la célite (Source : [Neville 2000])

Composés	Nom	Teneur (% massique)
C ₃ S	hatrurite, ou alite, silicate tricalcique	45-65
β-C ₂ S	bélite, ou larnite, silicate bicalcique	15-25
C ₃ A	aluminate tricalcique	<15 %
C ₄ AF	alumino-ferrite tétracalcique	<10 %
Gypse	Sulfate de calcium anhydre	<5 %
Autres (CaCO ₃ ,	impuretés	< 2 %
MgO, SO₃, etc.)	mparetes	2 /0

1.3.2. Ciment Portland pur hydraté

En présence d'eau, les silicates et les aluminates de calcium forment des produits d'hydratation qui donnent avec le temps une masse ferme (pâte de ciment durcie). Ils jouent le rôle de « colle » qui solidarise les granulats entre eux pour former un matériau rigide. La pâte de ciment représente de 25 % à 40 % du volume du béton. Les propriétés du béton sont directement liées aux caractéristiques de la pâte de ciment durci. Les produits de l'hydratation sont essentiellement les silicates de calcium hydratés (C-S-H/C-A-S-H), la portlandite CH



(Ca(OH)₂ ou chaux hydratée), les aluminates hydratés et des impuretés (voir Figure I-12). L'Annexe 1 détaille les réactions chimiques d'hydratation.

Figure I-12 : Représentation schématique de la pâte de ciment Portland en cours d'hydratation dans l'eau porale (dépôts de C-S-H en gris foncé, autour des grains de ciment anhydre en blanc, et portlandite en gris clair, précipitée dans l'eau porale – en noir) [Scrivener et al. 2004]

(1)- Les <u>silicates de calcium hydratés</u> (C-S-H) et les <u>silicates et aluminates de calcium hydratés</u> (C-A-S-H)

Les C-S-H occupent environ 50% du volume solide d'une pâte de ciment hydratée. Ce sont des composés non stœchiométriques, mal cristallisés. Ils ont une structure intermédiaire entre les gels et les cristaux (voir Figure I-13), et on parle souvent de gel de C-S-H pour les qualifier.



Figure I-13: Aiguilles de C-S-H à la surface d'un grain anhydre de C₃S, observés en microscopie électronique à transmission (MET) [Bazzoni 2014]

Les C-S-H assurent l'essentiel de la cohésion des matériaux cimentaires et contribuent majoritairement à la résistance mécanique. Ils intègrent souvent des aluminates dans leur

structure, essentiellement par substitution des silicates par des aluminates, et on parle dans ce cas de C-A-S-H (pour silicates et aluminates de calcium hydratés). La composition des C-S-H dépend du rapport molaire CaO/SiO₂, noté (C/S). Leur formule générale est la suivante : $(CaO)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$ avec 0,6 < (x/y) = (C/S) < 2 et 1 < z < 4. La valeur médiane du rapport (C/S) pour un ciment Portland pur est de l'ordre de 1,7-1,8 **[Taylor 1997]**.

La RMN est une technique qui permet de caractériser la structure des C-S-H/C-A-S-H, et en particulier l'environnement chimique des atomes ²⁷Al et ²⁹Si [Richardson1999], [Zhang et al. 2017] [Marchand et al. 2018].

Toutefois, les C-S-H (et les C-A-S-H), à l'échelle atomique, présentent une structure nanocristalline et peuvent s'apparenter à des silicates hydratés naturels tels que la tobermorite 14 Å : Ca₄H₄Si₆O₁₈.8H₂O, (Ca/Si=0,66) et la jennite Ca₈H₄Si₆O₁₈(OH)₈.6H₂O (Ca/Si=1,33). La tobermorite et la jennite se caractérisent par une structure en feuillet comme pour les C-S-H et C-A-S-H. Un autre modèle est possible en intégrant tobermorite et portlandite, pour tenir compte de leur imbrication à l'échelle nanométrique **[Bazzoni 2014]**.



Figure I-14 : Schéma repris de **[Geng et al., Nature Scientific Reports, DOI : 10.1038/srep44032, 2017]** de la structure (a) : d'un C-S-H cristallin (d'après la tobermorite 14 Å) et (b) structures atomiques de C-A-S-H reliées par des aluminates (liaisons indiquées par des cercles en traits pleins). Les sphères bleu, rouge, vert, blanc et jaune correspondent à Si, O, Ca, H et Al respectivement. Les cercles en pointillés montrent les sites vacants de tétraèdres de silicate dans les sites pontants (b). La notation conventionnelle Qn(mAI) est utilisée, afin de décrire la polymérisation de la chaîne d'alumino-silicates, c'est-à-dire que les tétraèdres de silicates sont reliés à n tétraèdres adjacents (SiO4 ou AIO4), dont m sont des AlO4 ; les exposants P et B représentent les sites en Paire et Pontant (Bridging), respectivement.

La Figure I-14(a) représente la structure d'un C-S-H cristallin, dérivée de celle de la tobermorite [Bonaccorsi et al. 2005] : elle est composée de feuillets et comprend une couche de cations de calcium situés entre deux couches de chaînes linéaires, parallèles et théoriquement infinies de tétraèdres de silicate. Ces tétraèdres de silicate forment un motif qui se répète toutes les trois unités, nommé « dreierketten ». Ces unités « dreierketten » signifient que, sur trois tétraèdres, deux partagent leurs deux atomes d'oxygène restants avec un calcium du plan principal nommés Q²_p (en paire, non pontant). Le dernier tétraèdre, dit tétraèdre pontant (ou *bridging*, Q²_b), possède quant à lui deux oxygènes non partagés, dont la charge est compensée par des protons ou des ions calcium présents dans l'inter-feuillet.

Selon la concentration en Ca(OH)₂ en solution, la structure des C-S-H évolue : elle peut être représentée de manière schématique, soit par des longues chaines pour des faibles concentrations, soit par des dimères pour des concentrations plus élevées en Ca(OH)₂ (voir Figure I-15). En effet, les ciments comportant de l'aluminium et selon la teneur en Al, il peut se produire une substitution du silicium par cet élément dans les sites tétraédriques pour former alors des tétraèdres d'aluminates AlO₄, et former ainsi un gel nommé C-A-S-H (Figure I-14 b). Cette substitution est facilitée par l'incorporation d'autres cations tels que Ca²⁺, H⁺ ou Na⁺ dans l'espace inter-feuillet, pour assurer la neutralité électrique des charges.



Figure I-15 : Evolution de la structure des C-S-H (représentation simplifiée) en fonction du rapport Ca/Si [Haas 2012]

(2)- La <u>portlandite</u>, ou chaux hydratée, ou hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ (CH en notation cimentière) :

Elle occupe environ 15-20 % du volume des solides de la pâte de ciment hydratée. La portlandite est généralement cristallisée, avec une morphologie hexagonale (voir Figure I-16). Elle est produite lors de l'hydratation du C₃S et C₂S, en même temps que les C-A-S-H. Dans la pâte de ciment hydraté, elle devient instable et se dissout lorsque le pH devient inférieur à environ 12,5, et on parle alors de lixiviation **[Agostini et al. 2010]**. Elle participe peu au développement de la résistance du béton.

(3) - L'<u>ettringite</u> (ou sel de Candlot)

Le C₃A et le gypse réagissent pour former un tri-sulfo-aluminate de calcium insoluble $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$ appelé ettringite (ou AFt) **[Thiery et al 2017]**. Ce composé très bien cristallisé se présente sous forme d'aiguilles très fines (voir Figure I-16). Le C₄AF a un rôle similaire au C₃A. En effet, le gypse réagit également avec le C₄AF pour former un sulfo-ferrite de calcium.



Figure I-16 : Plaquettes hexagonales d'hydroxyde de calcium (portlandite) et aiguilles d'ettringite dans un ciment Portland hydraté, en Microscopie Electronique à Balayage (MEB). (Source : consulté en août 2018 et disponible sur :

<u>https://www.fhwa.dot.qov/publications/research/infrastructure/pavements/pccp/04150/ch</u> <u>apt14.cfm</u>)

D'autres produits se forment dans le ciment Portland, selon la présence d'impuretés, d'additions (voir le cas des ciments Portland composés ci-dessous), au contact de l'air (carbonatation), et dans le temps (par exemple, l'ettringite se transforme progressivement en mono-sulfo aluminate de calcium ou AFm).

1.3.3. Additions minérales et notions de ciment Portland composé

Le ciment Portland pur (clinker et gypse) peut être utilisé en mélange avec différents additifs minéraux, pour en diminuer le coût ou en modifier les propriétés. De ce fait, dans les normes européennes et internationales, il existe plusieurs types de ciment Portland selon la part de clinker substitué (voir Figure I-17).

Dans ces catégories d'additifs minéraux, il faut distinguer les *fillers*, qui sont des matières inertes chimiquement faites de particules de charges minérales (comme le calcaire), appelées aussi fines, des additions minérales réactives chimiquement. Les *fillers* mélangés au ciment ont une granulométrie proche de celle du clinker, et peuvent être d'origine naturelle ou provenir de procédés industriels. Ils servent à diminuer la quantité de clinker en maintenant la résistance souhaitée. Ainsi l'addition de *fillers* ralentit généralement la cinétique d'hydratation du ciment (voir Annexe 1).

Par contre, les additions minérales réactives permettent d'obtenir de meilleures propriétés physiques sans modifier le dosage en ciment. Les additions minérales réactives, telles que les laitiers de haut fourneau, cendres volantes, fumées de silice sont qualifiées de pouzzolaniques. Cela signifie qu'elles ont la capacité de générer des réactions chimiques pouzzolaniques, comme les ciments romains antiques (dont les cendres volcaniques, mélangées à de la chaux aérienne Ca(OH)₂ sont issues de la région de Pouzzoles, en Italie). Les

réactions pouzzolaniques consistent en une réaction de l'addition minérale avec la portlandite du ciment, afin de former des C-A-S-H supplémentaires à la réaction du clinker. Cette réaction est plus lente, et vient après les réactions d'hydratation directes du C₃S et du C₂S du clinker.

