

Durabilité des mortiers de piégeage au ciment Portland

Les mortiers formulés doivent être validés du point de vue de leur durabilité, c'est-à-dire qu'il faut vérifier leur capacité à conserver leurs performances sur des échelles de temps longues, à être pérennes. Le chapitre 5 permettra d'en évaluer les performances de piégeage. Dans ce chapitre, la durabilité est quantifiée au moyen de deux approches complémentaires.

Dans une première partie, nous utilisons les indicateurs généraux de l'**approche performantielle** [Baroghel-Bouny 2005]. Celle-ci a été développée initialement pour la prévention de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction dans les bétons. Elle exige la caractérisation de paramètres fondamentaux pour limiter ces défauts, qui sont préjudiciables à la tenue dans le temps des matériaux et des structures (souvent en béton armé). De manière plus générale que ces deux pathologies, la durabilité est liée par [Baroghel-Bouny 2005] à l'aptitude du matériau cimentaire à résister à la pénétration d'agents agressifs, qu'il s'agisse de chlorures en phase aqueuse, de gaz (CO_2 de l'air) en atmosphère plus ou moins humide ou autre.

De ce fait, les paramètres clés à identifier dans l'approche performantielle sont la porosité accessible à l'eau (corrélée à la résistance en compression) et, surtout, les propriétés de transport de fluide. Dans le cas de déchets dégageant des gaz à évacuer de façon contrôlée, nous avons focalisé le travail sur les propriétés de transport massique de gaz (perméabilité au sens de Darcy), à l'état partiellement saturé (c'est-à-dire sans séchage préalable). Dans ce cadre, les mortiers les plus prometteurs du chapitre 3 sont comparés aux mortiers de référence et à la pâte de ciment issue du brevet [Lambertin et al. 2010].

Le chapitre présente tout d'abord les principales méthodes utilisées, puis la caractérisation du réseau poreux et des propriétés de transport de gaz sans séchage préalable puis après séchage, à différents âges (jusqu'à 180 jours de maturation endogène). L'objectif est, d'une part, de quantifier l'évolution de la perméabilité dans le temps. Si la perméabilité est faible, et qu'elle reste stable ou diminue, on aura obtenu des facteurs favorables à une bonne durabilité. Dans un second temps, il s'agit de déterminer par quels chemins de percolation le gaz traverse le matériau, et s'il s'agit des pores typiques du piégeur.

Dans une seconde partie (découpée en deux sections distinctes de ce chapitre), la durabilité est évaluée du point de vue des **interactions chimiques** entre le piégeur et le ciment Portland (solides et eau porale). Dans le premier cas, il s'agit de déterminer si la présence du piégeur modifie la structure du ciment hydraté. Nous avons vu au chapitre 3 que le MnO_2 accélère le début de prise, mais l'effet sur les hydrates, garants des performances et de la durabilité du ciment, n'est pas encore connu. Dans le deuxième cas, il est connu que le MnO_2 a des capacités d'adsorption de surface des cations, variables avec le pH, la nature et la concentration des

cations [Pretorius et al. 2001]. Pour l'eau porale typique des ciments Portland, à notre connaissance, l'ampleur de ce mécanisme n'est pas documentée.

1. Durabilité par l'approche performantielle

1.1. Matériaux

Dans cette partie, les mesures de perméabilité ont été effectuées sur les mortiers de référence (REF-I-50 et REF-V-50) et sur les mortiers au MnO_2 (TER-I-54, TER-V-48 et QUAT-V-48) conservés en cure endogène pendant 7, 28, 90 ou 180 jours. Pour chaque formulation, l'ensemble des échantillons testés appartient à une même gâchée. Les tailles d'échantillon et les conditions expérimentales sont décrites ci-dessous. Pour chaque formulation, trois échantillons différents ont été testés à chaque âge, soit un total de 12 échantillons par formulation, et 60 échantillons au total. Chaque échantillon étant testé à l'état partiellement saturé puis à l'état sec, cela correspond à 120 essais de perméabilité intrinsèque.

La caractérisation de la structure poreuse se fait sur ces mêmes mortiers, et en particulier sur les mêmes échantillons pour la porosité et le degré de saturation en eau.

1.2. Méthodes

Les différentes méthodes utilisées ici ont pu nécessiter une vidange complète du réseau poreux. Les méthodes de séchage utilisées dans ce but sont listées dans le Tableau IV-1 ci-dessous.

Tableau IV-1 : Méthode de séchage utilisée selon la caractérisation de durabilité effectuée

Technique de caractérisation	Méthode de séchage	Etat de l'échantillon
Porosité accessible à l'éthanol	Température (60°C)	massif
Porosité par intrusion au mercure	Température (105°C)	massif
Sorption/désorption d'azote	Température (105°C)	poudre broyée
Perméabilité à sec	Température (60°C)	massif

1.2.1. Caractérisation de la structure poreuse

Porosité et degré de saturation en eau. Ces paramètres sont évalués sur les échantillons utilisés pour les mesures de perméabilité au gaz. Il s'agit de cylindres de 65 mm de diamètre et 10-15 mm de hauteur. Ils sont pesés à 7, 28 ou 90 jours pour quantifier leur masse initiale m_0 , testés en perméabilité (voir ci-dessous) à l'âge considéré, puis séchés en étuve à 60°C jusqu'à stabilisation de leur masse sèche $m_{\text{sèche}}$. Pour obtenir la porosité, chaque échantillon sec est saturé à l'éthanol, plutôt qu'à l'eau ou à l'huile, parce que ce liquide ne réagit pas significativement avec le matériau [Zhang et al. 2011], et parce que sa viscosité est

suffisamment faible pour ne pas empêcher l'échantillon d'être saturé. A stabilisation de masse par immersion dans l'éthanol, on calcule alors la porosité de chaque échantillon comme :

$$\phi = \frac{V_{vides}}{V_{\text{échantillon}}} \text{ avec } V_{vides} = \frac{m_{\text{saturée éthanol}} - m_{\text{sèche}}}{\rho_{\text{éthanol}}}$$

Et son degré de saturation en eau S_w (avant le séchage à 60°C) est défini par :

$$S_w = \frac{V_{vides \text{ remplis d'eau}}}{V_{vides}} \text{ avec } V_{vides \text{ remplis d'eau}} = \frac{m_0 - m_{sèche}}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\text{Soit : } S_w = \frac{(m_0 - m_{sèche})}{(m_{\text{saturée éthanol}} - m_{sèche})} \frac{\rho_{\text{éthanol}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Cette définition implique que $S_w = 0\%$ si le matériau est sec et $S_w = 100\%$ si le matériau est saturé en eau. Plus la saturation en eau est importante, plus la perméabilité effective au gaz diminue (car il y a de moins en moins de portions du réseau poreux accessibles au gaz).

Morphologie du réseau poreux au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Comme dans le chapitre 3, le MEB utilisé est un JEOL JSM-7800F LV doté d'une source FEG, de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La tension d'accélération utilisée est de 15 kV, et la distance de travail est fixe, comprise entre 11 et 14 mm.

Pour ce type d'analyse, et notamment afin de visualiser l'intérieur des particules de poudres, une préparation plus poussée a été effectuée : la poudre est séchée en étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation de la masse, imprégnée dans une résine époxy, et l'échantillon est poli en surface [Song et al. 2015] [Song et al. 2016]. Pour les mortiers, on arrête l'hydratation par échange de solvant à l'isopropanol, puis on sèche jusqu'à stabilisation de masse en mettant le matériau en enceinte hermétique à 23 %HR ; par la suite, le matériau est imprégné de résine époxy et polie en surface. Cette méthode a été utilisée pour observer les mortiers dans la 2^e partie du chapitre.

Géométrie du réseau poreux. Aucune technique n'est capable à elle seule d'analyser la distribution de tailles de pores très étalée des mortiers ou des pâtes de ciment. C'est pourquoi il est nécessaire de coupler les méthodes afin de caractériser la gamme la plus large possible de tailles de pores des mortiers (Figure IV-1). Dans cette thèse, on utilise les méthodes indirectes quantitatives que sont la porosimétrie par intrusion de mercure et les isothermes de sorption/désorption d'azote [Neville 2000] ; [Scrivener et al. 2016], et la Microscopie Electronique à Balayage [Scrivener et al. 2016]. Au préalable, les échantillons sont séchés en étuve à 105°C. Comme on l'a vu dans le chapitre 2, les isothermes de sorption/désorption d'azote fournissent également la surface spécifique des pores du matériau [Thommes et al. 2015].

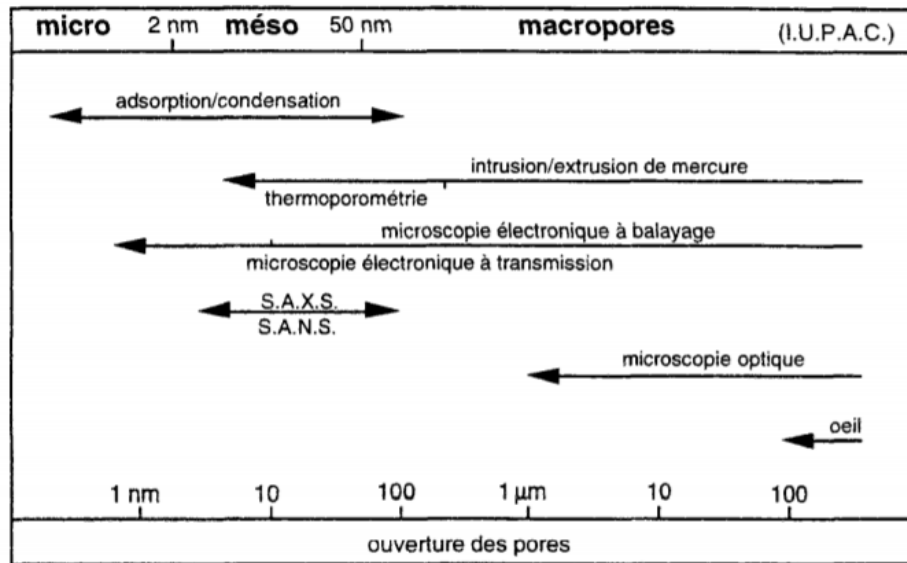


Figure IV-1 : Principales techniques de caractérisation du réseau poreux [Baroghel-Bouny 1994]

1.2.2. Propriétés de transport de gaz

La perméabilité est la propriété qui caractérise la capacité d'un matériau poreux à se laisser plus ou moins traverser par un fluide, sous forme liquide ou gazeuse [Skoczylas 1996] [Meziani et al. 1999]. On présente ci-dessous (Figure IV-2) un équipement typique du laboratoire, adapté à la mesure de la perméabilité au gaz.

L'essai est réalisé dans une cellule triaxiale remplie d'huile (qui assure un confinement évitant les fuites de gaz latérales). Le gaz traverse l'échantillon du bas vers le haut via les embases inférieure et supérieure de la cellule triaxiale.

Au préalable, l'échantillon de longueur L et de section A est placé dans une manchette souple fermée par des colliers de serrage pour l'isoler de l'huile. Il est soumis à une faible contrainte hydrostatique de 3 MPa, visant à éviter les fuites de gaz et à assurer son écoulement uniquement à travers l'échantillon. Toutes les expériences utilisent de l'azote (à une pureté de 99%). Un manomètre précis à $\pm 0,001$ MPa est placé en amont de l'échantillon pour mesurer la pression de gaz en amont de l'échantillon $P_1(t)$.

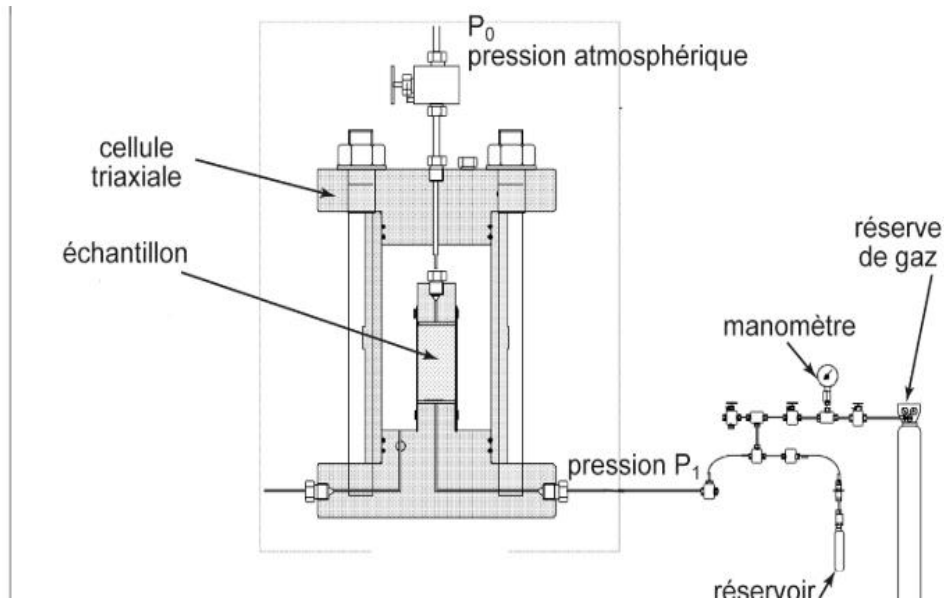


Figure IV-2 : Cellule triaxiale pour essai de perméabilité au gaz d'après [Meziani et al. 1999]

➤ Perméabilité apparente au gaz

La méthode de perméabilité aux gaz utilisée dans cette recherche nécessite un débit de gaz en régime permanent à un gradient de pression de gaz axial imposé ($P_1 - P_0$) entre les extrémités de l'échantillon (écoulement axial) ; avec le dispositif expérimental utilisé ici, P_0 est la pression atmosphérique et P_1 est la pression de gaz en amont. Les effets de la gravité sont négligés. On suppose un écoulement quasi-stationnaire uniaxial d'un gaz parfait afin de dériver le débit moyen de volume de gaz [Davy et al. 2007], [Benachour et al. 2008], [Chen et al. 2009a], [Chen et al. 2009b] à partir d'une variation limitée ΔP_1 de la pression $P_1(t)$ pendant un temps donné Δt .