Type de ciment	Notation des 27 produits (types de c	iment courant) ¹⁾	Part de clinker	Constituant principal
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95–100%	
CEM II	Ciment Portland composé		65–94%	
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-LL CEM II/B-LL CEM II/A-L CEM II/B-L		Pierre calcaire (LL, L) 2)
	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S CEM II/B-S		Laitier granulé (S)
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V CEM II/B-V CEM II/A-W CEM II/B-W		Cendres volantes (V, W) 3)
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P CEM II/B-P CEM II/A-Q CEM II/B-Q		Pouzzolane (P, Q) 4)
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T CEM II/B-T		Schiste calciné (T)
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D		Fumée de silice (D, max. 10%)
	Ciment Portland composé	CEM II/A-M CEM II/B-M		Divers (M) 5)
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A CEM III/B CEM III/C	35–64% 20–34% 5–19%	Laitier granulé
CEM IV	Ciment pouzzolanique	CEM IV/A CEM IV/B	65–89% 45–64%	Cendres volantes (V, W) ^{3) 5)} Pouzzolane (P, Q) ^{4) 5)}
CEM V	Ciment composé	CEM V/A CEM V/B	40–64% 20–38%	Laitier granulé et pouzzolane et/ou cendres volantes ⁵⁾

1) Notation selon norme du ciment courant

2) LL Calcaire avec teneur en carbone organique total TOC de max. 0,20% en masse

L Calcaire avec teneur en carbone organique total TOC de max. 0,50% en masse

V Cendres volantes siliceuses

W Cendres volantes calcaires

P Pouzzolane naturelle

Q Pouzzolane naturelle calcinée (activée thermiquement)

5) Pour ciment Portland composé, ciment à la pouzzolane et ciment composé, les constituants principaux doivent être indiqués

Figure I-17: classification des principaux types de ciments (source : norme SN EN 197-1)

Ces additions minérales réactives sont de plusieurs origines et de nature chimique variable : - Le <u>laitier de haut fourneau</u> est un déchet issu de la fabrication de la fonte et de l'acier, de composition chimique variable, mais présentant une activité pouzzolanique. Chimiquement, le laitier est un mélange de CaO (généralement 40 à 50 % massique) **[Aïtcin 2001]**, SiO₂ (30 à 40 % massique) et Al₂O₃ (8 à 18 % massique), c'est-à-dire les mêmes oxydes composant le ciment Portland ordinaire mais dans des proportions différentes. Le laitier peut être mélangé à de la chaux afin d'être utilisé comme matière première du ciment. Il peut également être utilisé seul ou mélangé avec du ciment Portland. Lorsqu'un ciment composé de laitier est mis en présence d'eau, le ciment Portland commence à s'hydrater puis le laitier réagit avec l'hydroxyde de calcium libéré (portlandite) afin de former des C-A-S-H (réaction pouzzolanique).

- Les <u>cendres volantes</u> (ou pouzzolane artificielle) sont des résidus recueillis dans les installations de dépoussiérage des fumées de centrales thermiques à charbon. Elles sont de forme sphérique et ont une finesse très élevée, ce qui est avantageux pour la formulation des bétons. En effet, malgré leur surface spécifique élevée qui augmente la demande en eau, la grande surface spécifique des cendres volantes signifie qu'elles réagissent bien avec l'hydroxyde de calcium (portlandite) pour former des C-A-S-H (réaction pouzzolanique). Selon le type et la provenance du charbon brûlé, la composition des cendres volantes varie considérablement **[Aïtcin 2001]**. Toutes les cendres volantes contiennent généralement SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ et CaO.

- La <u>fumée de silice</u> (ou micro-silice) est aussi une pouzzolane artificielle. Il s'agit d'un déchet très fin, issu de la fabrication du silicium (industrie micro-électronique) à partir de silice, de charbon et divers combustibles. Le SiO entraîné par les gaz se condense et s'oxyde sous forme de particules de silice amorphe (verre). La silice sous cette forme est très réactive. Il s'agit d'une poudre grise ultrafine composée majoritairement de SiO₂ (plus de 90 %) et d'impuretés **[Aïtcin 2001]**.

1.4. Structure poreuse d'un matériau à base de ciment Portland hydraté

De manière générale, un matériau poreux est un solide comportant un ensemble de pores, c'est-à-dire des vides pouvant être remplis par un fluide (liquide ou gaz), et pouvant être connectés entre eux, et éventuellement avec l'extérieur du solide. La porosité mesure le volume relatif des pores, comme le rapport entre le volume des pores et le volume total de matériau considéré.

Un béton est un matériau poreux polyphasique. On trouve une phase liquide, une phase gazeuse composée d'air et de vapeur d'eau et une phase solide. Cette phase solide est constituée des granulats, des hydrates et des liants non hydratés **[Ollivier et al. 2008]**.

Dans les matériaux au ciment Portland, la porosité à l'état durci est issue d'une part de la microstructure même des hydrates (C-A-S-H) et d'autre part, des vides laissés par l'eau lors de l'hydratation (alors que le système avait déjà commencé à se figer physiquement), ainsi que des bulles d'air piégées durant le malaxage. La porosité peut ainsi être connectée ou occluse, et d'une distribution de taille de pores très variable.

De manière générale, pour les matériaux poreux, la classification internationale IUPAC définit les micropores par des pores de diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores pour un diamètre compris entre 2 et 50 nm, et les macropores pour un diamètre supérieur à 50 nm **[Thommes et al. 2015]**. Le béton est aussi considéré comme un matériau composite, à deux phases : granulats (ou squelette granulaire) et pâte cimentaire. Mais la pâte de ciment ne peut pas être considérée comme homogène. Il est important de différencier la microstructure poreuse à l'intérieur de la pâte de ciment, et celle à l'interface pâte/granulat (auréole de transition ou ITZ=*Interfacial Transition Zone*) [Larbi 1993]. En effet, cette modification au voisinage des granulats influe considérablement les propriétés du béton.

1.4.1. La zone de transition interfaciale (ITZ) et sa porosité

L'ITZ est la zone de transition située dans la pâte de ciment, à l'interface avec les granulats du mortier ou du béton.

Elle a été caractérisée à l'interface de granulats siliceux, où elle est plus poreuse que le reste de la pâte de ciment (voir Figure I-19). Son épaisseur dépend de sa composition (présence et morphologie des cristaux de Portlandite, d'aiguilles d'ettringite et de C-A-S-H) et du degré d'hydratation des réactions d'hydratation **[Scrivener et al. 2004]**. Elle est susceptible de s'étendre sur une épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns comme le montre la Figure I-18. Cette auréole de transition gouverne la qualité de l'adhérence entre les granulats et la pâte de ciment.



Figure I-18 : Fraction volumique de pores moyenne dans l'ITZ à des âges variables de la pâte de ciment Portland hydratée, tiré de [Scrivener et al. 2004]

En raison de l'effet de paroi autour des granulats, de l'eau supplémentaire est incorporée dans l'ITZ, en plus de l'eau efficace pour l'hydratation. La croissance des hydrates est alors influencée par la surface et la nature chimique des granulats (siliceux ou calcaires), ainsi que par l'hydratation différente au voisinage de ces derniers du fait d'une plus grande quantité d'eau (effet de dilution), ce qui explique une microstructure différente du reste de la pâte (Figure I-19).



Aggregate Transition Zone Bulk Cement Paste

Figure I-19 : Schéma représentant la zone de transition entre la pâte de ciment et l'agrégat où 1=agrégat, 2= portlandite, 3= C-A-S-H et 4 = Ettringite. (Sources : [Larbi 1993], [Scrivener et al.1996])



Figure I-20 : Béton imprégné de métal de Wood, observé sur surface polie au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le métal imprégné à l'état liquide (visible en gris très clair) a pénétré préférentiellement dans la zone plus poreuse de l'ITZ entre le granulat (à droite) et la pâte de ciment (à gauche) [Scrivener et al. 2004]

[Scrivener et al. 2004] utilise le métal de Wood (imprégné à l'état liquide et sous pression) pour révéler l'ITZ par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), voir Figure I-20. En effet, les auteurs observent que la pénétration de ce métal (liquide dès 70 °C) se fait préférentiellement autour des agrégats, ce qui suggère une connectivité plus élevée de la porosité dans l'ITZ. Par ailleurs, cette porosité est de taille micrométrique, ce qui la rend visible au MEB. Les échantillons traités avec le métal de Wood ont été séchés avant l'expérience et chauffés à 80°C pour permettre l'intrusion du métal. Ce traitement peut conduire à des micro-fissures, reliant des pores qui n'étaient pas connectés à l'origine, mais de telles fissures n'ont pas été observées par les auteurs. Cela signifie en particulier que si le métal a pu pénétrer jusqu'à l'ITZ sans création de fissures dues au chauffage, le réseau poreux que constitue l'ITZ est percolant

(connecté). Lorsque c'est le cas, l'ITZ pilote donc les transferts de fluides au travers du matériau (diffusion, perméabilité). En effet, comme le montre le paragraphe qui suit, les pores de la pâte de ciment, hors ITZ, sont en général bien plus fins que ceux de l'ITZ.

1.4.2. Réseau poreux de la pâte de ciment

Hors ITZ, la structure des pores de la pâte de ciment hydratée peut être classée en trois catégories (voir Figure I-21 ci-dessous) :

- Les pores des hydrates C-A-S-H (ou pores de gel) où l'on distingue deux grandes familles, que sont les pores inter-amas de C-A-S-H (d'un diamètre de l'ordre de 4-30 nm) et les pores intra-amas de C-A-S-H (dont le diamètre est compris entre 2 et 5 nm) [McDonald et al. 2010] [Scrivener et al.2011] [Yio et al. 2014]. On dit ainsi que la distribution de taille de pores des hydrates est bimodale [Brue et al. 2012].
- Les pores capillaires, de diamètre compris entre 30 et 300 nm [Neville 2000].
- Les bulles d'air entraînées et les micro-fissures, de diamètre (ou taille) compris entre quelques microns et 1 mm [Scrivener et al.1996].

Au final, la pâte cimentaire présente donc une distribution de taille de pores que l'on peut qualifier de multimodale, caractérisée à la fois par le réseau des hydrates (méso-porosité) et des macropores (au sens de l'IUPAC) dont font partie les pores capillaires et les microfissures. La quasi absence de micropores (pores inférieurs à 2 nm) est également à mentionner **[Zhang et al. 2017]**.



Figure I-21 : les différentes échelles de taille des solides et des pores dans la pâte de ciment Portland hydratée selon [Mehta 2006]

On notera que le rapport eau sur ciment (E/C) du matériau est un paramètre qui intervient au premier ordre sur la valeur de la porosité. En effet, l'essentiel de la porosité capillaire (qui contribue fortement à la valeur de la porosité) est issue de l'eau restée dans les espaces intergranulaires après l'hydratation. En général, l'accès aux grains anhydres n'est jamais complètement possible (voir Figure I-12), et en l'absence de tout échange hydrique, il reste systématiquement de l'eau non liée chimiquement dans un matériau cimentaire. Celle-ci génère d'autant plus de pores capillaires qu'elle est en grande quantité **[Acher 2017]**.

1.5. Eau retenue dans un matériau au ciment Portland hydraté

L'eau présente dans un ciment Portland hydraté peut avoir diverses formes : il peut s'agir d'eau présente dans son environnement (plus ou moins chargée en ions et en matières potentiellement réactives), d'eau libre présente dans la porosité capillaire ou d'eau combinée aux hydrates.

Tout d'abord, à l'échelle mésoscopique (Figure I-22 à gauche), on trouve l'eau contenue dans les pores capillaires. Elle est dite « libre » quand elle est située au centre des pores et « interfaciale » quand elle est à la surface des pores. A l'échelle microscopique (Figure I-22 à droite), on trouve l'eau combinée chimiquement, qui fait partie des composés hydratés.

On distingue quatre types d'eau combinée chimiquement : l'eau de structure, l'eau de cristallisation et l'eau absorbée à la surface du solide soit par adsorption chimique ou physique **[Acher 2017]**. L'eau adsorbée à la surface du solide correspond à l'eau « interfaciale » décrite à l'échelle mésoscopique.

A notre connaissance, il n'existe pas de technique directe pour déterminer avec précision la répartition de l'eau entre ces différents états. Dans ce qui suit, on parlera plutôt d'eau évaporable et d'eau non évaporable.



Figure I-22 : schéma des différentes formes d'eau présentes dans une matrice cimentaire [*Acher 2017*]

Afin de comprendre la structure multiphasique d'une pâte de ciment Portland, **[Powers 1958**] a proposé une répartition des volumes de matière et de vides avant et après hydratation, comme suit (Figure I-23). Les volumes d'eau V_w et de ciment V_c sont ceux introduits initialement (Figure I-23 a). Ils sont convertis après hydratation (c'est-à-dire après prise, même

partielle du ciment) en différents volumes (Figure I-23 b). V_c est le volume de ciment non hydraté. V_{hp} représente le volume des produits d'hydratation : il se compose du volume de ciment hydraté V_{hc} et de l'eau liée V_g. V_w est le volume d'eau libre restant (du fait de l'hydratation partielle). Le volume des vides formés lors de l'hydratation V_s correspond à un volume dit de retrait. En effet, les produits d'hydratation étant plus denses que le ciment et l'eau de départ, ils prennent moins de place : c'est l'effet dit de Le Châtelier.



Figure I-23 : Distribution de la pâte de ciment et des produits d'hydratation avant (a) et après (b) hydratation [Powers 1958]

C'est la présence d'eau *libre* à l'intérieur de la pâte de ciment qui est à l'origine de la présence de la porosité dite capillaire. Cette porosité est généralement percolante, ce qui fait de la pâte de ciment un matériau qui se laisse traverser par toutes sortes de fluides, par perméation ou par diffusion notamment. Ces propriétés dépendent de la structure porale du matériau, c'està-dire de la forme, de la taille et de l'organisation spatiale de ses pores méso- et macroscopiques. Pour un béton, les propriétés de transport sont également tributaires de la porosité de l'ITZ.

Distribution de taille de pores et saturation en eau

Au sein des pores d'un matériau, l'eau et l'air sont généralement présents en quantités variables. La proportion d'eau présente dans le matériau est mesurée par la saturation en eau du matériau S_w = volume des pores remplis d'eau/volume total des pores, exprimé en % ou par la teneur en eau w%= masse d'eau/masse sèche du matériau (%) [**Brue et al. 2012**].

 S_w (ou w%) peut être piloté en imposant une humidité relative (HR) donnée autour du matériau. Les isothermes de sorption-désorption d'eau tracent la teneur en eau w% ou la saturation en eau S_w à stabilisation de masse d'échantillons soumis à HR donnée. Ils mesurent indirectement la quantité de pores de taille donnée présents dans le matériau.

En effet, à l'interface entre eau et air, on peut appliquer la loi de Kelvin-Laplace [Brue 2009], qui s'écrit comme suit :

$$d = \frac{4 \gamma M_{eau}}{RT \rho_{eau} \ln (HR)}$$

Où d est le diamètre du pore situé à l'interface eau/air, γ est la tension interfaciale eau/air, R est la constante des gaz parfaits, T est la température (en Kelvins), HR est l'humidité relative, M_{eau} est la masse molaire de l'eau et ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau.

Par exemple, à 20 °C, à une humidité HR de 35 %, le diamètre de pore à l'interface eau/air est de 2,0 nm. A une humidité HR de 50 %, le diamètre de pore à l'interface eau/air est de 3,1 nm. A une humidité relative de 93 %, le diamètre de pore est de 30 nm, et à une humidité relative de 98% (la relation n'est pas applicable à 100%), le diamètre de pore est de 106 nm. Pour les bétons à base de ciment Portland, grâce aux isothermes de sorption/désorption d'eau, on quantifie la gamme usuelle des pores des hydrates entre 35 %HR et jusqu'à 93 %HR ; la gamme de taille des pores capillaires se situe entre 93 % HR et plus **[Neville. 2000]**.

1.6. Transport de fluides au travers des matériaux à base de ciment Portland

Par définition, la porosité d'un matériau (cimentaire ou non) est la somme du volume des vides remplis d'air (initialement ou à cause d'un séchage ou de la consommation d'eau par l'hydratation) et du volume des vides remplis de liquide, ramenés au volume total de matériau.

Lorsque le matériau ne se sature pas ou ne se vide pas de liquide, le transport de fluides peut donc se faire via le réseau poreux percolant rempli d'air (pour les gaz) ou via le réseau poreux rempli d'eau (pour les liquides).

Le transport de gaz est amplifié si le matériau cimentaire sèche (i.e. s'il se vide de son liquide), et il est diminué si le matériau s'imbibe de liquide (i.e. augmente sa saturation en liquide). Le taux de remplissage en liquide d'un matériau cimentaire est souvent décrit au moyen de son degré de saturation en eau S_w [**Brue et al. 2012**].

Pour un gaz, plusieurs mécanismes de transport existent **[Sercombe et al. 2007]** selon la taille des pores concernés et le moteur du transport. Certains de ces mécanismes sont liés à des gradients de concentration ou à une pression partielle de gaz différente (diffusion) et d'autres sont pilotés par le gradient de pression totale de gaz (flux visqueux ou massique).

Pour un matériau donné, la capacité de transport de fluide au travers de sa structure poreuse peut être mesurée à partir de ses propriétés de diffusion (dues à un gradient de concentration de gaz et décrites par les lois de Fick) ou de ses propriétés de perméation ou transport advectif (dues à un gradient de pression totale de gaz, et décrites par la loi de Darcy). Dans les deux cas, si le réseau poreux est faiblement diffusif, il sera faiblement perméable, et vice-versa. **[Sercombe et al. 2007]** ont étudié expérimentalement la diffusion de gaz au travers de pâtes de ciment CEM I avec un E/C= 0,35 ou 0,45, et pour une pâte à base de ciment CEM V avec un E/C= 0,45 (Figure I-24a). Les résultats dépendent essentiellement du degré de saturation en eau (S_w) des échantillons : plus un échantillon est saturé en eau et plus le pourcentage de pores disponibles pour le passage du gaz est réduit.



Figure I-24 : a) Coefficient de diffusion à l'hydrogène en fonction du degré de saturation S_w pour des pâtes de ciment à base de CEM I et CEM V [Sercombe et al.2007] b) Perméabilité effective au gaz en fonction du degré de saturation S_w [Chen et al. 2012], pour des échantillons de béton à hautes performances à base de ciment CEM I et CEM V.

Ainsi, les pâtes de ciment présentent un coefficient de diffusion stable pour une saturation en eau S_w comprise entre 0 et 60 %. Pour le CEM I, le rapport E/C affecte peu le coefficient de diffusion. Celui-ci est cependant différent selon le type de ciment : il a une valeur de 1,4 10^{-6} m²/s à S_w = 1,7 % pour le CEM I (E/C=0,45), et 7,5 10^{-8} m²/s à S_w = 6,2 % pour le CEM V (soit près de 20 fois moins). Cela signifie qu'il suffit de changer le type de ciment pour influencer significativement le transport de gaz.

Les coefficients de diffusion diminuent à partir de S_w = 60 %, avec une diminution très lente pour la pâte CEM V jusqu'à S_w=85 % suivie d'une chute relativement brutale au-delà. La porosité totale n'explique pas à elle seule la diffusion du gaz : elle vaut 34 % pour le CEM I à E/C=0,45 et 35 % pour le CEM V à E/C=0,45, alors que le coefficient de diffusion est près de 20 fois plus faible pour la pâte de CEM V que pour la pâte de CEM I.

La gamme de degrés de saturation S_w de 56-98 % correspond à des échantillons stabilisés à une humidité relative comprise entre 55 et 100 %, c'est-à-dire, selon la loi de Kelvin-Laplace, dans la gamme des pores capillaires. Comme on l'a vu, c'est dans cette gamme de S_w que le coefficient de diffusion chute fortement, ce qui signifie que les pores capillaires ont une forte influence sur la diffusion de gaz.

Par ailleurs, la Figure I-24b présente des résultats expérimentaux de perméabilité effective au gaz en fonction de S_w lors de la désorption, pour deux bétons à haute performance à base de ciments CEM I et CEM V **[Chen et al. 2012]**. Pour les deux matériaux, la valeur de la

perméabilité augmente quand la saturation en eau de l'échantillon diminue à partir de 70-90 %. Le béton CEM V a une saturation en eau maximale de l'ordre de 90 %, contre 70 % pour le CEM I : il présente donc une capacité de rétention d'eau plus importante que le béton CEM I. Ceci est attribué au plus grand nombre de petits pores du CEM V par rapport au CEM I **[Chen et al. 2012].** Dans l'article, bien que le béton CEM V soit plus poreux que le béton CEM I (10,3 % pour le CEM V au lieu de 8,3 % pour le CEM I), la perméabilité intrinsèque au gaz à l'état sec (Sw=0) est similaire pour les deux bétons, avec une valeur moyenne de 3,4 × 10⁻¹⁸ m² (+/- 0,9 × 10⁻¹⁸ m²) pour le béton CEM I et 3,5 × 10⁻¹⁸ m² (+/- 1,1 × 10⁻¹⁸ m²) pour le béton CEM V à une contrainte hydrostatique P_c = 5 MPa. La porosité seule ne suffit donc pas à expliquer la perméabilité au gaz.

La perméabilité au gaz augmente significativement en-dessous d'un S_w =42 % pour le CEM I et S_w =72 % pour le CEM V ; ces valeurs de S_w correspondent tous les deux à une humidité relative HR de 43 %. A partir de cette valeur et en dessous, les pores capillaires sont remplis d'air (vides d'eau), ce qui signifie que ce sont les pores capillaires qui influencent significativement le transport de gaz.