La perméabilité apparente K_{app} à $P_1(t)$ donné est alors calculée avec la relation :

$$K_{app} = \frac{2\mu LV_1}{A} \frac{\Delta P_1}{\Delta t. (P_{moy}^2 - P_0^2)}$$

Où μ est la viscosité de l'azote (à une valeur de $1,75 \cdot 10^{-5}$ Pa.s), V_1 est le volume du réservoir tampon de gaz placé en amont du flux de gaz ($V_1 = 150 \text{ cm}^3$), L la longueur et A ($A = \pi/4 \cdot d^2$) la section de l'échantillon. Le deuxième terme est calculé à partir de Δt , défini au début de la mesure comme le pas d'acquisition, ΔP_1 est mesuré, et P_{moy} est calculé à partir de ΔP_1 : $P_{moy} = P_1(t) - (\Delta P_1/2)$.

En pratique, la pression P_1 est fixée à une valeur initiale élevée de 1 MPa et elle est mesurée en continu jusqu'à atteindre 0,1 à 0,2 MPa. Les mesures brutes de la Figure IV-3 montrent un exemple de valeurs relevées par le capteur de pression (et de température) placé en amont de la cellule en fonction du temps. Par la suite, on calcule K_{app} à partir de trois valeurs données de $P_1(t)$ de 1, 0,7 et 0,3 MPa. Pour chaque calcul, ΔP_1 est limité à 0,05 MPa (à 0,7 et 1 MPa) ou 0,01 MPa (à $P_1(t) = 0,3 \text{ MPa}$), ce qui est très faible par rapport à $P_1(t)$.

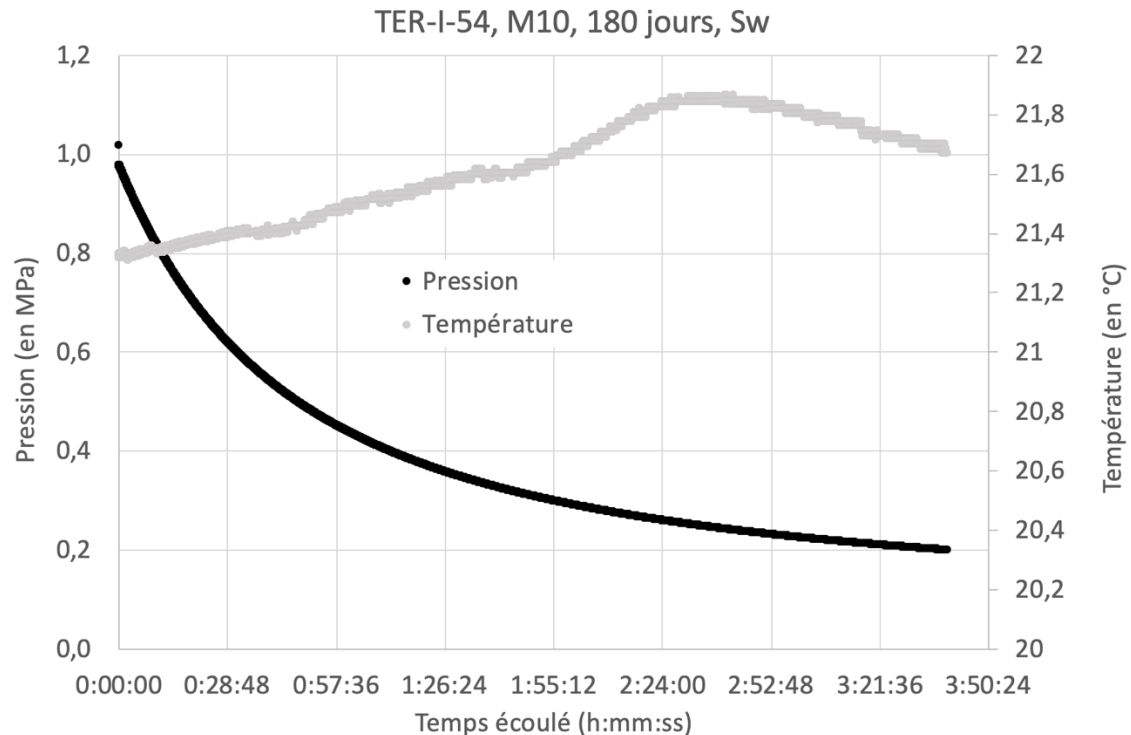


Figure IV-3 : Mesures brutes de pression de gaz (en noir) et de température (en gris) en fonction du temps pour un essai de perméabilité au gaz (azote) sur l'échantillon 10 du mortier TER-I-54 partiellement saturé en eau.

➤ Perméabilité intrinsèque au gaz

Le flux advectif de gaz au travers d'un matériau poreux induit des effets de glissement des molécules de gaz aux parois. Cet effet, identifié par **[Klinkenberg 1941]**, modifie la valeur de la perméabilité apparente mesurée selon la valeur du gradient de pression ($P_1 - P_0$) appliqué. La mesure de K_{app} pour plusieurs valeurs de $P_1(t)$ permet de déterminer la perméabilité intrinsèque aux gaz K_{int} , qui ne dépend pas « à priori » du fluide injecté, à l'aide de l'équation de Klinkenberg **[Klinkenberg 1941]** **[Lion 2008]** **[Liu 2012]** :

$$K_{app} = K_{int} \left(1 + \frac{\beta}{P_{gazmoy}} \right)$$

Où K_{app} est la perméabilité apparente, β est le coefficient de Klinkenberg et P_{gazmoy} la pression moyenne du gaz, égale à $(P_1 + P_0)/2$ (attention $P_{gazmoy} \neq P_{moy}$). La perméabilité intrinsèque aux gaz est la propriété clé utilisé pour évaluer la durabilité d'un matériau à base de ciment **[Baroghel-Bouny 1994]**. Dans la relation précédente la perméabilité destinée à évaluer la durabilité est impérativement celle mesurée à l'état sec. Si le matériau est partiellement saturé, on parle alors de perméabilité effective qui va varier entre $K_{int} = K_{sec}$ et 0 quand la saturation est de 100%. On conçoit bien qu'elle ne peut donc pas être utilisée comme critère de durabilité car non objective. Dans le cas du matériau non sec la relation ci-dessus prendra la forme :

À 7, 28 ou 90 jours, K_{eff} est déterminé comme la moyenne de trois échantillons différents par âge, sans séchage d'échantillon, c'est-à-dire à un niveau donné de saturation en eau S_w . Cela signifie que la perméabilité intrinsèque au gaz K_{eff} est une fonction de S_w : $K_{eff}(S_w)$.

Après avoir mesuré la perméabilité effective aux gaz $K_{eff}(S_w)$ pour les échantillons partiellement saturés en eau, tous les échantillons sont séchés au four à 60 ° C jusqu'à stabilisation de la masse (pour éviter la macro-fissuration). Après avoir mesuré la masse sèche de l'échantillon m après séchage, on détermine la perméabilité apparente puis intrinsèque du matériau sec de la même façon que précédemment.

Afin de relier la perméabilité au gaz mesurée pour nos matériaux à leur durabilité, [Baroghel-Bouny 2005] propose la classification ci-dessous (Figure IV-4) qui relie les paramètres principaux de l'approche performantielle à une classe de durabilité donnée (de très faible à très élevée). Une durabilité élevée correspond ainsi à une perméabilité intrinsèque au gaz comprise entre 10^{-16} m^2 et $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, associée à une porosité accessible à l'eau de l'ordre de 9 à 12%.

Tableau 1 – Durabilité « potentielle » vis-à-vis de la corrosion des armatures : classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité généraux (1)					
Indicateurs de durabilité généraux	Classes et valeurs limites				
	Durabilité potentielle				
	Très faible (TF)	Faible (F)	Moyenne (M)	Élevée (E)	Très élevée (TE)
Porosité accessible à l'eau P_{eau} (en %)	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
Coefficient de diffusion effectif des chlorures D_{eff} (en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de migration) $D_{app(mig)}$ (en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	> 50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	< 1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de diffusion) $D_{app(dif)}$ (en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)				< 5	
Perméabilité apparente aux gaz (2) $K_{app(gaz)}$ (en 10^{-18} m^2)	> 1 000	300 à 1 000	100 à 300	30 à 100	< 30
Perméabilité à l'eau liquide (à P_{max} , par mesure directe du flux, après saturation) k_{liq} (en 10^{-18} m^2)	> 10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	< 0,01
Teneur en Ca(OH)_2 (3) (% massique par rapport au ciment)	< 10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	≥ 25

(1) Les valeurs indiquées correspondent à des mesures réalisées selon les méthodes décrites dans l'article [C 2 245] sur des éprouvettes conservées préalablement dans l'eau. Ces valeurs sont valables pour des bétons âgés de 3 mois au plus.

(2) Mesurée avec un perméamètre à charge constante à $P_{entrée} = 0,2 \text{ MPa}$ et après étuvage à $T = 105 \text{ °C}$ (taux de saturation $s = 0$).

(3) Pour des formules simples (par exemple sans addition pouzzolanique).

Figure IV-4 : Valeurs typiques des indicateurs de durabilité en lien avec la durabilité potentielle des matériaux [Baroghel-Bouny 2005]

➤ Perméabilité relative au gaz

Dans nos mortiers, certains pores sont remplis d'eau et d'autres sont remplis par l'air. Quand on leur applique un gradient de pression, le gaz s'écoule par les pores remplis par l'air mais l'écoulement est quasiment nul via les pores remplis d'eau (on verrait de l'eau en sortie du matériau dans le cas contraire). Cette perméabilité, plus faible que la perméabilité du matériau poreux sec, s'appelle perméabilité effective au gaz K_{eff} comme définie précédemment. Il existe de façon parallèle une perméabilité effective à l'eau pour décrire le

transport de l'eau dans le milieu partiellement saturé en eau. La perméabilité effective au gaz K_{eff} dépend du degré de saturation en eau du matériau S_w .

Par convention, c'est la perméabilité à l'état sec qui sert de référence pour les mesures de perméabilité au gaz à l'état partiellement saturé [Chen et al. 2012]. Ainsi, on définit une perméabilité relative K_{rel} au gaz comme le ratio entre la perméabilité effective $K_{eff}(S_w) = K_{int}(S_w)$ au gaz et la perméabilité à l'état sec K_{sec} [Liu 2012] :

$$K_{rel} = \frac{K_{eff}(S_w)}{K_{sec}} = \frac{K_{int}(S_w)}{K_{sec}}$$

Dans cette thèse, toutes les perméabilités effectives sont des perméabilités pour lesquelles l'effet Klinkenberg a été pris en compte.

➤ Perméabilité et estimation du diamètre caractéristique de passage de gaz

Le modèle de perméabilité de Katz-Thompson [Baroghel-Bouny 1994], [Scherer 2007], [Song et al. 2016] a été élaboré initialement pour des empilements de sphères monodisperses, sans tenir compte de la nature du fluide considéré. Il permet de déterminer une perméabilité intrinsèque équivalente par la relation suivante :

$$K_{KT} = \frac{d_c^2 * \phi}{226 \tau}$$

Où τ est la tortuosité moyenne du réseau de pores ; ϕ est la porosité ; d_c est un diamètre dit critique de passage de fluide. Ce diamètre d_c représente une taille caractéristique de pores par lesquels transite le fluide. Etant exprimé au carré, d_c est le paramètre principal qui pilote la perméabilité selon ce modèle. Contrairement à d_c qui peut changer d'ordre de grandeur, les deux autres paramètres du modèle varient généralement peu : la tortuosité d'une pâte de ciment est de l'ordre de 2 à 4 [Song et al. 2019], et la porosité d'un mortier de l'ordre de 10-15% [Chen et al. 2009a].

Dans cette thèse, on se propose de corréler les perméabilités effectives au gaz à S_w donné avec une taille caractéristique de pore d_c issue de la relation de Katz-Thompson ci-dessus. Pour cela, on doit tenir compte du fait que toute la porosité du matériau n'est pas accessible au gaz. La porosité accessible au gaz est définie comme :

$$\begin{aligned} \phi_{\text{accessible au gaz}} &= \phi_{\text{totale}} - \phi_{\text{remplie d'eau}} \\ \phi_{\text{accessible au gaz}} &= \frac{V_{\text{vides total}} - V_{\text{vides remplis d'eau}}}{V_{\text{matériau}}}, \text{ avec } V_{\text{vides remplis d'eau}} = S_w V_{\text{vides total}} \\ \phi_{\text{accessible au gaz}} &= \phi (1 - S_w) \end{aligned}$$

En faisant l'hypothèse que la tortuosité τ est égale à 1, on obtient alors un diamètre caractéristique de passage de gaz par la relation suivante :

$$d_c = \sqrt{\frac{K_{gaz} * 226}{\phi (1 - S_w)}}$$

1.3. Résultats et analyses : caractérisation du réseau poreux

Cette partie quantifie le réseau poreux des poudres ajoutées aux mortiers : le MnO_2 utilisé comme analogue au piègeur, l' Ag_2O et le piègeur lui-même, avant de déterminer leur contribution au réseau poreux des mortiers qui les incorporent.

1.3.1 Réseau poreux des poudres

La Figure IV-5 présente la morphologie typique des pores des grains de MnO_2 observés au MEB. Elle montre qu'ils présentent une porosité fine (en noir, visible jusqu'à quelques dizaines de nanomètres), localisée entre des couches concentriques et de façon plus désordonnée à cœur. Cette morphologie est identique pour le piègeur (voir plus loin, en Section 2).

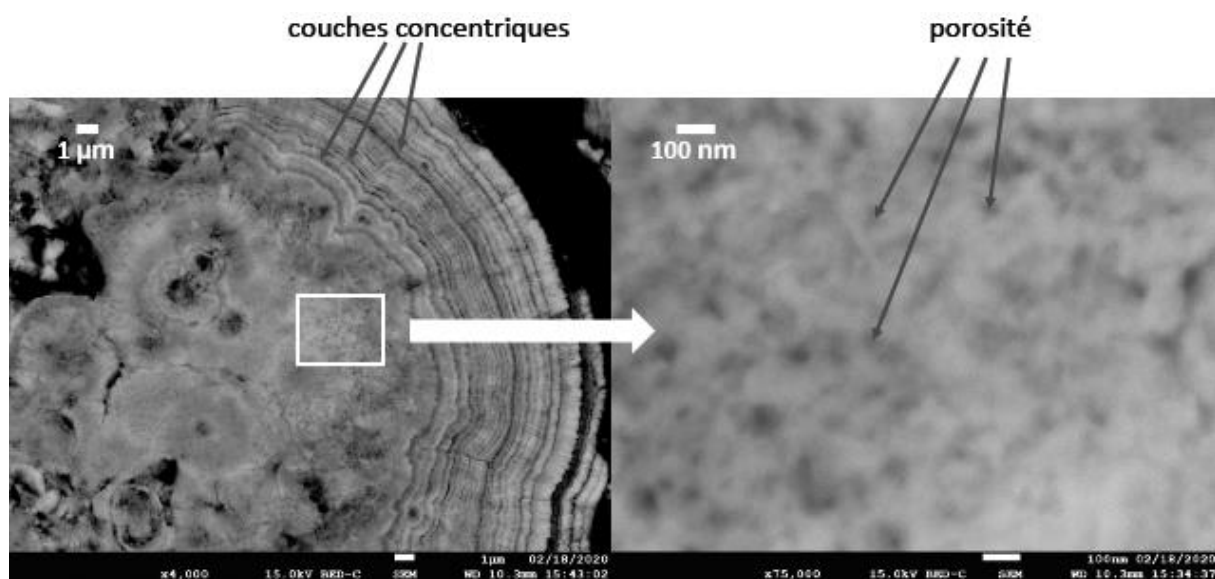


Figure IV-5 : Observation au MEB-BSE de la poudre de MnO_2 seule incorporée dans une résine époxy (aucun contact avec du ciment Portland) à différents grossissements ($\times 4k$ à gauche et $\times 75k$ à droite).

Les résultats de sorption/désorption d'azote permettent de déduire des diamètres de pores moyens, par les approches BET et BJH (Figure IV-6). Pour le MnO_2 et le piègeur, la taille moyenne des mésopores est de $7,8 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ à partir de la méthode BET, et de $7,1 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ pour la méthode BJH (à l'adsorption) ; les valeurs à la désorption sont systématiquement plus faibles. Ces valeurs correspondent aux tailles des pores observés au MEB à cœur des grains de MnO_2 (Figure IV-5). Pour une pâte cimentaire, cette taille de pores est présente sous la forme des pores inter-amas de C-A-S-H (d'un diamètre de l'ordre de 4-30 nm) [McDonald et al. 2010] [Scrivener et al. 2011] [Brue et al. 2012] [Yio et al. 2014]. Pour l' Ag_2O , la taille moyenne des mésopores est du même ordre (bien que légèrement plus élevée), avec une valeur de 9,5 nm (à partir de la méthode BET), et de 9,6 nm pour la méthode BJH (à l'adsorption).

Ces mesures montrent que l'ajout de MnO_2 ou de piègeur à un mortier Portland va apporter des pores fins, nanométriques, qui ne vont pas forcément être comblés par les hydrates du ciment, et qui seront donc potentiellement accessibles au gaz pour le piégeage d'hydrogène.

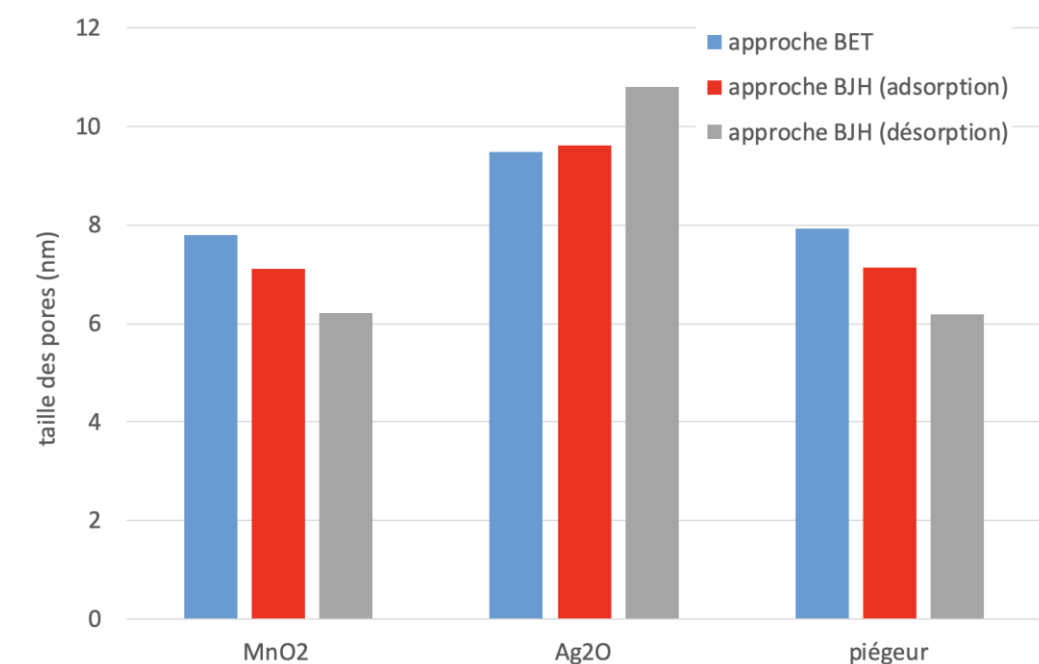


Figure IV-6 : Taille des pores (diamètre en nm) déduits de la sorption/désorption d'azote selon les modèles BET et BJH, pour les poudres de MnO_2 , Ag_2O et piègeur. Les deux approches calculent le diamètre de pores comme le rapport entre $4 \times$ le volume de pores V ramené à leur aire cumulée A .

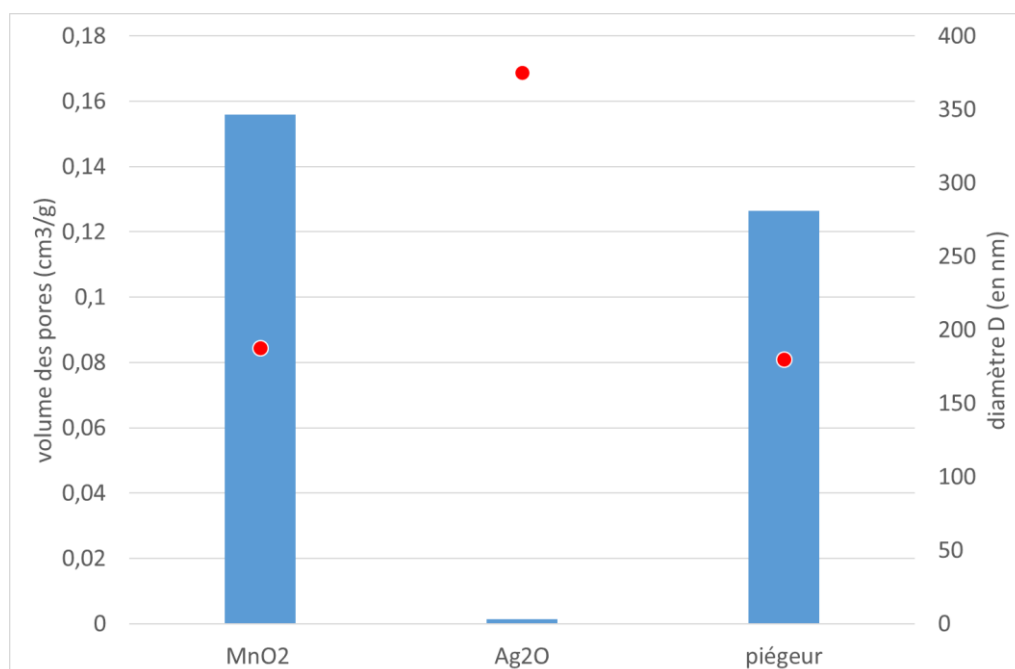


Figure IV-7 : Volume des pores en cm^3/g et diamètre maximum utilisé pour le calcul du volume de pores (en nm), pour les poudres de MnO_2 , Ag_2O et de piègeur $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$.

La Figure IV-7 montre le volume total des pores déduit des isothermes de sorption d'azote à la pression relative P/P_0 de 98% (valeur proche du maximum de pression relative utilisé), en supposant un diamètre maximum D (représenté également). Avec l'addition d' Ag_2O qui est très peu poreux (avec un volume de pores de $1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$), le piègeur a un volume poreux légèrement inférieur à celui du MnO_2 seul ($0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$), mais il reste relativement élevé avec une valeur de $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$. Si on utilise la masse volumique absolue du MnO_2 à $5,45 \text{ g.cm}^{-3}$ [Green et al. 2018], cela donne une porosité de 84% pour le MnO_2 et (en négligeant la masse volumique absolue de l' Ag_2O), une porosité de l'ordre de 60% pour le piègeur (fait à 87% de MnO_2 poreux). Bien que les hydrates de la pâte vont sans doute boucher en partie cette porosité, et que les poudres sont incorporées à 10% en masse seulement, l'addition de MnO_2 ou de piègeur au mortier va apporter une porosité supplémentaire non négligeable, avec des tailles de pores typiques de l'ordre de la dizaine de nm.

1.3.2 Réseau poreux des mortiers de piégeage

Analysons maintenant les réseaux poreux des mortiers de référence REF-I-50 et REF-V-50 (sans MnO_2 ou piègeur) et les mortiers formulés TER-I-54, TER-V-48 et QUAT-V-48, au MnO_2 ou au piègeur.

➤ Caractérisation de la porosité

Tableau IV-2 : Porosité par saturation à l'éthanol pour les matériaux de référence et les mortiers de piégeage (à base de MnO_2)

Matériau	Porosité à 7 jours (%)	Porosité à 28 jours (%)	Porosité à 90 jours (%)	Porosité à 180 jours (%)
REF-I-50	12,6 +/-0,5	12,1 +/-0,6	12,3 +/-0,3	11,8 +/-0,2
TER-I-54	15,2 +/-0,3	14,7 +/-0,1	14,9 +/-0,4	14,0 +/-0,2
REF-V-50	13,4 +/-0,5	13,4 +/-0,4	15,7 +/- 3,1	12,2 +/-0,0
TER-V-48	17,2 +/-0,5	14,6 +/- 0,0	14,3 +/-0,4	12,5 +/-0,3
QUAT-V-48	16,3 +/-0,5	15,6 +/-0,7	14,0 +/-1,2	14,0 +/-0,8

Les porosités sont données dans le Tableau IV-2 ci-dessus, pour les matériaux de référence et les mortiers au MnO_2 . La porosité mesurée pour les mortiers de référence est usuelle pour ces matériaux. Par exemple, pour un mortier de même formulation que le REF-I-50, mais fait avec un ciment Portland CEM II, [Chen et al. 2009a] [Chen et al. 2013] mesurent une porosité moyenne à l'éthanol de $12,9\% \pm 0,1$ après six mois de cure à 60%HR.

Pour les mortiers REF-I-50 et TER-I-54, la porosité n'évolue pas significativement dans le temps. Par exemple, pour le TER-I-54, la porosité à 7 jours est de $15,2\% \pm 0,3$ et elle vaut des valeurs similaires (à $14,0\% \pm 0,8$) à 180 jours.

Par contre, sans doute du fait des réactions pouzzolaniques qui perdurent dans le matériau et bouchent progressivement les pores, la porosité des mortiers au CEM V diminue entre 7 et 180 jours. Par exemple, pour le mortier TER-V-48, la porosité chute de 17,2% +/-0,5 à 7 jours, à 12,5% +/-0,3 à 180 jours.

La porosité de la pâte de ciment du brevet [Lambertin et al. 2010] a été déterminée sur 5 échantillons, par saturation à l'éthanol, à une moyenne de 37,2% +/- 0.1. La porosité des mortiers de piégeage représente donc moins de la moitié de la porosité de la pâte du brevet. Étant donné que sans séchage, la porosité des mortiers est également partiellement remplie d'eau, tous les mortiers de piégeage ont forcément une capacité de transport de gaz beaucoup plus limitée que la pâte du brevet. Ceci va permettre un passage plus progressif des gaz au travers du matériau, afin de donner davantage de temps au piégeur pour agir.

➤ Caractérisation de la surface spécifique

La surface spécifique des matériaux de référence (pâte du brevet et mortiers) et des mortiers formés au MnO_2 ou au piégeur est présentée dans le Tableau IV-3. Après le séchage à 105°C, la surface spécifique BET de tous les mortiers de piégeage se situe entre 5,4-5,5 m^2/g (pour QUAT-V-48), 6,0-6,9 m^2/g (pour TER-V-48) et 9,2-10,2 m^2/g (pour TER-I-54). C'est moins de la moitié de la surface spécifique de la pâte du brevet (à 21,9 m^2/g). Nous verrons au chapitre 5 si ce résultat est susceptible de limiter leur capacité de piégeage de H_2 .

Tableau IV-3 : Mesures de la surface spécifique BET (par sorption/ désorption d'azote) pour la pâte de ciment du brevet, les mortiers de référence, et pour les mortiers de piégeage formulés avec du MnO_2 ou du piégeur (MnO_2 / Ag_2O).

Matériau	MnO_2 ou piégeur ($\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$)	Séchage (°C)	Surface spécifique BET (m^2/g)
Pâte du brevet	MnO_2	32 puis 60°C	21,9
REF-I-50	aucun	105	5,0
TER-I-54	MnO_2	105	9,2
TER-I-54	piégeur	105	10,2
REF-V-50	aucun	105	3,4
TER-V-48	MnO_2	105	6,9
TER-V-48	piégeur	105	6,0
QUAT-V-48	MnO_2	105	5,5
QUAT-V-48	piégeur	105	5,4

➤ Caractérisation de la distribution de taille de pores

Le réseau de pores des mortiers a été étudié plus en détail *via* la distribution de tailles des pores, à la fois par Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM, voir Figure VI-8), et par sorption-désorption d'azote avec l'approche BJH (voir Figure IV-9 pour le mortier TER-I-54).