1.7. Comment obtenir un mortier fluide et à porosité contrôlée incorporant un piégeur à $H_2/^{3}H$?

La mise au point d'un matériau cimentaire pour le piégeage doit permettre de contrôler l'ouvrabilité, l'homogénéité du matériau, les performances mécaniques, la stabilité dimensionnelle, le réseau poreux accessible au gaz (et pas seulement le réseau poreux dans son ensemble) et les performances de piégeage. Les matériaux à mettre au point disposeront d'un squelette granulaire, et devront incorporer un piégeur qui est, sans mise en forme spécifique, sous forme de poudre.

Cette partie s'intéresse aux paramètres de formulation pilotables permettant de modifier l'ouvrabilité, les performances mécaniques et également le réseau poreux du matériau.

1.7.1. Adjuvants dans les bétons

Selon leur nature, les adjuvants peuvent permettre à la fois de contrôler l'ouvrabilité, de diminuer la proportion d'eau et d'ainsi augmenter les performances mécaniques.

Dans l'article de **[Meddah et al. 2010]** par exemple, les performances mécaniques de plusieurs bétons à squelette granulaire modifié (dont C1 et C2, voir Tableau I-2) sont évaluées en présence de deux adjuvants chimiques différents, un plastifiant P ou un super-plastifiant SP, utilisés pour atteindre la maniabilité constante souhaitée (70 mm +/-10 pour toutes les formulations) et diminuer le rapport eau-sur-ciment (E/C). Le plastifiant P est un agent réducteur d'eau (de composition chimique non indiquée) et le super-plastifiant est un sulfonate de naphtalène (SP, à 1 ou 2 % en masse du liant). Le Tableau I-5 ci-dessous donne les rapports (E/C) en fonction des formulations.

Les meilleures performances mécaniques (Figure I-25) sont obtenues avec le super-plastifiant dosé à 2 %, qui abaisse le rapport (E/C) à 0,44 ou 0,40 (Tableau I-5), plutôt que les autres combinaisons, qui ont toutes des (E/C) supérieurs. On remarque que l'effet des adjuvants chimiques sur les performances mécaniques est bien supérieur à l'effet de la modification du squelette granulaire (C1 ou C2).

Tableau I-5 : Rapports (E/C) de bétons formulés dans l'article **[Meddah et al. 2010]** en fonction de l'adjuvant chimique incorporé et de son dosage ; C1 et C2 correspondent à un squelette granulaire différent, mais des quantités de ciment /m³ identiques.

Formulation	C1-0	C1-P1	C1-SP1	C1-SP2	C2-0	C2-P1	C2-SP1	C2-SP2
Présence d'adjuvant	non	Plastifiant réducteur d'eau à 1 % en masse de ciment	Super- plastifiant à 1 % en masse de ciment	Super- plastifiant à 2 % en masse de ciment	non	Plastifiant réducteur d'eau à 1 % en masse de ciment	Super- plastifiant à 1 % en masse de ciment	Super- plastifiant à 2 % en masse de ciment
Rapport massique (E/C)	0,58	0,49	0,51	0,44	0,58	0,46	0,48	0,40



Figure I-25 : Evolution de la résistance à la compression (en MPa) de 7 à 28 jours, pour des bétons C1 (à gauche) et des bétons C2 (à droite), sans adjuvants (C1-0 et C2-0), ou avec adjuvant réducteur d'eau P (C1-P1 ou C2-P1), ou avec super-plastifiant dosé à 1% (C1-SP1 et C2-SP1) ou 2% (C1-SP2 et C2-SP2), tiré de **[Meddah et al. 2010]**.

Les adjuvants chimiques sont généralement des tensio-actifs en solution aqueuse, dont la quantité ajoutée à une formulation ne représente pas plus de 5 % par rapport à la masse de ciment introduite. On les utilise car ils confèrent physiquement et économiquement des avantages considérables au béton.

Certains adjuvants permettent de modifier l'ouvrabilité (consistance ou maniabilité) d'un béton ou d'un mortier, comme les plastifiants et les super-plastifiants (ex :

MASTERGlenium27, Rheobuild1000 ou MASTEREASE 3000 de BASF). Ils servent à réduire la teneur en eau nécessaire pour obtenir une consistance donnée (affaissement ou étalement), c'est-à-dire qu'ils permettent aussi d'augmenter l'affaissement (ou l'étalement) du matériau frais pour une même teneur en eau. Les super-plastifiants sont des polymères hydrosolubles. Les principales familles de ces composés sont les condensés de mélanine et de formaldéhyde, les condensés de naphtalènes sulfurés et de formaldéhyde, les polyacrylates, les éthers polycarboxyliques modifiés et certains ligno-sulfates modifiés. La principale action de ces molécules à longues chaînes carbonées est de s'enrouler autour des grains de ciment, conduisant à une défloculation plus efficace.

D'autres adjuvants peuvent modifier les temps de prise et de durcissement du béton, tels que les accélérateurs de prise, ou les accélérateurs de durcissement. Le plus utilisé est le chlorure de calcium CaCl₂. A contrario, les retardateurs de prise servent à ralentir le durcissement par temps chaud. L'action retardatrice est généralement obtenue avec des borates solubles, des sels solubles de zinc, dérivés de carbohydrates ou encore du méthanol. Cette action serait due à une complexation des ions calciums. Ces composés pourront se révéler utiles si le piégeur influe le temps de prise des ciments Portland.

1.7.2. Additions minérales dans les bétons

Les additions minérales sont généralement des éléments fins ajoutés au matériau cimentaire frais (mortier ou béton), en supplément des additions minérales qui peuvent être présentes dans le ciment lui-même. Bien qu'elles conduisent généralement à une augmentation de la viscosité du matériau à l'état frais (par une augmentation de la demande en eau), elles ont un effet bénéfique à l'état durci, en modifiant la compacité, la porosité, les performances mécaniques, la stabilité dimensionnelle et la perméabilité du matériau. Le piégeur, hormis ses propriétés vis-à-vis de l'hydrogène, étant une poudre, est considéré comme une sorte d'addition minérale.

Par exemple, dans **[Benachour et al. 2008]**, des mortiers à base de ciment Portland pur CEM I ont été formulés avec un filler calcaire (pur à 98,5 %), de finesse comparable au ciment, mais de granulométrie plus fine, en remplacement partiel du squelette granulaire obtenu avec un sable siliceux normalisé (entre 15 et 45 % de la masse du sable). Pour permettre une mise en œuvre identique à l'état frais, le rapport (E/C) est ajusté de façon à rester à maniabilité constante ; la masse de ciment est identique pour toutes les formulations (450kg/m³, en accord avec la norme européenne EN196-1).

Alors que le rapport (E/C) est de 0,48 en l'absence de filler, il diminue légèrement à 15 % de filler avec une valeur de 0,47. Pour les autres proportions testées (25, 35 et 45 % de la masse de sable), le rapport (E/C) est croissant avec la quantité de filler, et compris entre 0,51 et 0,67. A l'état durci, la masse volumique apparente du matériau atteint un maximum à 15 % de filler. En même temps, la porosité diminue jusqu'à 15% de filler, puis elle ré-augmente au-delà. Ces

résultats sont cohérents avec les performances mécaniques en compression uniaxiale, qui sont optimales à 15 % de filler (Figure I-26a et b).

Dans cette étude, les propriétés de transport de gaz sont également affectées par la présence de filler, de la même façon que la microstructure et les performances mécaniques. En effet, la perméabilité intrinsèque au gaz à l'état sec est de $6,2 \times 10^{-17}$ m² en l'absence de fillers, alors qu'elle diminue jusqu'à $4,5 \times 10^{-17}$ m² avec 15 % de fillers pour ensuite augmenter jusqu'à $1,19 \times 10^{-16}$ m² pour 35 % de fillers (Figure I-26c). La perméabilité au gaz suit une évolution similaire à la porosité. Le réseau poreux est donc significativement modifié par la présence de fillers ; une proportion de 15 % en masse de sable permet de le rendre significativement moins apte au transport de gaz. Les mesures d'absorption d'eau par capillarité montrent la même tendance (Figure I-26d).



Figure I-26 : (a) : évolution de la masse volumique apparente de mortiers formulés avec des filles calcaires en remplacement partiel du squelette granulaire (de 15 à 45% en masse) ; (b) : performances mécaniques associées (en compression uniaxiale et en flexion trois points) ;
(c) : perméabilité intrinsèque et coefficient de Klinkenberg, (d) : absorption capillaire des mortiers en fonction du pourcentage de fillers [Benachour et al. 2008]

Enfin, l'addition de fillers calcaires dans l'étude **[Benachour et al. 2008]** n'impacte pas de façon significative la stabilité dimensionnelle : le retrait de dessiccation (à 20 °C dans une gamme d'humidités relatives comprises entre 20 et 98 %) est similaire quelle que soit la proportion de filler mise en œuvre.

L'effet filler seul qualifie un phénomène physique, qui augmente la compacité du matériau (voir Figure I-27), au contraire de l'effet chimique lié aux additions dites pouzzolaniques, qui augmentent la quantité d'hydrates (C-S-H/C-A-S-H) en consommant la portlandite (ce qui limite la lixiviation ou la carbonatation de cette dernière).



Figure I-27 : Effet filler de la fumée de silice (Source : [Aïtcin 2001])

Dans ce contexte, la poudre de MnO₂ ou de MnO₂/Ag₂O est un matériau issu de l'industrie, finement broyé, et qui possède une granulométrie proche de celle du ciment Portland : il peut être considéré comme un filler. Sa réactivité chimique avec les composés du ciment Portland n'est pas connue avant notre étude.

1.7.3. Effet de la composition du squelette granulaire

Pour contrôler le débit d'hydrogène au travers du matériau cimentaire, au préalable à son piégeage, il est utile de pouvoir piloter le transfert de fluide.

En complément de l'effet filler, qui remplit les vides et augmente la compacité du matériau cimentaire, l'aptitude au transport de fluide peut être modifiée avec la composition du squelette granulaire.

De nombreuses études permettent d'augmenter la porosité totale d'un matériau cimentaire en y intégrant des granulats très poreux, appelés granulats légers **[Agostini et al 2010]**, qui sont soit naturels, soit artificiels, c'est-à-dire fabriqués via un procédé de granulation **[Cordier 2000]**.