La PIM montre que la taille de pore principale, au pic de la distribution, est très proche quel que soit le mortier considéré. Comme attendu, la distribution est bien bimodale, avec un pic principal à 77 nm pour le REF-I-50, 88 nm pour le TER-I-54, 88 nm pour le REF-V-50, 98 nm pour le TER-V-48, et 110 nm pour le QUAT-V-48. Le pic secondaire est compris entre 6 et 8 nm pour l'ensemble des mortiers. Il semble que le pic principal soit légèrement décalé vers les pores plus grands lorsqu'on rajoute du MnO_2 , mais la variation est relativement limitée. Il serait utile de doubler les mesures (ce qui n'a pas été possible), pour assurer qu'il s'agit d'une différence significative. Les valeurs de la taille du pic principal pour les mortiers de référence (77 et 88 nm) sont plus élevées que celle du mortier de même formulation, fait au CEM II, de **[Chen et al. 2013]** (à une valeur de 40 nm, mesurée par PIM également). Pour la pâte de ciment des bétons à haute performance Andra, faite avec un CEM I, un $E/C=0,43$ et du super-plastifiant, la taille de pores principale mesurée par PIM ou par imagerie 3D est plutôt comprise entre 30 et 50 nm **[Zhang et al. 2017]** ; **[Song et al. 2019]**, ce qui est également cohérent avec les tailles de pores inter-agrégats des C-A-S-H **[Scrivener et al. 2011]**. La plupart des valeurs de la littérature sont donc inférieures aux mesures de PIM pour les matériaux de référence.

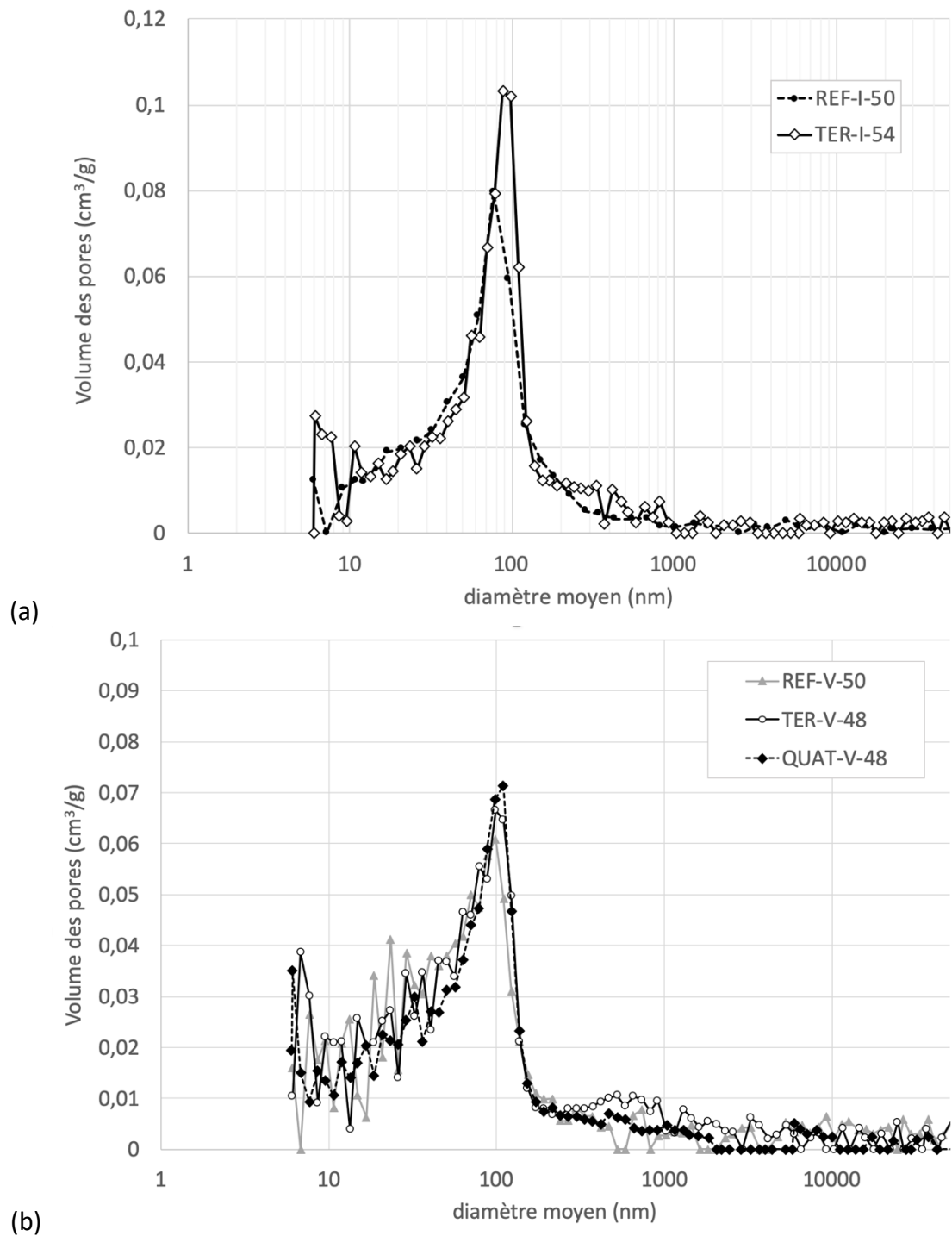


Figure IV-8 : Distributions de taille de pores des mortiers au MnO_2 déterminées par Porosimétrie d'Intrusion au Mercure (PIM) a) pour les mortiers à base de ciment CEM I, et b) pour les mortiers à base de ciment CEM V.

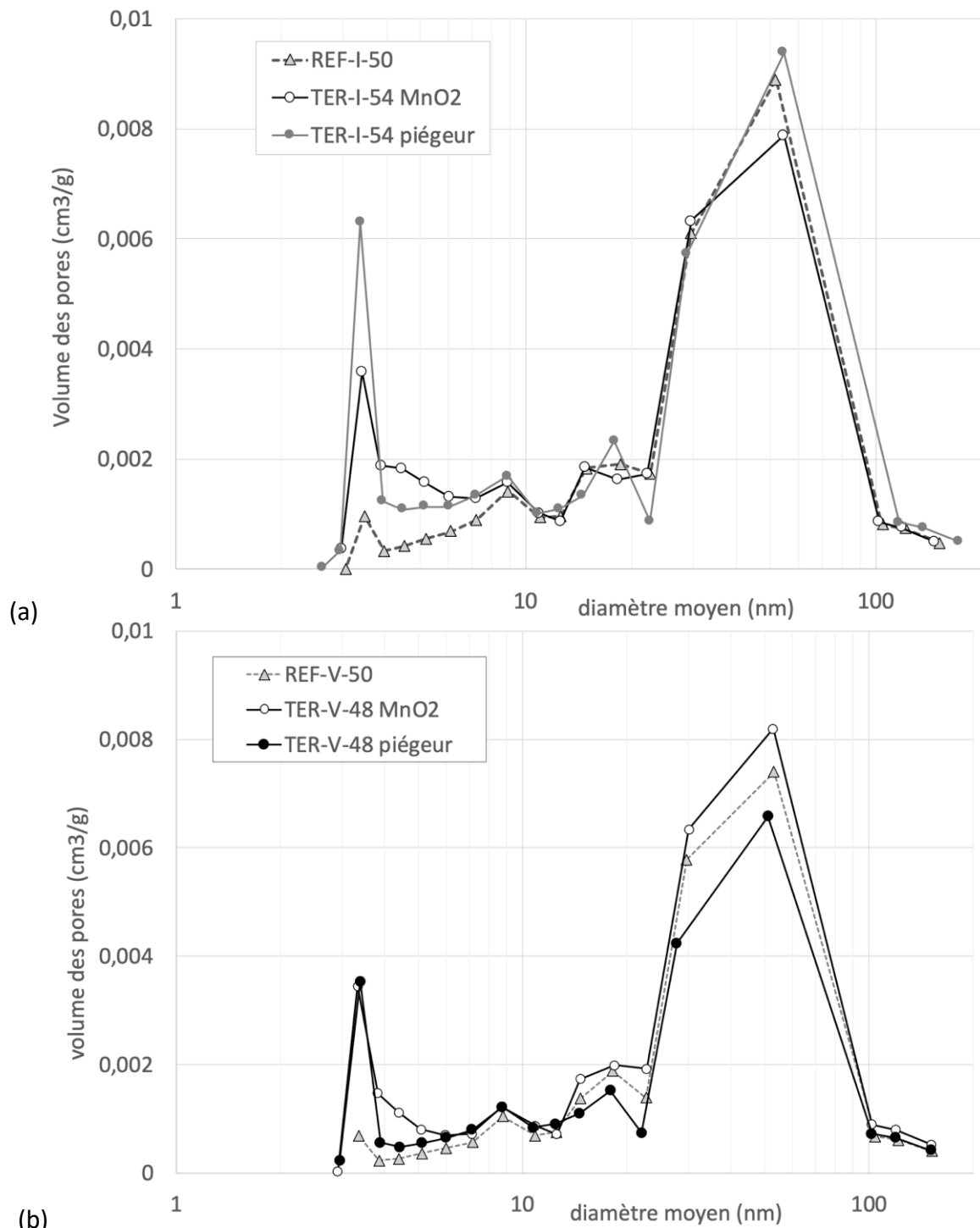


Figure IV-9 : Distribution de taille de pores en cm^3/g (par sorption/désorption d'azote et approche BJH) pour les mortiers (a) : au CEM I, REF-I-50 et TER-I-54 au MnO_2 ou au piègeur ; (b) : au CEM V, REF-V-50 et TER-V-48 au MnO_2 ou au piègeur.

En complément, les distributions de taille de pores obtenues par sorption/désorption d'azote ont été réalisées pour chaque formulation de référence, et pour les mortiers avec MnO_2 ou piègeur (voir Figure IV-9 et Tableau IV-4). Pour chaque mortier, on a une distribution bimodale, qui présente des différences limitées de valeur de tailles principales de pores. Dans le cas du mortier TER-I-54 par exemple (Figure IV-9), la taille de pore principale est à 54,5 nm que l'on utilise du MnO_2 ou du piègeur, et le second pic est à 3,4 nm dans les deux cas. Pour

le TER-V-48 au MnO_2 , le pic principal est à 53 nm (51 nm pour le même mortier au piègeur), et le pic secondaire est à 3,4 nm dans les deux cas. Pour le QUAT-V-48 au MnO_2 , le pic principal est à 50 nm (47 nm pour le même mortier au piègeur), et le pic secondaire est à 3,4 nm dans les deux cas. Par contre, pour les mortiers de référence, le pic secondaire est plutôt à 18 nm que 3 nm.

Pour chaque mortier, la taille principale de pore diffère par rapport aux résultats de PIM, de telle façon que les résultats de sorption/désorption d'azote donnent des tailles plus petites, et plus cohérentes avec la littérature.

➤ *Prédiction de la perméabilité par l'approche de Katz-Thompson*

A partir des tailles de pores principales de la sorption/désorption d'azote et des porosités moyennes (Tableau IV-2), en supposant une tortuosité de 1, la relation de Katz-Thompson permet de prédire la perméabilité à l'état sec des matériaux (Tableau IV-4).

Ainsi, si le pic principal correspond à un réseau poreux percolant, la perméabilité à l'état sec des matériaux est prédite à un ordre de grandeur de 10^{-18} m^2 . Si seul le pic secondaire est caractéristique d'un réseau poreux percolant, alors la perméabilité à l'état sec prédite est plutôt de l'ordre de 10^{-19} m^2 pour les mortiers de référence. Elle est de 10^{-21} à 10^{-20} m^2 pour les mortiers au MnO_2 ; cette valeur est plutôt typique de la perméabilité des roches argileuses telles que l'argilite de Bure [Song et al. 2015].

Tableau IV-4 : Calcul des perméabilités à l'état sec des mortiers à partir des mesures de sorption/désorption d'azote (deux tailles principales de pores), utilisant la relation de Katz-Thompson avec une tortuosité de 1

Matériau	d_azote1 (nm)	d_azote2 (nm)	porosité	K_KatzThompson1 (m^2)	K_KatzThompson2 (m^2)
REF-I-50	52	18,6	0,12	$1,5 \times 10^{-18}$	$2,3 \times 10^{-19}$
TER-I-54 au MnO_2	54	3,4	0,14	$1,8 \times 10^{-18}$	$0,8 \times 10^{-20}$
REF-V-50	53	18,2	0,15	$1,8 \times 10^{-18}$	$2,2 \times 10^{-19}$
TER-V-48 au MnO_2	53	3,4	0,15	$1,8 \times 10^{-18}$	$0,8 \times 10^{-20}$
QUAT-V-48 au MnO_2	47	3,4	0,15	$1,5 \times 10^{-18}$	$0,8 \times 10^{-20}$

Pour le mortier de même formulation que le REF-I-50 étudié dans [Chen et al. 2009a], c'est l'ordre de grandeur de 10^{-18} m^2 qui a été mesuré dans un état partiellement saturé S_w de l'ordre de 60%, pour lequel il existe un réseau accessible au gaz de proportions significatives (40% des pores sont remplis d'air). Après séchage à 60°C , la perméabilité apparente du mortier de [Chen et al. 2009a] est de $1,8 \times 10^{-17} \text{ m}^2$. Selon la relation de Katz-Thompson, cette perméabilité correspond à des pores de 165 nm avec une tortuosité de 1 et une porosité de

15%, et de 400 nm avec une tortuosité de 4 et une porosité de 10%. La publication complémentaire [Chen et al. 2013] montre qu'après un séchage à 60°C, des fissures inférieures à 1 micron sont observées par analyse au MEB. La perméabilité au gaz de l'ordre de 10^{-17} m^2 est attribuée à un début de fissuration due au séchage, pourtant léger, à 60°C. Une perméabilité de l'ordre de 10^{-18} m^2 pour ces mortiers est davantage représentative d'un état intact, et elle est obtenue dans un état partiellement saturé en eau.

Dans tous les cas, si la perméabilité reste inférieure à $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, il s'agit d'un matériau de durabilité élevée [Baroghel-Bouny 2005] (Figure IV-4).

➤ Caractérisation des micropores

Les isothermes de sorption d'azote permettent de déterminer la proportion de micropores, c'est-à-dire de pores de moins de 2 nm dans les matériaux. Etant donnée la structure de la nsutite, il s'agit très probablement dans son cas des pores correspondant aux tunnels 1x1 et 2x1 (voir Chapitre 1). On utilise le fait que ces micropores sont remplis en premier lors de la sorption d'azote, jusqu'à une pression relative (P/P_0) de 0,1 [Thommes et al. 2015].

Tableau IV-5 : Résultats de sorption d'azote : quantité d'azote adsorbée en cm^3/g à (P/P_0) = 0,1, correspondant à la quantité de micropores présents dans le matériau

Matériau	Quantité Adsorbée (cm^3/g) à $P/P_0=0,1$
MnO ₂	19,3
piégeur (MnO ₂ /Ag ₂ O)	13,9
REF-I-50	1,2
BIN-I-50	1,2
TER-I-54 (MnO ₂)	2,2
TER-I-54 (piégeur)	2,5
REF-V-50	0,8
TER-V-48 (MnO ₂)	1,6
TER-V-48 (piégeur)	1,4
QUAT-V-48 (MnO ₂)	1,3
QUAT-V-48 (piégeur)	1,3

Le Tableau IV-5 donne la quantité de ces micropores pour les poudres de MnO₂, de piégeur, et pour les mortiers faits sans ou avec ces poudres. Dans le MnO₂, leur quantité est significative, avec une valeur de $19,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, et cette valeur reste élevée dans le piégeur (à $13,9 \text{ cm}^3/\text{g}$). Par contre, dans les mortiers, la quantité de micropores est inférieure d'un ordre de grandeur. En l'absence de MnO₂ ou de piégeur, elle vaut 0,8 à 1,2 cm^3/g . Lorsqu'on mélange 10% de poudre dans ces mortiers, la quantité de micropores est doublée, et varie entre 1,3 et 2,2 cm^3/g . Les essais de piégeage du Chapitre 5 montreront si cette quantité (en

supposant qu'elle soit disponible en milieu partiellement saturé en eau) suffit à générer un piégeage de l'hydrogène.

1.4. Résultats et analyses : caractérisation des propriétés de transport de gaz

Cette partie doit confirmer la bonne durabilité des mortiers formulés, en donnant l'ordre de grandeur de leur perméabilité au gaz à l'état partiellement saturé (suite à une cure endogène), puis à l'état sec, en fonction de leur âge (7, 28, 90 ou 180 jours). La relation de Katz-Thompson utilisée à l'état partiellement saturé donnera la taille caractéristique de pore permettant le passage du gaz, afin de déterminer s'il s'agit d'une taille pouvant correspondre aux pores typiques du piégeur.

1.4.1 Propriétés de transport de gaz à l'état partiellement saturé en eau

La perméabilité intrinsèque au gaz de la pâte du brevet [Lambertin et al 2010] a été mesurée sur 3 échantillons à une valeur moyenne de $1.5 \pm 0.4 \times 10^{-16} \text{ m}^2$. Cet ordre de grandeur est relativement élevé et correspond à une durabilité moyenne [Baroghel-Bouny 2005] et Figure IV-4. Dans notre étude, nous recherchons une matrice cimentaire laissant circuler le gaz mais également capable de le retenir suffisamment longtemps pour que le piégeage d'hydrogène (ou tritium) puisse se faire efficacement, malgré l'environnement humide du mortier. Dans ce contexte, une perméabilité inférieure à celle de la pâte de ciment serait utile.

Mortiers au CEM I. Pour les mortiers au CEM I REF-I-50 et TER-I-54, la Figure IV-10 présente les perméabilités effectives au gaz et les niveaux de saturation en eau S_w correspondants, en fonction de la durée de maturation. Trois valeurs de perméabilité (correspondant à trois échantillons différents) sont données par formulation et durée de maturation. La valeur moyenne de ces trois échantillons est représentée sur la Figure IV-10 par les marqueurs reliés entre eux. La Figure IV-11 présente de la même façon les perméabilités effectives au gaz et les niveaux de saturation en eau S_w en fonction de la durée de maturation pour les mortiers à base de ciment CEM V : REF-V-50, TER-V-48 et QUAT-V-48.

La perméabilité du mortier TER-I-54 ne présente pas de différence significative avec celle du mortier de référence REF-I-50, et elle reste stable dans le temps jusqu'à 180 jours. Ainsi, pour le mortier TER-I-54, la perméabilité moyenne vaut $1 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \pm 0,9$ à 7 jours ; elle évolue jusqu'à $3 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \pm 4$ à 180 jours. La présence de MnO_2 dans le TER-I-54 ne diminue pas la perméabilité moyenne. La variabilité des mesures à une formulation, une gâchée, un conditionnement et un âge donnés est attendue pour ces matériaux [Chen et al. 2012].

Par ailleurs, les mortiers passent d'une saturation proche de 100% à 7 jours à 91% $\pm 0,5$ (TER-I-54) ou 82% ± 3 à 180 jours (REF-I-50), c'est-à-dire qu'ils se dé-saturent légèrement, sans que cela impacte significativement leur perméabilité au gaz. Si la saturation à 7 jours était effectivement de 100% alors la perméabilité au gaz serait nulle.

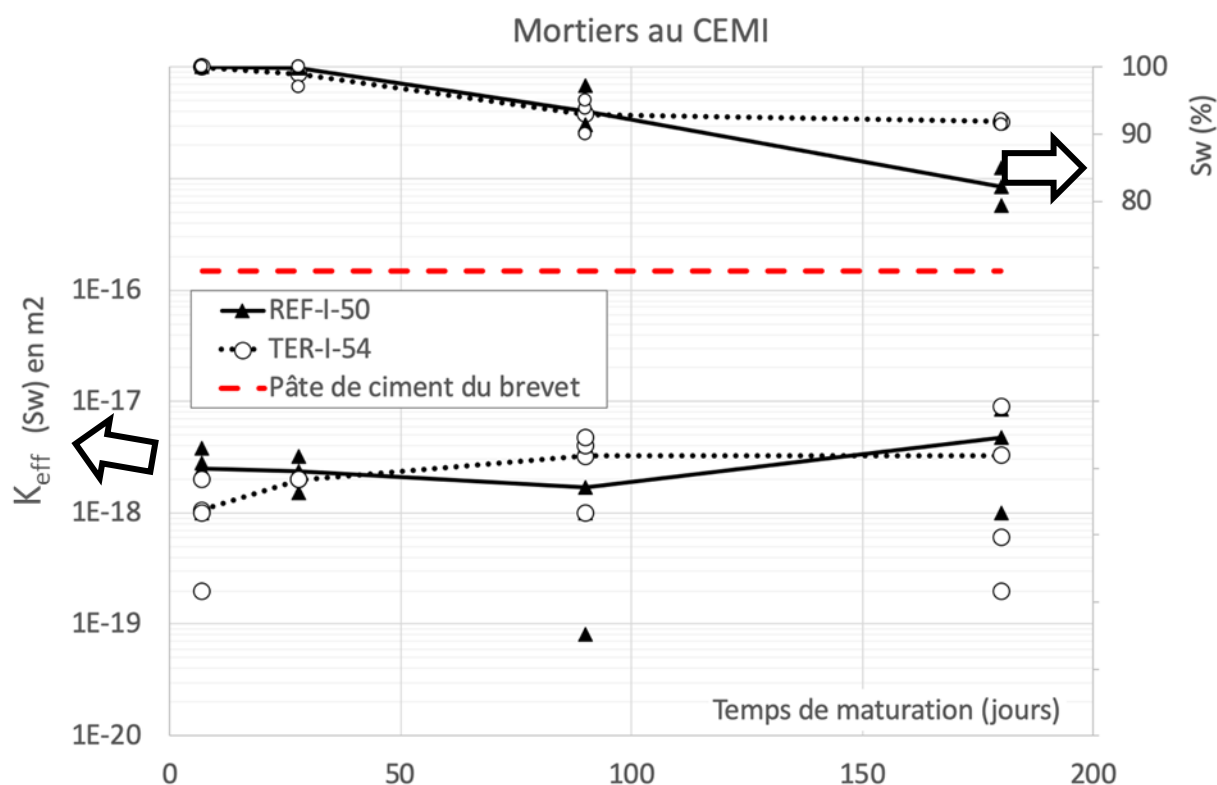


Figure IV-10 : Perméabilités effectives au gaz (en bas) et degrés de saturation en eau S_w (en haut) en fonction de la durée de cure endogène (7, 28, 90 ou 180 jours) pour les mortiers à base de CEM I : REF-I-50 et TER-I-54.

Analyse des résultats. Comparons ces résultats aux prédictions faites avec la relation de Katz-Thompson (Tableau IV-4), qui utilise les caractéristiques du réseau poreux à l'état sec (et en particulier une taille caractéristique de pore de l'ordre de 50 nm). On constate que les mortiers à l'état partiellement saturé (et même très saturé), ont le même ordre de grandeur de 10^{-18} m^2 que la prédiction par l'approche de Katz-Thompson. Cela signifie que le transport de gaz par perméation au travers des mortiers est piloté par des pores de l'ordre de 50 nm, qui ne sont pas remplis d'eau lorsque les mortiers sont proches de 100% de saturation en eau. La cure endogène permet au mortier de s'hydrater et de consommer suffisamment d'eau pour libérer ce réseau poreux de son eau ; le volume de ce réseau percolant au gaz est suffisamment limité pour que la saturation mesurée donne 100% (ce qui traduit les limites de la précision permise par le protocole expérimental). Cela signifie aussi que la formulation est l'étape clé pour piloter le transport de gaz de ces mortiers.

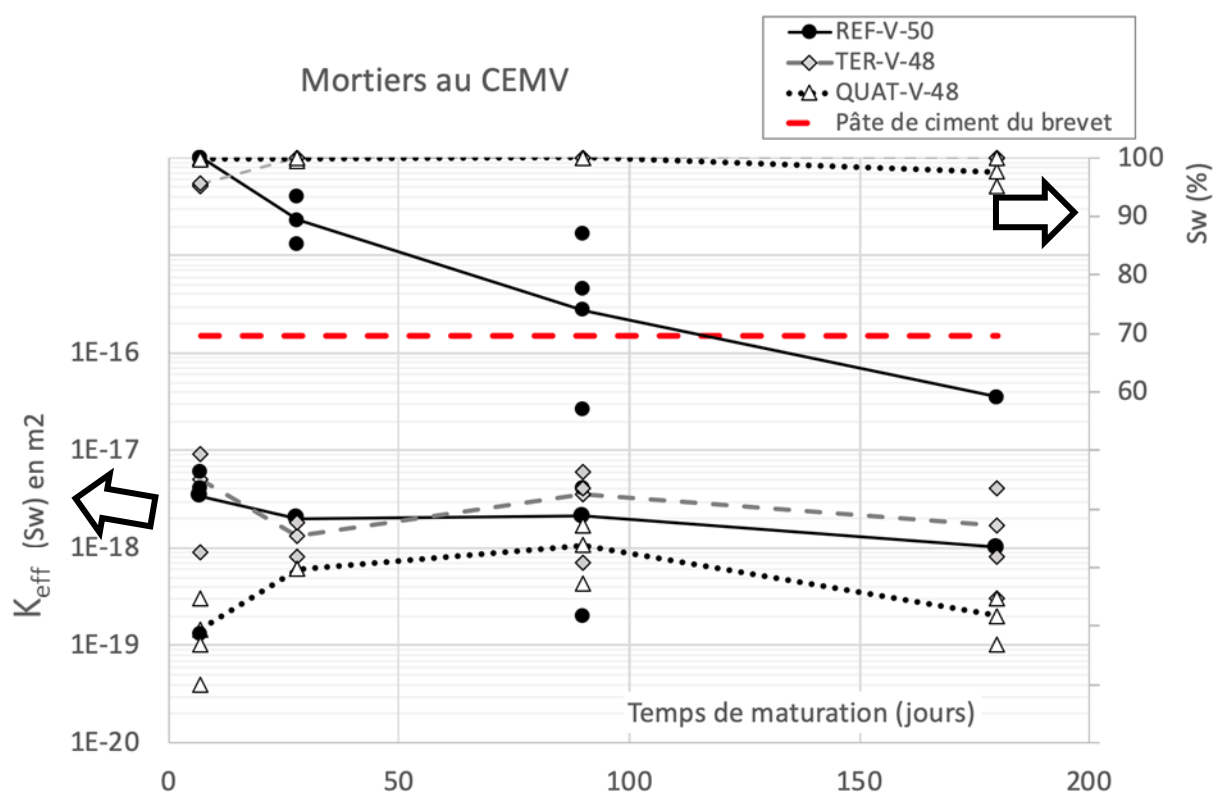


Figure IV-11 : Perméabilités effectives au gaz et niveaux de saturation en eau S_w en fonction de la durée de maturation (7, 28, 90 et 180 jours en conditions endogènes) pour les mortiers à base de CEM V : REF-V-50, TER-V-48 et QUAT-V-48

Mortiers au CEM V. Pour les mortiers à base de CEM V, le cas du mortier de référence est à part. En effet, la perméabilité intrinsèque du REF-V-50 augmente avec l'âge (depuis $3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/-3 à 7 jours jusqu'à $2,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/-25 à 180 jours), en même temps que la saturation en eau S_w diminue de près de 100% jusqu'à 54%. Cette évolution est attribuée à la poursuite de l'hydratation du ciment CEM V *via* les réactions pouzzolaniques qu'il permet.