La distribution de taille des granulats peut également modifier les propriétés de transport. Ainsi, **[Affes 2012]** étudie l'effet de la composition granulométrique sur le transport de fluide de matériaux granulaires cimentés par simulation numérique. Il emploie la méthode Lattice Boltzmann ou *Lattice Boltzmann Model* LBM en 2D couplée à la méthode LEM 3D pour *Lattice Element Model*, où le matériau n'est pas représenté par un ensemble d'éléments volumiques mais plutôt par une distribution de points, les nœuds, reliés entre eux par des lois d'interaction. Seules des lois locales (équilibre des forces et des moments, etc.) sont considérées ; leur implémentation se fait au niveau de chaque nœud relié à un nombre limité de voisins.



Figure I-28 : (a) : Modèle numérique pour l'évaluation de la perméabilité de milieux granulaires cimentés (à gauche) étalement $\eta = 3$ et fraction volumique de particule de $\rho^p = 0,7$ et (à droite) étalement $\eta = 6$ et fraction volumique de particule de $\rho^p = 0,3$; (b) : Evolution de la perméabilité K normalisée par K_p (perméabilité d'un écoulement de Poiseuille de mêmes dimensions) en fonction de l'étalement η pour trois fractions volumiques de particules différentes [Affes 2012].

Pour la prédiction de perméabilité, **[Affes 2012]** définit un modèle de milieu granulaire dont les grains ne sont pas perméables, cimentés par une pâte qui a été préalablement fissurée : c'est *via* les micro-fissures de cette pâte cimentaire que le fluide est supposé s'écouler. Cela revient à supposer que la matrice cimentaire est très perméable par rapport aux granulats, et en l'occurrence, les fissures passent majoritairement *via* l'ITZ (Figure I-28 a). Le milieu granulaire a un étalement granulométrique η variant entre 1 et 6 ; trois fractions volumiques de particules ρ^p différentes (0,4, 0,5 et 0,7) sont considérées pour la simulation de perméabilité (avec $\rho^p + \rho^m = 1$ où ρ^m est la fraction de matrice cimentaire). La simulation montre que la tortuosité maximale des fissures est obtenue avec $\rho^p = 0,4$. La Figure I-28 b présente les résultats de perméabilité obtenus en fonction de η et de ρ^p . Quelle que soit la fraction volumique ρ^p , on observe que la perméabilité augmente en même temps que l'étalement granulométrique η augmente. Cela signifie que lors de la formulation d'un matériau cimentaire de type mortier ou béton, on peut piloter la perméabilité en utilisant l'étalement η comme paramètre de premier ordre.

2. Comportement des matériaux cimentaires dédiés à l'immobilisation de

déchets radioactifs

Lors de la prise d'un matériau cimentaire en présence d'un déchet, les réactions de formation du ciment peuvent être perturbées, ralenties, empêchées ou altérées, par exemple s'il s'agit de matières organiques **[CEA 2008]**.

Avec des déchets *radioactifs*, les matrices cimentaires de conditionnement subissent également les effets des rayonnements ionisants. Dans les colis, deux systèmes sont particulièrement sensibles à la radiolyse : 1) les matières organiques contenues dans certains déchets (tels que les bitumes), et 2) l'eau présente dans les matrices cimentaires à base de Portland utilisées pour immobiliser les déchets. Cette radiolyse génère du H₂, qui peut risquer de fissurer le colis (en montant en pression à l'intérieur du colis) durant la prise et à long terme, et peut conduire à une perte du confinement **[CEA 2008] [Acher 2017]**.

2.1. Notions sur la radiolyse de l'eau dans les matrices cimentaires

La radiolyse est un phénomène de décomposition de substances chimiques sous l'action de rayons ionisants. Il a été observé pour la première fois pour l'eau en 1902 par F. Giesel **[Acher 2017]**.

L'interaction de l'eau, considérée comme un milieu homogène, avec un rayonnement ionisant, se fait en plusieurs étapes [Allen 1961] [Acher 2017] :

- L'étape dite hétérogène se produit très rapidement (entre 10⁻¹⁵ sec et 10⁻⁶ sec), à l'échelle des molécules d'eau. Elle commence par une étape primaire d'excitation et d'ionisation de molécules d'eau, avec éjection d'électrons qui ont une énergie suffisante pour générer d'autres excitations et ionisations de molécules d'eau voisines. La thermalisation et la solvatation des électrons secondaires génèrent alors des espèces radicalaires, ioniques et moléculaires HO[•], H₃O⁺, HO,⁻ H[•] et H₂, qui se recombinent partiellement et peuvent même former du H₂O₂.
- L'étape dite homogène, par laquelle ces phénomènes se propagent dans le milieu par diffusion des espèces formées.

Finalement, les produits primaires de la radiolyse de l'eau sont à la fois des radicaux, des ions et des molécules. Ils sont décrits par la réaction de bilan suivante **[Acher 2017]** :

 $H_2O \xrightarrow{rayonnement} e_{aq}^-, H^\bullet, OH^\bullet, H_2, H_2O_2, HO_2^\bullet, HO^-, H_3O^+$

Dans les matrices cimentaires, l'eau n'est pas un milieu homogène : elle est intégrée dans le milieu hétérogène et confiné qu'est le ciment (ou la pâte de ciment et les granulats). La radiolyse de l'eau qui se produit présente des différences avec la radiolyse homogène, avec trois phénomènes spécifiques : le transfert d'énergie du solide vers le liquide, l'interaction des produits radicalaires et moléculaires aux interfaces solide/liquide et un effet de confinement lié à la taille des pores du matériau.

En conséquence, la production d'hydrogène moléculaire par radiolyse de l'eau est influencée par différents paramètres, et en particulier par le transfert d'énergie linéique (TEL) des particules incidentes sur la matière, par le débit de dose, par la dose cumulée subie et par le confinement de l'eau. Le TEL, qui quantifie les collisions inélastiques rayonnement/matière, est plus significatif pour les rayons alpha que gamma. A fort TEL, la probabilité de recombinaison des espèces radicalaires augmente, et devient plus grande que la diffusion des radicaux dans la masse de l'eau : la production de H₂ augmente avec le TEL. De même, les forts débits de dose sont favorables aux recombinaisons, et induisent un plus fort rendement en H₂ moléculaire.



Figure I-29 : Production d'hydrogène (en mol/g) de verres Vycor à taille de pore contrôlée, saturés en eau ultrapure et soumis à une irradiation électronique de 10 MeV (soit 16,02177 × 10⁻¹³ J) à dose cumulée variable, jusqu'à 2 MGy ; le débit de dose est constant, à une valeur de 1,7 Gy/ns (soit 6120 GGy/h).

L'effet de la dose cumulée sur la production de H₂ est illustré à la Figure I-29, à partir de **[Le Caer et al. 2005]** sur l'irradiation de verres Vycor, dont la taille de pore moyenne est contrôlée (à moins de 10 % près) à des valeurs de 8 nm, 25 nm, 50 nm et 300 nm ; on parle de distribution monomodale de taille de pores. Comme attendu, la Figure I-29 montre que la production de H₂ augmente avec la dose cumulée. Par ailleurs, plus la taille de pore est petite (et donc plus l'eau est confinée), plus la production de H₂ augmente. En effet, plus l'eau est confinée dans des petits pores, plus les radicaux peuvent se recombiner avant de diffuser sous forme moléculaire dans le matériau.

Pour le verre Vycor, dont la distribution de taille de pores est monomodale, l'effet de la taille des pores est simple. Au contraire, pour une pâte de ciment Portland (ou un mortier, ou un béton Portland), la distribution de taille de pores est beaucoup plus étalée. L'organisation spatiale des pores comporte aussi des effets dits de bouteille d'encre **[Diamond 2000]**, de telle sorte que de petits pores sont placés entre des pores plus gros, ce qui génère des effets d'hystérésis de saturation/désaturation en eau, et peut influencer la production de H₂.

2.2. Evaluation de la production d'hydrogène dans les matrices cimentaires

Comme le rappelle **[Acher 2017]**, la notion de rendement radiolytique G a été introduite en 1952 pour définir la quantité d'espèces formées ou détruites par unité d'énergie d'irradiation subie. Son unité est le mol/J, ou les molécules/100 eV, 1 molécule/100 eV = 1,036 10^{-7} mol/J. G_x est le rendement radiolytique primaire : selon la nature de l'espèce notée x, il correspond à la quantité de radicaux ou de molécules produits (ou consommés) par unité d'énergie du rayonnement incident. On parle de rendements radiolytiques radicalaires et moléculaires. Plus spécifiquement, le rendement radiolytique en hydrogène moléculaire dépend de la réactivité des radicaux qui permettent sa formation.

Etude (référence)	[Möckel 1982]	[Chartier et al. 2017]	[Acher et al. 2017]	[Le Caër et al. 2017]
Type d'irradiation	Gamma (source ⁶⁰ Co)	Gamma (source ⁶⁰ Co)	Gamma (source ⁶⁰ Co) et Beta (électronique)	Beta (électronique)
Débit de dose (Gy/s)	2,8 à 5,8 kGy/h	0,2 à 1,1 kGy/h	124 à 140 MGy/h	10800 GGy/h (30 Gy/pulsation avec une pulsation de 10 ns)
Gamme de dose cumulée	1 MGy	150, 300 et 500 kGy	270 MGy à 3 GGy	Jusqu'à 200 kGy
Température des essais	Non indiquée	20 à 25°C	28°C pour les C-S-H	Non indiquée
Matériaux testés	Pâte de ciment Portland pur E/C=0,2 à 0,6	Pâtes de ciment Portland : Sans C ₃ A (Ultimat, Vicat) ; Portland ordinaire (Calcia) avec C ₃ A et C ₄ AF ; Ciment Portland blanc avec peu d'impuretés et peu de C ₄ AF à E/C=0,2, 0,3, 0,4, 0,5 et 0,6	Hydrates synthétiques du ciment Portland C-S-H à (CaO/SiO ₂) = 0,7 ou 1,4 massique, portlandite et ettringite ; pâtes de ciments Portland à E/C=0,3, 0,5 et 0,6 ; ciment Fondu ; ciment phospho-magnésien et brucite	S1 : pâte de ciment type G (similaire CEM II ou CEM V) à E/C=0,45 ; S2 et S3 : mortiers (43% sable) à E/C=0,54
Cure des matériaux avant irradiation	Sans période de stockage ou après 10 mois de stockage	Endogène pendant 3 mois	C-S-H synthétiques agités un mois dans de l'eau décarbonatée puis lyophilisés ; pâtes Portland en conditions endogènes pendant 1 an	S1, S2 : eau saturée en chaux à 25°C pendant 28 ou 84 jours ; S3 : cure à 200°C pendant 24h puis une semaine de maturation sous eau à 25°C

Tableau I-6 : Comparaison des conditions expérimentales d'irradiation externe de matériaux cimentaires dans les principales études de la littérature

En pratique, et notamment dans **[Möckel 1982], [Chartier et al. 2017], [Acher 2017], [Le Caër et al. 2017]**, c'est un rendement apparent G(x), pour une espèce x, qui est mesuré expérimentalement à la fin du processus de radiolyse, i.e. après l'ensemble des réactions et recombinaisons des étapes hétérogènes puis homogène.

La production d'hydrogène de plusieurs de matériaux cimentaires à base de ciment Portland a été quantifiée par **[Möckel 1982] [Chartier et al. 2017]** et **[Acher 2017]** suite à une irradiation gamma externe, et par **[Le Caër et al. 2017]** et **[Acher 2017]** suite à une irradiation béta externe ; ces quatre études ont concerné des natures de rayon (électrons béta ou photons gamma), des débits de dose des doses cumulées et des matériaux soumis à des cures relativement différents (Tableau I-6).

Tout d'abord, pour des pâtes de ciment Portland pur au jeune âge, **[Möckel 1982]** montrent que la production d'hydrogène augmente avec le rapport E/C, avec des valeurs comprises entre 0,13 et 0,33 10⁻⁷ mol.J⁻¹. Cette augmentation est attribuée à une plus grande quantité d'eau dans les pores quand le E/C augmente. Toutefois, après 10 mois de stockage avant irradiation, une augmentation de seulement 5% de la production de H₂ est observée avec l'augmentation du E/C. La maturation du matériau, avec une plus grande quantité d'hydrates (C-S-H/C-A-S-H), et moins d'eau libre, impacte probablement la production de H₂.

Comparativement, pour des pâtes de ciment Portland pures âgées de 1 an, **[Acher 2017]** obtient un rendement radiolytique de 0,052 +/-0,005 10⁻⁷ mol.J⁻¹ pour un E/C=0,2 et un rendement de 0,11 +/-0,01 10⁻⁷ mol.J⁻¹ pour un E/C=0,6. Le rendement est plus faible que pour les pâtes plus jeunes de **[Möckel 1982]**, mais du même ordre de grandeur. Comme pour **[Möckel 1982]**, le rendement augmente d'un facteur 2,1 avec le rapport E/C, et donc avec la quantité d'eau mise en œuvre.

La Figure I-30 issue de **[Chartier et al. 2017]** trace les valeurs des rendements $G(H_2)_{matériau}$ et $\frac{G(H_2)_{matériau}}{w_{eau}}$ (rendement ramené à la fraction massique d'eau) dans des matrices Portland âgées de 3 mois en fonction de la fraction massique totale d'eau dans le matériau w_{eau} . Comme dans **[Möckel 1982]** et **[Acher 2017]**, les auteurs observent tout d'abord que plus la quantité d'eau mise en œuvre est importante, plus la pâte cimentaire produit de H₂ (Figure I-30 haut). Ils indiquent que ceci ne dépend pas du fait que l'eau soit liée dans les hydrates (à w_{eau} compris entre 13 et 24 %), ou qu'il y ait de l'eau libre et de l'eau liée dans le matériau (à w_{eau} plus élevé) ; selon eux, la production de H₂ est peu influencée par le statut de l'eau dans la pâte (liée ou libre) (Figure I-30 bas). Toutefois, ces auteurs ne mesurent pas effectivement la proportion d'eau liée et d'eau évaporable présente dans leurs matériaux.



Figure I-30 : Rendement radiolytique de l'hydrogène dans trois types de pâtes de ciment Portland, en fonction de la quantité d'eau mise en œuvre ; (a) rendement radiolytique absolu (en mol/J) et (b) rendement radiolytique normalisé par la fraction massique d'eau présente (en mol/J également) [Chartier et al. 2017].

La Figure I-31(a) issue de **[Le Caër et al. 2017]** représente l'évolution du H₂ produit en fonction de la dose reçue pour trois formulations S1, S2 et S3 (voir le détail Tableau I-6). Chaque matériau est équilibré en masse à une humidité relative HR donnée, comprise entre 0 et 97 %, avant irradiation (Figure I-31(b)). Comme dans **[Möckel 1982] [Chartier et al. 2017]** et **[Acher 2017]**, la quantité de H₂ produite augmente avec l'augmentation du débit de dose et avec l'augmentation de la quantité d'eau dans le matériau.

En complément, les auteurs mesurent la proportion d'eau libre et d'eau liée (Figure I-31(c)) en lien avec le niveau d'HR imposé. Les ciments partiellement saturés produisent moins de H₂ que l'eau libre, représentée par une ligne horizontale à chaque HR à la Figure I-31(b). Les rendements en H₂ augmentent également en fonction de l'humidité relative (HR), à l'exception des matériaux S1 et S2 pour lesquels des plateaux sont observés, entre 11 et 74%HR pour S1 et entre 11 et 43 %HR pour S2. Ces plateaux sont directement reliés à des quantités similaires d'eau libre (évaporable) disponible dans ces gammes de HR (voir Figure I-



31(c)). Ainsi **[Le Caër et al. 2017]** attribue l'ampleur de la production d'hydrogène à la quantité d'eau évaporable disponible dans la pâte cimentaire Portland.

Figure I-31 : (a) Evolution du H₂ en fonction de la dose pour trois formulations de ciment Portland composé (S1, S2 et S3). (b) Rendements radiolytiques en fonction de l'humidité relative HR des échantillons. La ligne horizontale correspond au rendement radiolytique de l'eau. (c) : quantité d'eau évaporable (EW) et liée chimiquement (CBW) dans les ciments S1, S2 et S3 en fonction de HR [Le Caër et al. 2017]

[Acher 2017] montre que c'est la nature intrinsèque de l'hydrate qui semble influencer la production de gaz de radiolyse, davantage que la façon dont l'eau est liée. Par exemple, l'ettringite (où l'eau est structurelle) a un rendement radiolytique de 0,72 x 10⁻⁷ mol.J⁻¹ par fraction massique d'eau, contrairement aux C-S-H synthétiques qui ont un rendement compris entre 2,4 et 4,4 x 10⁻⁷ mol.J⁻¹ par fraction massique d'eau. Dans les C-S-H/C-A-S-H, c'est l'eau de cristallisation, c'est-à-dire l'eau intermoléculaire piégée dans la structure des C-S-H/C-A-S-H, qui semble être plus facilement sujette à la radiolyse que l'eau de structure, c'est-à-dire l'eau sous forme de groupements hydroxyles –OH.

Par ailleurs, toujours dans l'article **[Chartier et al. 2017]** (Figure I-30 bas), la pâte de ciment sans C_3A (Type Portland SR0, sans C_3A ni $CaSO_4$) libère autant de H_2 qu'une pâte de ciment Portland ordinaire, mais elles en libèrent toutes les deux moins que l'eau libre. Les auteurs indiquent que la pâte de ciment Portland est alors une sorte de piégeur de H_2 .

A contrario, la pâte de ciment Portland blanc libère plus de H₂ que l'eau libre et que les pâtes de ciment sans C₃A et Portland ordinaire. Ce résultat est attribué à une présence plus limitée d'impuretés dans le ciment blanc par rapport aux autres ciments, ces impuretés permettant de limiter la production de H₂ lorsqu'elles sont présentes. L'incertitude sur ces mesures étant élevée, elle mériterait d'être approfondie.

En conclusion, la solution proposée dans l'étude [Chartier et al. 2017] pour diminuer les quantités d'hydrogène gazeux libéré par radiolyse est principalement de diminuer la quantité d'eau dans un ciment Portland standard par ajout de super-plastifiant. Si l'eau libre est davantage soumise à la radiolyse de l'eau que l'eau liée chimiquement, comme le montrent [Le Caër et al. 2017] et [Acher 2018], une alternative est d'utiliser un ciment où l'eau est entièrement liée (ex. liant ettringitique ou sulfo-aluminate de calcium, dit auto-dessiccant).



Figure I-32 : Résultats issus de [Le Caër et al. 2017] en thermogravimétrie (en haut à gauche et à droite), de spectroscopie infrarouge IR (en bas à gauche) et de diffraction de rayons X (en bas à droite) pour le ciment S1 stabilisé à 11% d'humidité relative, avant irradiation à 200kGy (en noir) et après (en rouge). Pour les spectres IR, la différence observée dans la gamme des élongations O-H (région 3000-4000 cm⁻¹) est attribuée à la préparation des échantillons (différence non significative).

En complément (Figure I-32), **[Le Caër et al. 2017]** utilisent des analyses croisées en thermogravimétrie, spectroscopie infrarouge et diffraction de rayons X, et montrent que la structure solide des matériaux cimentaires n'est pas modifiée de façon significative par l'irradiation jusqu'à 200kGy. Au moyen de calculs théoriques (en simulation moléculaire), les auteurs indiquent que les zones inter-feuillets des C-A-S-H, riches en eau et en cations Ca²⁺, agissent comme des pièges à électrons (particules β —), ce qui promeut la production de H₂. Selon **[Chartier et al. 2017]**, dans ces gammes de dose d'irradiation, les ajouts de minéraux comme les cendres volantes, le calcaire ou les charges siliceuses n'ont pas d'influence sur la production d'hydrogène.

Au moyen de mesures de DRX, **[Acher 2017]** montre également que l'irradiation gamma n'altère pas la structures des C-A-S-H jusqu'à des doses de 300 MGy.

3. Solutions existantes pour le piégeage de tritium et d'hydrogène

L'hydrogène produit au sein d'un colis de déchet radioactif présente un risque essentiellement lors de son ouverture (intentionnelle ou accidentelle), en phase de transport ou d'entreposage. C'est alors que le H₂ peut réagir violemment avec l'oxygène de l'air et générer une explosion **[Galliez 2012]**.

Il existe de nombreux dispositifs permettant de réduire ou diminuer le risque « hydrogène ». On peut en distinguer trois sortes **[Galliez 2012]** :

- les procédés d'inertage par dilution. Ils consistent à injecter un gaz inerte tel que l'hélium, l'azote ou l'argon, dans une enceinte où le H₂ est présent, afin de le diluer et d'empêcher ainsi sa combustion. Ces procédés ne sont pas adaptés aux situations où de l'hydrogène est généré en continu, i.e. même après l'inertage.
- la combustion maîtrisée de l'hydrogène au moyen de recombineurs catalytiques. Elle consiste à purifier l'enceinte de son oxygène, et n'est donc pas non plus adaptée à des colis nécessitant un transport et un entreposage avec présence humaine.
- le piégeage de l'hydrogène à l'aide de piégeurs chimiques.