Par contre, pour les mortiers au MnO_2 , le degré de saturation reste très élevé jusqu'à 180 jours : il ne diminue qu'à 95% pour un seul échantillon de QUAT-V-48, et reste près de 100% pour tous les autres. Le maintien du S_w permet à la perméabilité au gaz de rester basse, et de rester stable. Pour le TER-V-48, la perméabilité moyenne reste à l'ordre de grandeur de 10^{-18} m^2 , avec une valeur de $4,9 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/-4 à 7 jours, et $1,7 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/-1,8 à 180 jours ; pour le QUAT-V-48, la perméabilité moyenne reste à l'ordre de grandeur de 10^{-19} m^2 , avec une valeur de $1,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ +/-1,3 à 7 jours, et $2,0 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ +/-1 à 180 jours. Cette stabilité est attribuée à la présence du MnO_2 , qui semble retenir davantage l'eau dans le mortier. En effet, la surface spécifique des mortiers au MnO_2 est plus élevée que celle des mortiers de référence, ce qui induit davantage de rétention d'eau par adsorption en surface.

Analyse des résultats. Pour les mortiers au CEM V, sans ou avec MnO_2 , la prédiction de perméabilité par l'approche Katz-Thompson est de l'ordre de 10^{-18} m^2 (Tableau IV-4).

Les mesures directes de perméabilité au gaz sont bien de cet ordre de grandeur pour le REF-V-50 et le TER-V-48, mais elles sont plus faibles d'un ordre de grandeur pour le QUAT-V-48.

La porosité et les distributions de taille de pores mesurées par sorption/désorption d'azote des mortiers REF-V-50, TER-V-48 ne présentent pas de différence suffisante avec le QUAT-V-48 pour expliquer cette différence de perméabilité. Celle-ci est probablement due, soit à l'agencement spatial des pores, soit à la répartition spatiale de l'eau dans le matériau. Il est possible que la présence de granules de MnO_2 favorise la rétention d'eau dans le mortier, encore davantage que sa présence en poudre, de façon à boucher davantage de pores pour le passage de gaz lorsque le matériau est très saturé. La mesure directe des perméabilités à l'état sec (dans la section ci-dessous) permettra une comparaison plus directe avec le modèle de Katz-Thompson, sans effet de l'eau dans le système poral.

1.4.2 Propriétés de transport de gaz à l'état sec

La Figure IV-12 présente les perméabilités intrinsèques au gaz après séchage des échantillons en étuve à 60°C, en fonction de la durée de maturation (7, 28, 90 et 180 jours en conditions endogènes) pour le mortier de référence REF-I-50 et le mortier de piégeage TER-I-54. La Figure IV-13 présente les perméabilités à l'état sec pour les mortiers à base de ciment CEM V : REF-V-50 et les mortiers de piégeage TER-V-48 et QUAT-V-48.

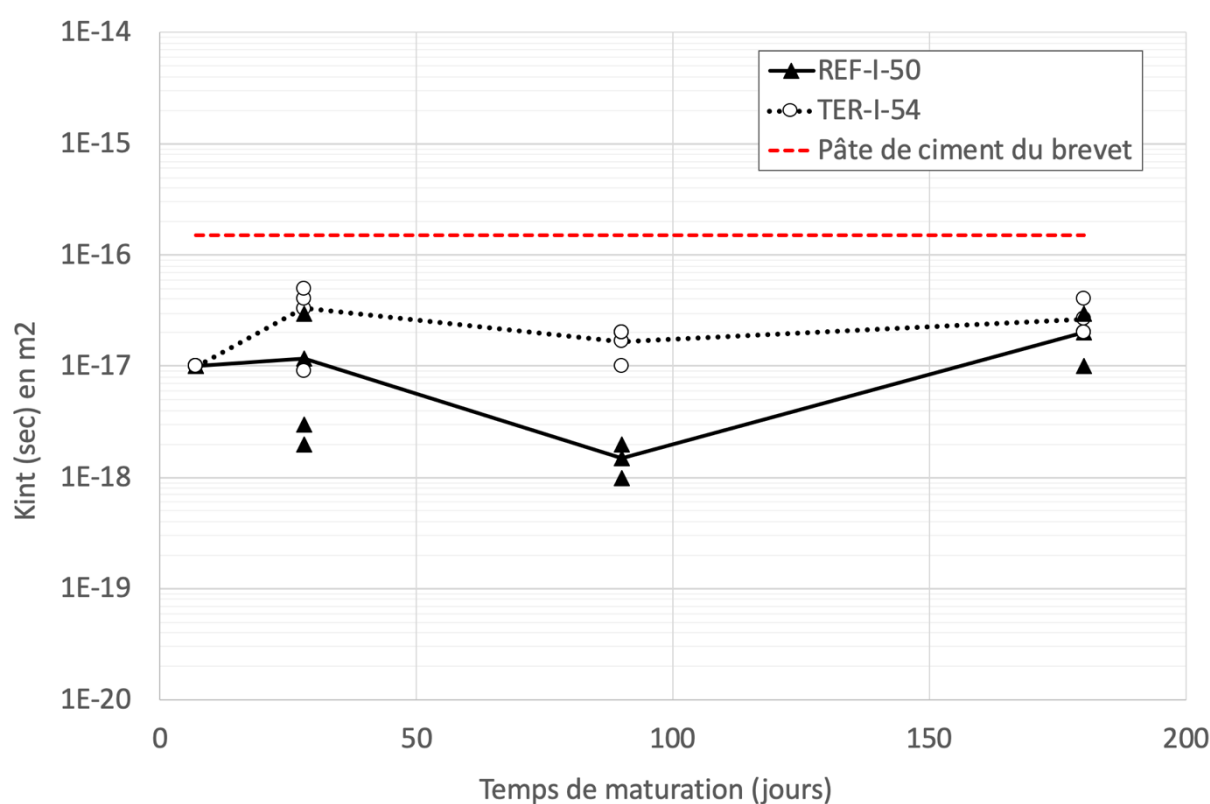


Figure IV-12 : Perméabilités intrinsèques au gaz après séchage en étuve (60°C) en fonction de la durée de maturation (7, 28, 90 et 180 jours en conditions endogènes) pour les mortiers à base de ciment CEM I : REF-I-50 et TER-I-54

Tous les mortiers de piégeage à base de CEM I et CEM V présentent après séchage une perméabilité moyenne de l'ordre de 10^{-17} m^2 , plus proche de la perméabilité de la pâte du brevet ($1,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2$). Les résultats précédents démontrent l'importance du degré de saturation en eau (S_w) : plus un matériau est saturé en eau, plus le pourcentage de pores disponibles pour le passage du gaz est réduit [Sercombe et al. 2007]. C'est pourquoi après séchage, on constate une augmentation de la perméabilité moyenne pour tous les échantillons.

On note également que la perméabilité à l'état sec n'est pas significativement impactée par l'âge du matériau : elle reste stable dans le temps, pour les mortiers au CEM I ou au CEM V. Pour le TER-I-54, la perméabilité la plus élevée est de $5 \times 10^{-17} \text{ m}^2$; pour le TER-V-48, elle est de $2 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ et pour le QUAT-V-48 elle est de $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$. Ce sont seulement les mortiers au CEM V qui conservent une perméabilité compatible avec une durabilité élevée [Baroghel-Bouny 2005].

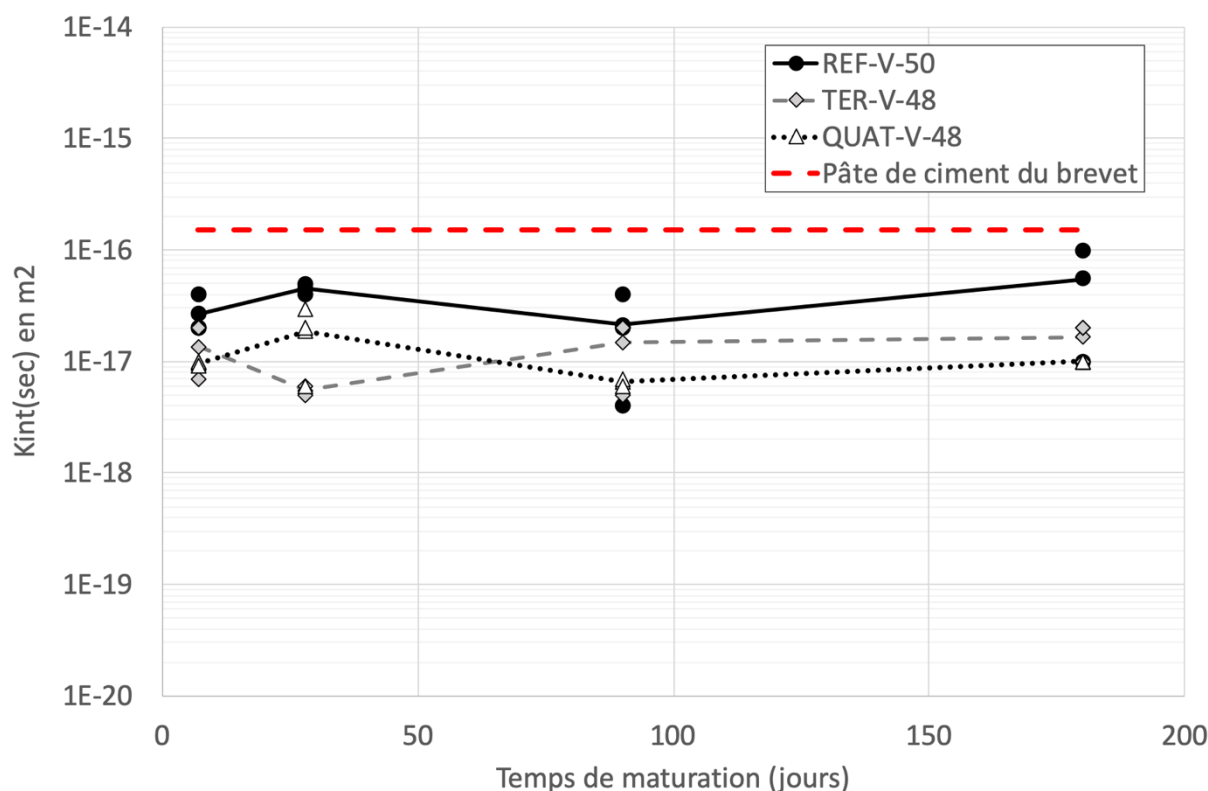


Figure IV-13 : Perméabilités intrinsèques au gaz après séchage en étuve (60°C) en fonction de la durée de maturation (7, 28, 90 et 180 jours en conditions endogènes) pour les mortiers à base de ciment CEM V : REF-V-50, TER-V-48 et QUAT-V-48

Analyse des résultats. L'approche de Katz-Thompson permet de comparer les perméabilités à l'état sec mesurées (Figures IV-12 et IV-13) et calculées (Tableau IV-4).

Il existe une différence d'un ordre de grandeur entre (1) les valeurs K_{int} (sec) calculées à partir de mesures de taille de pores par sorption/désorption d'azote sur matériau sec (10^{-18} m^2) et (2) les valeurs mesurées expérimentalement sur matériau sec (10^{-17} m^2).

En utilisant les perméabilités expérimentales à l'état sec, les tailles caractéristiques de pores sont déduites par l'approche de Katz-Thompson (Figure IV-14). On constate qu'elles varient entre 122 et 250 nm pour le TER-I-54, 92-174 nm pour le TER-V-48 et 102-164 nm pour le QUAT-V-48. Ces tailles de pores correspondent aux pores capillaires, et sont bien supérieures aux tailles des pores des hydrates. Bien qu'étant supérieures aux tailles de pores au pic, ce sont des tailles de pores présentes dans les distributions obtenues par sorption/désorption d'azote sur matériau sec (Tableau IV-4 et Figures IV-9). Ainsi, le transport de gaz se fait sur matériau sec via des pores capillaires de grande taille (dans une gamme 92-250 nm), qui ne sont pas les pores au pic des distributions données par la sorption-désorption d'azote. Il est possible que ces pores soient des micro-fissures, présentes en quantité limitée, et donc différentes du diamètre de pores au pic, mais pilotant la perméabilité au gaz, qui est, elle, très sensible à la micro-fissuration [Chen et al. 2013]. En tout état de cause, il ne s'agit pas de pores typiques des nanopores du piègeur, mais de pores bien plus grands.

1.5. Conclusions

Pour les mortiers formulés TER-I-54, TER-V-48 et QUAT-V-48, les valeurs de perméabilité intrinsèque au gaz, à l'état saturé ou sec, restent stables avec l'âge, de 7 à 180 jours en cure endogène.

Par rapport à la pâte de ciment de référence, les mortiers de piégeage ne sont pas séchés, et c'est pourquoi ils sont très saturés en eau ($S_w = 90$ à 100%). A S_w élevé, la perméabilité moyenne au gaz est de l'ordre de 10^{-19} - 10^{-18} m^2 pour tous les mortiers ; à l'état sec, elle est de au maximum de $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, ce qui les classe dans les matériaux à durabilité élevée [Baroghel-Bouny 2005]. Comparativement, la perméabilité intrinsèque à l'état sec de la pâte du brevet [Lambertin et al. 2010] est plus élevée de deux à trois ordres de grandeur (à $1,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2$), et se situe dans la gamme des durabilités moyennes.

2. Interactions entre ciment Portland et piègeur

Cette partie évalue l'effet du piègeur sur le ciment Portland durci : influe-t-il sur le degré d'hydratation du ciment ? modifie-t-il la structure de ses hydrates ou induit-il la formation de nouvelles phases chimiques ?

Pour cette étude, on travaille sur pâte de ciment uniquement, pour éviter les interférences dues à la présence du squelette granulaire siliceux. On procède de façon comparative, en considérant la pâte de ciment durcie à un âge donné, seule ou incorporant le MnO_2 ou le piègeur ($\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$). La caractérisation chimique classique des poudres utilisées (par fluorescence X, DRX et MEB) est présentée en Annexe A4.3.

Dans ce qui suit, les méthodes utilisées sont décrites, et en particulier les méthodes d'arrêt de l'hydratation et de séchage des ciments, les protocoles d'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD), de DRX et de RMN.

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) permettent d'évaluer l'avancement des réactions d'hydratation (cinétique), et l'impact éventuel du MnO_2 ou du piègeur.