Les piégeurs chimiques reposent sur une chimi-sorption du H₂ dans le matériau. Ils vont permettre de retenir l'hydrogène au sein même du fût de déchets radioactifs.

Ils se divisent en trois grandes familles : les hydrures métalliques, les piégeurs organiques et ceux à base d'oxydes minéraux. Mais tous ne sont pas compatibles avec les critères réglementaires pour le stockage de déchets radioactifs. Le stockage va se faire à température ambiante et pression atmosphérique. Le piégeur (*getter* en anglais) doit être stable chimiquement par rapport à son environnement interne (matrice cimentaire contenant les déchets radioactifs) et externe (en cas de montée en température ou en pression).

Par ailleurs, l'hydrogène comme le tritium peuvent aisément migrer entre les différentes barrières du site de stockage. Il est donc important que le piégeur possède une cinétique rapide et que le piégeage soit irréversible.

3.1. Les différentes familles de piégeurs à hydrogène

3.1.1. Les hydrures métalliques

L'hydrogène peut réagir avec certains métaux (dont le palladium) ou certains alliages métalliques et former des hydrures. Cependant, la forte réactivité des hydrures avec l'eau et le caractère réversible du piégeage limite son utilisation pour les déchets tritiés [Lambertin et al. 2010], [Galliez 2012], [Le Floch 2016].

3.1.2. Les composés organiques

Les piégeurs organiques sont des composés de type alcynes ou alcènes couplés à un catalyseur métallique (palladium ou platine). L'utilisation de ces composés est difficile pour le stockage des déchets radioactifs en raison de leur perte de stabilité en fonction de l'environnement, et de leur sensibilité à l'irradiation **[Lambertin et al. 2010]**, **[Galliez 2012]**, **[Le Floch 2016]**.

3.1.3. Les oxydes minéraux

L'utilisation d'oxydes métalliques semble être la meilleure solution pour piéger l'hydrogène car elle répond au mieux à tous les critères, notamment en termes de stabilité et de sécurité [Chaudron et al. 1998], [Lambertin et al. 2010], [Le Floch 2016].

Le piégeur privilégié actuellement par les producteurs de déchets est un piégeur de type Ag₂O/MnO₂, initialement proposé par **[Kozawa et al. 1981] [Kozawa Patent 1981]**, dont la caractérisation physico-chimique et les propriétés de piégeage ont fait l'objet d'une thèse récente **[Galliez 2012]**.

Certains piégeurs fonctionnent aussi pour le tritium. Ces dispositifs servent alors à la fois à éliminer l'hydrogène, et donc à éviter les risques d'inflammabilité dans les colis contenant des déchets radioactifs, mais ils permettent également de neutraliser le tritium généré par les déchets. C'est le cas du piégeur MnO₂/Ag₂O **[Janberg et al. 1995]**.

3.2. Le piégeur MnO₂/Ag₂O

Le piégeur MnO₂/Ag₂O a été retenu car il n'est pas sensible aux rayons ionisants et fournit également un piégeage irréversible sans générer de gaz toxique **[Chaudron et al. 1998]**, tout en ayant la capacité de piéger à la fois le H₂ et le tritium.

3.2.1. Morphologie du piégeur MnO₂/Ag₂O

Le piégeur optimisé par **[Galliez 2012]** est préparé avec un rapport massique MnO_2/Ag_2O de 87/13, à partir de γ -MnO₂, sous forme de nsutite, qui est l'une des formes allotropiques de l'oxyde de manganèse.

Les oxydes de manganèse sont majoritairement formés d'unités octaédriques MnO₆, qui sont organisées en une large famille de composés (phases). On peut les classer selon deux structures principales : il s'agit soit de structures lamellaires d'octaèdres MnO₆ reliés entre eux par les arêtes pour former des feuillets, soit de structures en tunnels composés d'octaèdres de MnO₆ reliés entre eux par leurs arêtes et leurs sommets **[Galliez 2012]** (voir également Figure I-33).

Les oxydes de manganèse sont aussi classés selon leur degré d'oxydation, depuis le degré II (manganosite MnO) le degré III (Mn₂O₃), les composés de valence mixte II-III (hausmannite Mn₃O₄), les composés de valence mixte III-IV (cryptomelane α -MnO₂, birnessite δ -MnO₂ et λ -MnO₂), et les composés de degré d'oxydation IV (pyrolusite β -MnO₂, ramsdellite R-MnO₂, nsutite γ -MnO₂ et akhtenskite ϵ -MnO₂, voir Figure I-33 a, c et d).

Ils sont complétés par les oxyhydroxydes de manganèse, de forme MnOOH, qui pourraient être obtenus en cas de chimi-sorption (et pas physisorption) de H₂ sur le MnO₂. Les composés MnOOH comprennent la groutite α -MnOOH, la manganite γ -MnOOH et le δ -MnOOH (voir Figure I-33 e et f).



Figure I-33 : Structures cristallines de (a) la n-sutite γ -MnO₂, (b) : structure théorique type dérivée de l'IrSe₂, avec un taux d'intercroissance Pr de 0.63, utilisée pour la simulation de la nsutite ; (c) : pyrolusite β -MnO₂ ; (d) : ramsdellite R-MnO₂ (e) : manganite γ -MnOOH et (f) : groutite α -MnOOH [Galliez et al. 2015].

La littérature montre que l'insertion de H_2 se fait principalement dans les structures ramsdellite, pyrolusite et nsutite, et correspondent toutes à un degré d'oxydation IV de l'oxyde de manganèse **[Galliez 2012]**.

En terme de structure cristalline, lorsque les octaèdres de MnO_6 sont arrangés sous forme de tunnels (1x1), ils forment la pyrolusite β - MnO_2 (voir Figure I-33 c) ; sous forme de tunnels (2x1), il s'agit de la ramsdellite R- MnO_2 (voir Figure I-33 d). La nsutite γ - MnO_2 est un mélange de pyrolusite et de ramsdellite, puisqu'elle combine à la fois des tunnels (1 × 1) et (2 × 1). Elle est caractérisée par son taux intercroissance P_r (aléatoire) entre des zones faites de pyrolusite

 $(\beta$ -MnO₂), ne contenant que des tunnels (1 × 1), et des zones faites de ramsdellite (R-MnO₂) n'ayant que des tunnels (2 × 1), et par la présence de micro-maclages, qui sont des plans de symétrie dans la structure désordonnant le réseau cristallin. Le taux de micro-maclage d'une nsutite est noté T_w. C'est à cause des intercroissances et des micro-maclages que les caractérisations par diffraction de rayons X de la nsutite sont difficiles **[Galliez et al. 2013]**.

Dans le piégeur, l'oxyde d'argent (I) Ag₂O, utilisé comme promoteur, est de structure cubique : les atomes d'argent occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau cubique centré de l'oxygène **[Galliez 2012]**. Il se décompose très lentement à la lumière et sous UV pour former de l'argent métal et de l'oxygène. Il peut aussi très lentement se carbonater en présence d'air et former de l'Ag₂CO₃.

3.2.2. Mécanismes de piégeage par MnO₂/Ag₂O

Les interactions de l'argent avec le H₂ ont été étudiées de façon approfondie dans le domaine de la catalyse : l'argent est connu pour favoriser les réactions de dissociation de l'hydrogène ou de l'eau. En particulier, Ag₂O (tout comme sa forme carbonatée Ag₂CO₃) sert de promoteur pour la dissociation H₂ \rightarrow 2H•, où H• est un radical (c'est-à-dire que les deux électrons, séparés par la réaction homolytique, se répartissent de façon homogène entre les deux atomes d'hydrogène, au contraire de la réaction hétérolytique : H₂ \rightarrow H⁻ + H⁺).



Figure I-34 : Mécanisme de piégeage de l'hydrogène dans un piégeur MnO_2/Ag_2O , qui suppose la conversion préalable de l' Ag_2O en Ag_2CO_3 : dissociation de l'hydrogène en H• et

formation d'eau et l'Ag métal. Ensuite, l'hydrogène dissocié s'insère dans les tunnels de la nsutite pour former MnOOH [Galliez 2012].

La taille des tunnels 1x1 de la nsutite est de l'ordre de grandeur de l'octaèdre MnO₆, c'est-àdire de l'ordre de 2,2 Å, soit 0,22 nm **[Chalmin 2003] [Lassalle Kaiser 2008]**. Sachant que l'ordre de grandeur de la molécule d'eau est de 3 Å, cela signifie que ce sont essentiellement les radicaux H• qui sont susceptibles de pénétrer dans les tunnels de la nsutite.

Selon K.Galliez [Galliez et al. 2015], l'insertion de l'hydrogène dans la nsutite mélangée à l'Ag₂O est envisagée selon les réactions suivantes (voir Figure I-34 à partir de la réaction (1)) :

(0) $Ag_2O(s) + H_2CO_3(I) \rightarrow Ag_2CO_3(s) + H_2O(I)$

où H_2CO_3 résulte de la réaction de H_2O et CO_2 .

(1)
$$Ag_2CO_3(s) \rightarrow 2Ag(s) + CO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Les réactions (0) et (1) ont lieu lors de la préparation du piégeur, alors que les réactions (2) et (3) ont lieu a posteriori, en présence d'hydrogène.

(2)
$$Ag(s) + H_2(g) \rightarrow Ag(s) + 2H \bullet$$

où l'Ag métal dissocie H_2 en radicaux H_{\bullet} , puis on a :

(3) $MnO_2(s) + xH \bullet \rightarrow H_xMnO_2(s)$

L'insertion d'hydrogène passe donc par la formation temporaire de radicaux H•, qui forment des liaisons O-H, et transforment progressivement la nsutite γ -MnO₂ en un mélange de manganite (γ -MnOOH) et de groutite (α -MnOOH) (Figure I-33 e, f).

Pour savoir dans quel type de tunnels (1x1 ou 2x1) les atomes d'H s'insèrent dans la structure du γ -MnO₂, des analyses de diffraction aux rayons X (DRX) couplées à l'approche par distribution de paires (*Pair Distribution Function* ou PDF) ont été réalisées. Cette technique est bien adaptée à une structure désordonnée comme γ -MnO₂ [Galliez et al. 2015]. Les résultats sur le piégeur avant piégeage indiquent qu'il se compose de MnO₂ et Ag₂CO₃. Les résultats après piégeage sont présentés à la Figure I-35 ci-dessous.



Figure I-35 : (a) : Evolution du rapport molaire de Ag₂CO₃ et Ag dans la structure γ-MnO₂ et (b) : évolution du pourcentage de tunnels 1x1 et 2x1 vides et remplis (notés H 1x1 et H 2x1), en fonction du paramètre x dans H_xMnO₂ [Galliez et al. 2015].

Les concentrations molaires de Ag₂CO₃ et Ag sont tracées en fonction de x = rapport molaire (H/Mn), avec x = 0,08, 0,27, 0,4, 0,65 et 0,8. Quand x augmente, la quantité d'Ag₂CO₃ diminue et celle de Ag augmente (voir Figure I-35(a)). Le pourcentage de tunnels vides et remplis de nature (1 × 1) et (2 × 1) dans la structure γ -MnO2 est également tracé en fonction de x (voir Figure I-35(b)). La somme des fractions remplies et non remplies des tunnels reste constante et est égale à 1 sur toute la série de x. Les mesures montrent que les tunnels (1 × 1) restent vides plus longtemps que les tunnels (2x1), qui se remplissent dès le début de la réaction et atteignent la saturation pour x ≈ 0,4.

L'étude **[Galliez et al. 2015]** montre donc que le piégeage de l'hydrogène par γ -MnO₂ se produit préférentiellement dans les tunnels (2 × 1), suivi par celui des tunnels (1 × 1).

Par ailleurs, la saturation complète des tunnels n'est pas atteinte en pratique : la quantité maximale d'insertion d'hydrogène dans le γ -MnO₂ déterminée de façon complémentaire par chromatographie est de x \approx 0,8.

3.2.3. Efficacité du piégeur en présence d'eau

Les meilleures performances de piégeage du piégeur MnO₂/AgO₂ ont été obtenues à l'état sec **[Kozawa et al. 1981] [KozawaPatent 1981] [Galliez 2012]**, mais il fonctionne également à l'état humide, comme le montrent **[Kozawa et al. 1981], [Chaudron et al. 1998]**.

	(a) : 97% MnO ₂	(b) : 99% MnO ₂	
Composition	+ 3% Ag ₂ O	+ 1% Ag ₂ O	
	(cm³)	(cm³)	
(1) Mélange et broyage des poudres à sec	12,5	7,5	
(2) Mélange des poudres à sec + broyage avec 20%	22.0	10 5	
d'eau	22,0	10,5	
(3) Mélange des poudres à sec + broyage avec 20%			
d'eau suivi d'un traitement thermique à 75°C	39,0	13,0	
pendant 1 à 2h			

Tableau I-7 : Quantité d'hydrogène absorbée par 1,0 g de matériau en 4 heures à 23°C [Kozawa et al. 1981], pour un piégeur MnO₂/Ag₂O préparé dans différentes proportions et conditions.

Ainsi, **[Kozawa et al. 1981]** comparent les résultats de piégeage du MnO₂/Ag₂O préparé dans différentes proportions et de différentes façons (voir Tableau I-7). Pour le mélange (a) 97 % MnO₂/ 3 % Ag₂O, l'échantillon préparé à sec piège 12,5 cm³, alors que les échantillons préparés en présence d'eau piègent 22 cm³ sans traitement thermique (soit 1,8 fois plus) et 39 cm³ avec traitement thermique (soit 3,1 fois plus). Cette tendance est similaire pour le mélange (b) 99 % MnO₂/ 1 % Ag₂O. Le traitement thermique à 75 °C améliore ainsi considérablement le taux de piégeage d'hydrogène, mais celui-ci est également significatif en présence d'eau.

[Chaudron et al. 1998] confirment également que l'eau utilisée durant le broyage des poudres, et le traitement thermique qui suit, améliorent le contact entre les particules d'Ag₂O et de MnO₂, et que donc elles améliorent les performances de piégeage.

3.3. Les matériaux cimentaires d'immobilisation et de piégeage du brevet CEA

Tableau I-8 : Exemple de pâtes de ciment réalisées dans le brevet [Lambertin et al. 2010]

	Composition du liant	Rapport massique Eau / ciment	Taux d'incorporation du piégeur (%)
Enrobé 1 : géopolymère + piégeur	Métakaolin : 19,4 g SiO ₂ : 5,16 g KOH: 8,03 g	/	14,7
Enrobé 2 : Portland CEM I + piégeur	Ciment CEM I : 10,14 g	0,6	30
Enrobé 3 : sulfo- alumineux + piégeur	Clinker : 7,9 g Gypse : 1,99 g	0,6	27,5

Des matrices cimentaires intégrant le piégeur de type MnO₂ / AgO₂ ont été mises au point dans le brevet **[Lambertin et al. 2010]** afin de répondre à la gestion du risque hydrogène. Ce brevet concerne différents ciments, un à base de géopolymère, un autre à base de liant sulfoalumineux, et enfin une pâte de ciment Portland pur CEM I traitée thermiquement. Tous intègrent le piégeur en poudre (Tableau I-8).

Pour la formulation de pâte à base de CEM I, la masse de piégeur représente 30 % de la masse totale, et E/C=0,6. Après gâchage, le matériau est placé en cure en étuve à 32 °C pendant 14 jours, puis il est séché en étuve à 60 °C pendant 48 heures. Dans le brevet, il est indiqué que le séchage à 60 °C est indispensable pour vidanger le réseau poreux et permettre le transport du gaz et son piégeage par le piégeur.

Via des mesures par chromatographie au gaz, la quantité d'hydrogène gazeux piégée par la pâte de ciment Portland est évaluée à plus de 120 cm³ par gramme de piégeur après 40 jours sous H₂ pur ; le piégeage n'est pas stabilisé après une telle durée (voir Figure I-36). La valeur de piégeage à 40 jours est proche de la performance théorique de piégeage de 196 cm³/g pour le piégeur sec considéré seul. Le principal inconvénient d'une telle pâte de ciment est le séchage requis, ce qui la rend peu pratique à l'échelle industrielle pour réaliser des colis de stockage de déchets nucléaires.



Figure I-36 : Capacité de piégeage des ciments du brevet [Lambertin et al. 2010] exprimée en volume d'hydrogène gazeux piégé, ramené à la masse de piégeur utilisée au cours du temps, pour chaque type de matrice (ciment Portland, géopolymère, ou ciment sulfo-alumineux)



3. Bilan et démarche de travail

Figure I-37 : schéma de principe du projet MACH³

Les objectifs de la thèse sont de formuler des matrices cimentaires (Figure I-37) avec un squelette granulaire, incorporant un piégeur MnO₂/Ag₂O qui est généralement sous forme de poudre, et qui donc génère un effet filler, voire une réactivité chimique. De façon a priori contradictoire, il s'agit également de permettre un transport de gaz via le réseau poreux du matériau, ce qui impose qu'il ne soit pas trop compact. L'étude bibliographique vient de montrer que ce verrou scientifique doit pouvoir être levé en modifiant le squelette granulaire, pour le rendre moins compact, afin de compenser l'effet filler de la poudre de piégeur. Une autre piste est de procéder à la granulation de la poudre de piégeur, afin de l'agglomérer et diminuer son effet filler. Le chapitre 2 investiguera la granulation du piégeur en poudre.

En complément, afin de limiter le remplissage des pores par l'eau de gâchage, non utile à l'hydratation du ciment, on pourra recourir à des adjuvants réducteurs d'eau, et qui permettent de conserver une bonne ouvrabilité, puisque celle-ci va être impactée par la présence du piégeur (surtout s'il est en poudre). Enfin, différentes sortes de ciments Portland peuvent être utilisés, et en particulier les ciments composés tels que le CEM V, pour diminuer le rapport eau-sur-ciment ou modifier les propriétés de transport de gaz à E/C donné (comme dans **[Sercombe et al. 2007]** et **[Chen et al. 2012]**).

Des spécifications industrielles issues de l'ANDRA ont été proposées (diamètre d'étalement \geq 20 cm mesuré au cône ASTM, résistance à la compression f_c d'au moins 20 MPa après une cure endogène pendant 7 jours, absence de ressuage à 24h et de ségrégation, variations dimensionnelles limitées en cure endogène). Il sera important de déterminer dans quelle mesure l'incorporation du piégeur permet de maintenir l'étalement visé, alors qu'il va être bénéfique aux performances mécaniques et à la limitation des variations dimensionnelles. En

parallèle, il faudra s'assurer que les modifications du squelette granulaire ne vont pas générer un ressuage ou de la ségrégation, ni impacter significativement les performances mécaniques ou la stabilité dimensionnelle.

Le chapitre 3 propose l'étude de formulation complète, à partir d'un mortier de référence, dont le squelette granulaire est modifié en présence d'adjuvant, avant l'incorporation d'un simulant à moindre coût du piégeur (le MnO₂ seul), sous forme de poudre ou de granules. Contrairement au brevet **[Lambertin et al. 2010]**, aucun traitement thermique ne sera effectué.

Une fois que l'on aura formulé des matrices d'immobilisation partiellement étanches au gaz, permettant d'éviter la montée en pression de gaz et la rupture de la matrice, il sera utile de caractériser et d'identifier les paramètres de formulation qui permettent de piloter la perméabilité au gaz des matrices, pour pouvoir choisir les matrices les plus adaptées au piégeage d'hydrogène et de tritium. L'étude bibliographique a montré que la porosité seule ne pilote pas les propriétés de transport. Elles dépendent également de la morphologie (géométrie) du réseau poreux, et du degré de saturation en eau, mais il reste à déterminer dans quelle mesure ces paramètres sont influents. C'est un autre objectif de la thèse, et il sera investigué en évaluant le réseau poreux et les propriétés de transport des matrices. Le bilan de ce travail sera présenté dans le chapitre 4.

Le chapitre 4 doit également permettre d'évaluer dans quelle mesure le piégeur est incorporé de façon homogène dans les matrices, et s'il interagit avec le ciment Portland ou l'eau porale du ciment. Le piégeur est-il dégradé dans une matrice cimentaire Portland qui n'est pas vidangée de son eau libre ? Le ciment Portland parvient-il à s'hydrater et avec ou sans retard de prise ? Le ciment Portland hydraté a-t-il la même structure qu'en l'absence de piégeur ?

Dans le chapitre 5, les performances de piégeage des matrices cimentaires doivent être évaluées pour déterminer si elles sont adaptées à l'application visée (encapsulation de déchets tritiés), et surtout dans quelle mesure les interactions du piégeur dans l'environnement du ciment Portland impactent ses capacités de piégeage. Pour cela, plutôt que de les mettre au contact d'une atmosphère riche en H₂ ou en tritium, ou de les faire traverser par ces gaz, un essai d'irradiation gamma, qui génère du H₂ in situ, est utilisé pour évaluer les performances de piégeage des matrices.

Chaque chapitre est complété par un résumé des principaux résultats obtenus. Le manuscrit se clôt par des conclusions générales et des perspectives à ce travail.