La diffraction des rayons X (DRX) informe sur l'évolution chimique des phases cristallines des échantillons en présence du MnO_2 ou du piègeur. Comme les hydrates (C-A-S-H) du ciment sont très mal cristallisés, leur analyse quantitative est réalisée par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide (noyaux ^{29}Si et ^{27}Al). Cette méthode donne également des informations sur les phases anhydres (C_2S , C_3S , C_3A et C_4AF) et des phases cristallines présentes dans la pâte.

2.1. Méthodes

2.1.1 Fabrication des échantillons

Les pâtes ont été réalisées avec les mêmes E/C que les mortiers de piégeage, soit 0,5 et 0,54 pour le ciment CEM I et 0,48 et 0,5 pour le CEM V (Tableau IV-6). Elles ont été testées après 7 jours ou 127 jours de cure endogène. La durée de 127 jours est choisie afin d'être proche de la durée de maturation et de la microstructure des matériaux qui seront soumis à l'irradiation (cf Chapitre 5).

Chaque gâchée de pâte est faite avec la même quantité de ciment (15 g). Pour les pâtes contenant du MnO_2 ou du piègeur, la poudre est rajoutée en plus, à 10% de la masse totale. Par exemple, la pâte de ciment au CEM I à E/C=0,48 est composée de 15,00 g de ciment, 7,20 g d'eau et éventuellement 2,46 g de MnO_2 ou de piègeur. Après mélange et homogénéisation, la pâte est coulée dans un tube scellé et entouré de parafilm pour limiter au maximum les échanges avec l'atmosphère. La maturation se fait en conditions endogènes, à température ambiante (21°C). A 7 ou 127 jours de maturation, l'hydratation est arrêtée par la méthode d'échange de solvant décrite ci-après.

Tableau IV-6 : Liste des matériaux étudiés par ATG/ATD, DRX et RMN

Nom de la formulation	type de ciment	E/C	durée de maturation	Présence de MnO ₂ ou piègeur	ATG/ATD	DRX	RMN
I-50-7J	CEM I	0,5	7 jours	non	X	X	X
I-50-Mn-7J				MnO ₂	X	X	X
I-50-G-7J				piégeur	X	X	X
I-54-7J		0,54		non	X		X
I-54-Mn-7J				MnO ₂	X		X
I-54-G-7J				piégeur	X		X
V-48-7J	CEM V	0,48		non	X		X
V-48-Mn-7J				MnO ₂	X		X
V-48-G-7J				piégeur	X		X
V-50-7J		0,5		non	X	X	X
V-50-Mn-7J				MnO ₂	X	X	X
V-50-G-7J				piégeur	X	X	X
I-50-7J	CEM I	0,5	127 jours	non	X	X	X
I-50-Mn-127J				MnO ₂	X	X	X
I-50-G-127J				piégeur	X	X	X
I-54-127J	CEM I	0,54		non	X		X
I-54-Mn-127J				MnO ₂	X		X
I-54-G-127J				piégeur	X		X
V-48-127J	CEM V	0,48		non	X		X
V-48-Mn-127J				MnO ₂	X		X
V-48-G-127J				piégeur	X		X
V-50-127J	CEM V	0,5		non	X	X	X
V-50-Mn-127J				MnO ₂	X	X	X
V-50-G-127J				piégeur	X	X	X

2.1.2 Méthodes de séchage pour l'arrêt d'hydratation des pâtes de ciment

Afin de travailler à un degré de maturation donné, il est nécessaire d'arrêter l'hydratation des pâtes de ciments avant de les caractériser par ATG-ATD, DRX ou RMN. Plusieurs méthodes sont décrites dans la littérature : le séchage thermique, l'échange de solvant et la lyophilisation [Konecny et al. 1993], [Korpa et al. 2006], [Zhang et al. 2011], [Stephant 2015]. Le choix de la technique appropriée dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que le temps, la propriété du matériau que l'on souhaite étudier et surtout l'équipement disponible.

La lyophilisation et l'échange de solvant à l'alcool isopropylique (isopropanol) sont parmi les techniques les plus efficaces et les moins destructrices. Le solvant, miscible à l'eau, est utilisé pour remplacer l'eau dans les pores et arrêter ainsi l'hydratation. C'est un solvant dont la petite taille moléculaire (de l'ordre de 0,515 nm) lui permet de pénétrer dans les plus petits pores pour remplacer l'eau ; son point d'ébullition plus bas facilite l'élimination du solvant sans chauffer (ce qui évite d'affecter la structure et la composition du ciment).

En préliminaire à cette étude, les deux méthodes ont été testées sur les pâtes maturées pendant 7 jours. La lyophilisation donne des résultats comparables à l'échange de solvant pour déterminer la teneur en portlandite (suite à l'ATG/ATD), les phases cristallines présentes (par DRX) et la structure des C-A-S-H (par RMN du solide). Elle dégrade par contre légèrement l'ettringite (tri-sulfo-aluminate de calcium) au profit de l'AFm (mono-sulfo-aluminate de calcium). Dans ce qui suit, seule la méthode par échange de solvant a été utilisée.

Protocole expérimental :

En pratique, l'échantillon est d'abord broyé au mortier en agate, pesé puis immergé dans l'isopropanol au minimum trente minutes, comme [Lahalle 2016]. Le solvant diffuse dans la pâte et remplace progressivement la solution interstitielle. Après la durée d'immersion retenue, le solvant est complètement éliminé en quelques secondes par filtration sous Büchner à 0,45 microns (i.e. sous vide léger). Après ce processus, la poudre est mise en enceinte hermétique à une humidité relative de 23% (sel KI) pour éviter la carbonatation, jusqu'au moment des essais. Les mesures d'ATG/ATD, de DRX, de RMN du solide et les observations au MEB sont toutes faites sur des échantillons de poudre ou de mortier massif séchés par cette méthode.

2.1.3 Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD)

Les essais sont réalisés sur des échantillons préalablement broyés et séchés par échange de solvant. Les analyses sont effectuées avec une thermo-balance TG-92 (Setaram, France), sous atmosphère inerte à l'argon, de la température ambiante à 1100°C. Nous avons testé deux vitesses de chauffe de 5°C/min et 3°C/min. Ces vitesses ne donnent pas des résultats significativement différents, c'est donc la vitesse la plus rapide (5°C/min) qui a été retenue.

2.1.4 Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre

Le principe de cette technique est rappelé brièvement en annexe A4.1. Le Tableau IV-7 résume les conditions d'acquisition utilisées.

La discrimination en énergie du détecteur a été modifiée pour éliminer la fluorescence due à la présence de manganèse dans les échantillons.

Tableau IV-7 : Conditions d'acquisition des essais par diffraction des rayons X

Type de DRX	qualitative
Appareil/Modèle	BRUKER- D8 Advance
Cible tube RX	Cuivre
Détecteur	Lynxeyes
Gamme de mesure	10-70°
Pas	0.03°
Temps pour chaque pas	4 s
Discrimination	Cobalt

2.1.5 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

La RMN du solide par rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance* ou *MAS NMR*) est une technique non destructive adaptée à l'étude de l'environnement chimique des noyaux atomiques, particulièrement ^{27}Al et ^{29}Si . Il s'agit d'isotopes des atomes d'Al et Si particulièrement réceptifs à une excitation par rayonnement magnétique radio-fréquence (du fait d'un spin non nul). Cette méthode expérimentale va permettre, d'une part, de caractériser la microstructure des C-A-S-H qui est difficilement observable en DRX, car ce sont des composés mal cristallisés. D'autre part, elle permet de calculer la longueur de chaîne moyenne des C-A-S-H, pour déterminer si la présence de MnO_2 ou de piégeur la modifie. Toutes les expériences de RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al ont été réalisées sur la plateforme de RMN de l'Université de Lille.

La Figure IV-14 représente les environnements possibles de l'atome de Si, qui sont, dans les ciments, systématiquement sous forme de tétraèdres de silicates SiO_4^{4-} . Ces silicates sont isolés (Q^0) ou associés entre eux (Q^1 , Q^2 , Q^3 ou Q^4) ou avec des tétraèdres d'aluminates AlO_4^{5-} ($Q^2(1\text{Al})$, $Q^3(1\text{Al})$, $Q^3(2\text{Al})$ ou $Q^4(1\text{Al})$, $Q^4(2\text{Al})$, $Q^4(3\text{Al})$) [Richardson 1999] [Marchand et al 2018]. Les hydrates usuels des pâtes de ciment Portland sont caractérisés principalement par des environnements Q^1 et Q^2 . L'environnement Q^0 est caractéristique des anhydres, et les environnements Q^3 et Q^4 sont, dans les ciments Portland, associés aux additions pouzzolaniques silicatées (laitiers, cendres volantes, fumées de silice).

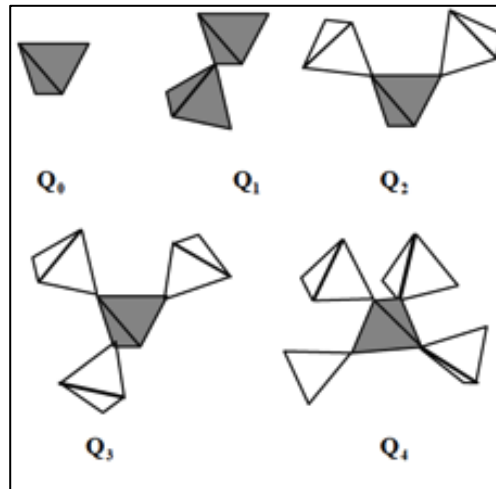


Figure IV-14 : les différents environnements possibles pour les tétraèdres SiO_4^{4-} correspondant aux différents environnements possibles (Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 et Q^4) [Davidovits 2015] ; chaque tétraèdre de SiO_4 peut être connecté à un ou plusieurs autres tétraèdres de SiO_4^{4-} , ou à un ou plusieurs tétraèdres d'aluminates AlO_4^{5-} (Q^2 , Q^3 ou Q^4 seulement)

L'expérience consiste à soumettre la poudre à une excitation par un rayonnement radiofréquence adapté à l'isotope considéré (ici ^{27}Al ou ^{29}Si), à un angle de rotation particulier, et à relever les spectres associés aux déplacements chimiques générés par les champs magnétiques locaux. Ces spectres sont alors décomposés avec le logiciel DMFIT [Massiot et al 2002], et les quantités relatives des différentes composantes des spectres sont évaluées.

Dans le cas du spectre ^{29}Si , les longueurs moyennes de chaînes silicatées des C-S-H/C-A-S-H sont calculées à partir des proportions relatives entre les unités Q^1/Q^2 avec la relation issue de [Richardson 1999] :

$$MCL = \text{longueur de chaîne} = [2 * (Q^1 + Q^2 + \frac{3}{2} * Q^2(\text{Al}))]/Q^1$$

On déduit également le ratio molaire (Al/Si) des C-A-S-H, c'est-à-dire le taux de substitution des silicates par des aluminates avec la relation [Richardson et al. 1994], [Andersen et al. 2004] :

$$\text{Al/Si} = \frac{1}{2} Q^2(\text{Al}) / (Q^1 + Q^2 + Q^2(\text{Al}))$$

2.2. Résultats et analyses

2.2.1 Effet du piègeur sur l'hydratation des ciments

La Figure IV-15 montre la perte de masse (en % de la masse initiale) et le flux thermique enregistrés pour des pâtes de ciment CEM I à 127 jours. Le flux thermique est similaire à la dérivée (ATD) du signal d'ATG. Ces analyses permettent de caractériser les phases des matériaux cimentaires : C-A-S-H, portlandite, calcite, ettringite, etc., en fonction de leurs

températures de décomposition ou de déshydratation respectives. Ainsi, selon [Lothenbach 2008], [Stephant 2015], l'ATG d'une pâte de ciment montre trois pics principaux :

- le premier pic est attribué à la déshydratation des C-A-S-H (vers 115-120°C), superposé à la décomposition des sulfo-aluminates de calcium, en particulier l'AFm entre 80-200°C, et l'ettringite de 50-130°C ;
- le second pic correspond à la déshydratation/décomposition de la portlandite Ca(OH)_2 entre 400 et 600°C
- le troisième pic est attribué à la décarboxylation de la calcite CaCO_3 entre 600 et 800°C.

Afin de quantifier l'influence de l'ajout de MnO_2 ou de piégeur sur l'hydratation du ciment Portland, il suffit de caractériser la décomposition de la portlandite entre 400 et 600°C, puisqu'elle est formée de façon simultanée aux C-A-S-H, et qu'elle ne se décompose pas simultanément à d'autres phases.

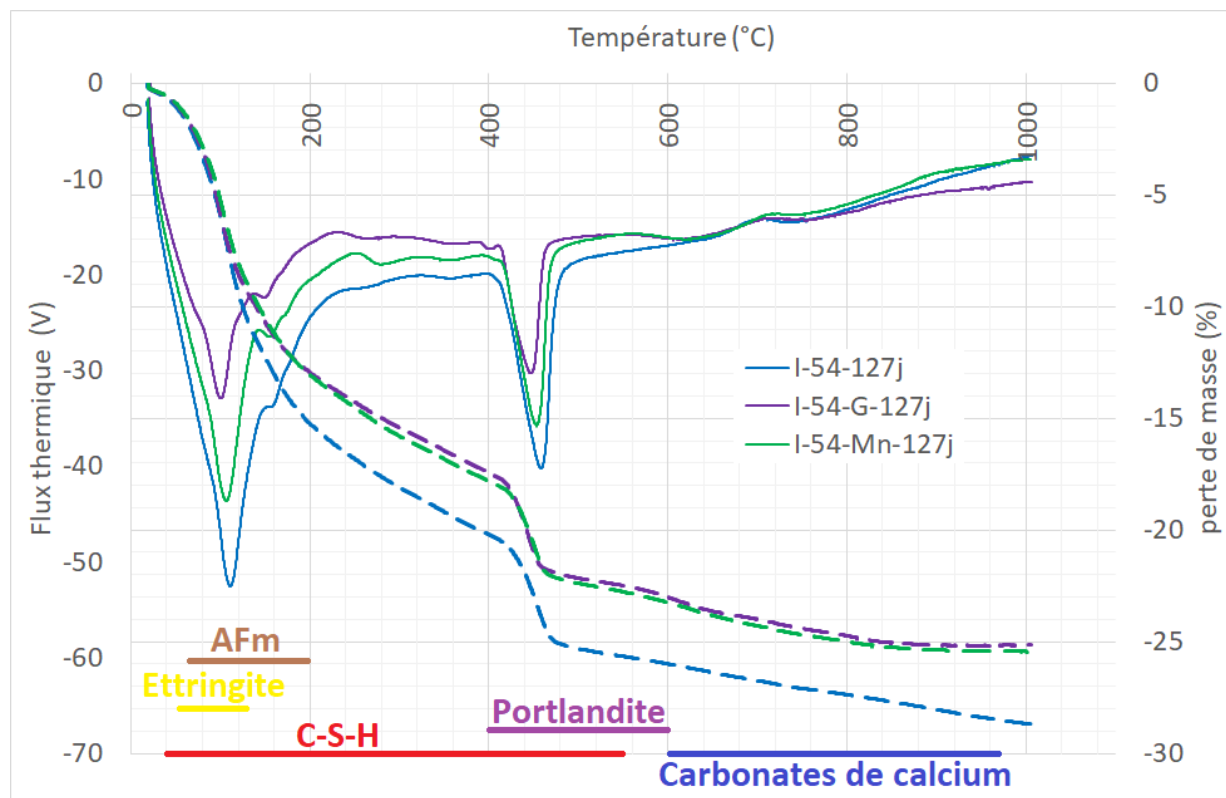


Figure IV-15 : Résultats ATG/ATD sur des pâtes de ciment CEM I avec un $E/C=0,54$ à 127 jours. (I-54-127j = pâte de ciment CEM I; I-54-G-127j = pâte de ciment CEM I avec 10% de piégeur en masse et I-54-Mn-127j = pâte de ciment CEM I avec 10% de MnO_2 en masse)

Les mesures d'ATG du MnO_2 et du piégeur seuls sont également réalisées, afin de tenir compte de leur perte de masse éventuelle entre 400 et 600°C. Ainsi, la Figure IV-16 montre la perte de masse (en %) et le flux thermique du piégeur. Les différentes pertes de masses sont attribuées par [Galliez 2012] à la déshydratation de la poudre et aux réductions de Ag_2O en Ag, de MnO_2 en Mn_2O_3 et de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 .

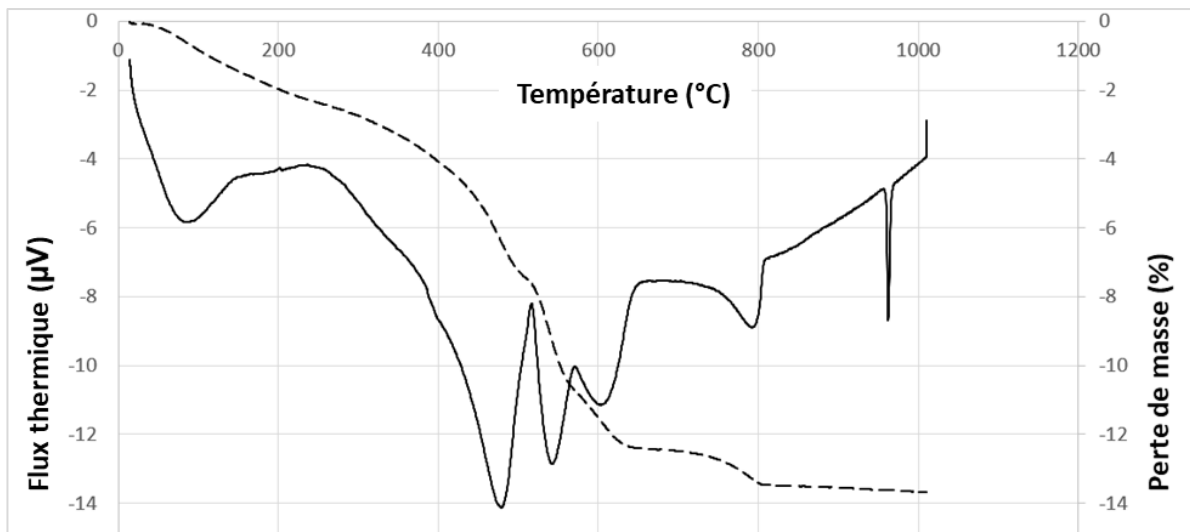


Figure IV-16 : Résultats d'ATG/ATD pour la poudre de piègeur

La décomposition de la portlandite est une déshydratation : $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, aussi la perte de masse relative entre 400 et 600°C est une mesure de masse d'eau. Elle est ramenée à une teneur massique en portlandite en tenant compte du fait qu'une mole d'eau mesurée correspond à une mole de portlandite décomposée. De ce fait, le pourcentage de portlandite des pâtes de ciment est calculé avec la relation suivante [Mounanga 2003] [Stephant 2015] :

$$\text{Teneur massique en portlandite (\%)} = \frac{\Delta m_{\text{corrigé}}(400 - 600^\circ\text{C})}{m_{\text{échantillon initiale}}} * \frac{M(\text{Ca(OH)}_2)}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

Où $\Delta m_{\text{corrigé}}(400 - 600^\circ\text{C})$ est la variation de masse de l'échantillon entre 400 et 600°C, corrigée de la perte de masse du MnO_2 ou du piègeur seul, $m_{\text{échantillon initiale}}$ est la masse initiale de l'échantillon, $M(\text{Ca(OH)}_2)$ est la masse molaire de la portlandite et $M(\text{H}_2\text{O})$ est la masse molaire de l'eau. La variation de masse mesurée

Les résultats complets de variation de masse sur les trois gammes de température principales (0-105°C ; 105-400°C ; 400-600°C) sont présentés dans le Tableau IV-8 pour l'ensemble des pâtes, testées à 7 ou 127 jours de cure endogène.

Si on se limite à l'analyse de la perte de masse sur la gamme 400-600°C, on constate que les teneurs en portlandite sont semblables aux valeurs de la littérature pour les pâtes de ciment [Stephant 2015]. Par exemple, pour la pâte de ciment CEM I avec un E/C=0,50 et maturée 7 jours (I-50-7J), on obtient un pourcentage de portlandite de 20,6%. Pour [Stephant 2015], pour une pâte de ciment CEM I avec un E/C=0,41 et maturée 7 jours, la teneur en portlandite est de 19,0%.

Pour les pâtes de même formulation (au CEMI et E/C=0,50), mais contenant du MnO_2 ou du piègeur, on obtient respectivement 18,2 et 17,8% de portlandite. Il s'agit d'une diminution limitée de la teneur en portlandite, de l'ordre de 2%, mais elle est significative. Cette

observation est liée à un effet de dilution de la pâte en présence du MnO_2 ou du piègeur, plutôt qu'à une maturation moins avancée du ciment. En effet, les mesures de prise Vicat ont montré que la présence de ces poudres accélère la prise pendant les premières 24h. Ce résultat est également obtenu pour toutes les autres formulations de pâte, quel que soit le E/C et quel que soit le ciment.

Tableau IV-8 : Résultats d'ATG/ATD sur les pâtes de ciment (valeurs à 1%près)

Nom de l'échantillon	masse de l'échantillon (g)	Temps de maturation (jours)	Δm corrigé entre 0-105°C (%)	Δm corrigé entre 105-400°C (%)	Δm corrigé entre 400-600°C (%)	Teneur massique en Portlandite (%)
I-50-7j	47,3	7	5,0	11,8	5,0	20,6
I-50-Mn-7j	42,6	7	3,2	9,9	4,4	18,2
I-50-G-7j	43,2	7	4,3	9,9	4,3	17,8
I-54-7j	54,5	7	6,1	12,1	5,1	21,0
I-54-Mn-7j	38,8	7	6,9	9,7	4,1	17,0
I-54-G-7j	42,8	7	7,5	10,3	4,2	17,4
V-50-7j	47,3	7	4,6	9,0	2,9	11,9
V-50-Mn-7j	37,5	7	4,1	7,8	2,2	9,2
V-50-G-7j	26,8	7	5,0	7,4	2,3	9,6
V-48-7j						
V-48-Mn-7j	28,7	7	6,2	7,8	2,1	8,8
V-48-G-7j	25,4	7	5,8	6,8	2,0	8,4
I-50-127j	27,4	127	5,4	12,1	5,7	23,5
I-50-Mn-127j	28,7	127	5,0	11,1	4,7	19,5
I-50-G-127j	30,3	127	6,2	10,8	4,7	19,5
I-54-127j	44,6	127	6,8	13,4	5,8	23,9
I-54-Mn-127j	26,6	127	5,9	11,4	4,8	19,9
I-54-G-127j	26,6	127	6,6	10,4	4,9	20,3
V-50-127j	17,5	127	5,3	10,6	3,6	14,8
V-50-Mn-127j	29	127	3,8	10,7	2,6	10,8
V-50-G-127j	24,8	127	5,0	10,8	2,7	11,2
V-48-127j	30,7	127	5,6	12,0	3,4	14,0
V-48-Mn-127j	24	127	6,1	10,4	2,7	11,2
V-48-G-127j	30,8	127	4,6	11,5	2,4	10,0

2.2.2 Identification des phases cristallines par DRX qualitative

La DRX permet de comparer la nature des phases chimiques des pâtes sans ajout (pâtes pures), avec celles contenant 10% en masse de MnO_2 ou de piègeur, afin d'observer ou non la présence de nouvelles phases cristallines. Les Figures IV-17 IV-18 présentent les

diffractogrammes des pâtes de ciment CEM I de $E/C=0,5$ à une durée de maturation de 7 et 127 jours respectivement.

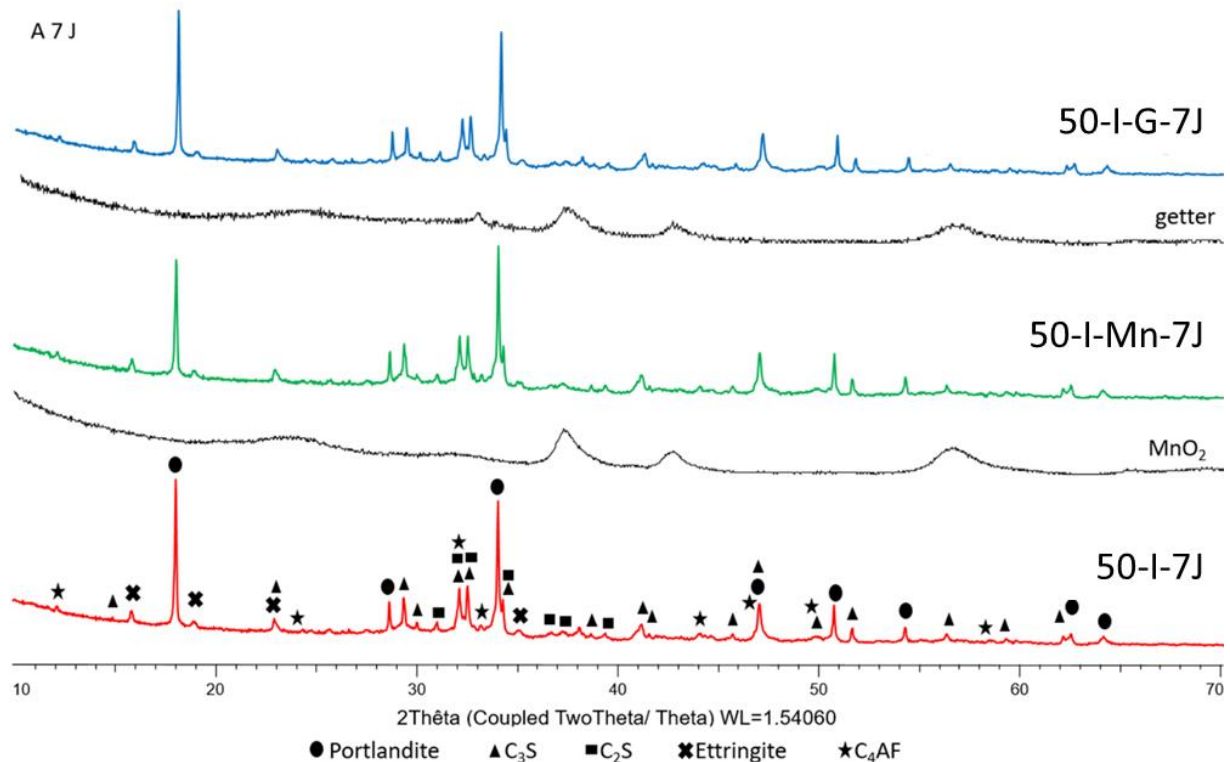


Figure IV-17 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CEM I en présence de MnO_2 ou de piègeur, avec un $E/C=0,5$ et une durée de maturation de 7 jours.

A 7 jours, le diffractogramme de la pâte de ciment CEM I (50-I-7J) montre la présence des phases anhydres du clinker tels que l'alite (C_3S), la bélite (C_2S), et le C_4AF ; seul le C_3A n'est pas détectable. On trouve également des hydrates cristallins formés lors de l'hydratation, i.e. la portlandite et l'ettringite, mais les C-S-H ou C-A-S-H ne sont pas identifiables en raison de leur faible taux de cristallinité [Zhang et al. 2017] [Acher 2017].

Dans la pâte de CEMI à 7 jours, en présence du MnO_2 ou du piègeur, les mêmes phases anhydres et hydratées sont détectées (références 50-I-Mn-7J et 50-I-G-7J, voir Figure IV-17). Ces deux diffractogrammes ne présentent aucun pic supplémentaire comparé à celui de la pâte de ciment pure qui aurait pu suggérer la présence d'une nouvelle phase cristallisée. Ces résultats permettent d'affirmer que le MnO_2 ou le piègeur ne réagit pas avec la pâte de ciment CEM I à 7 jours d'hydratation pour former des phases cristallines.

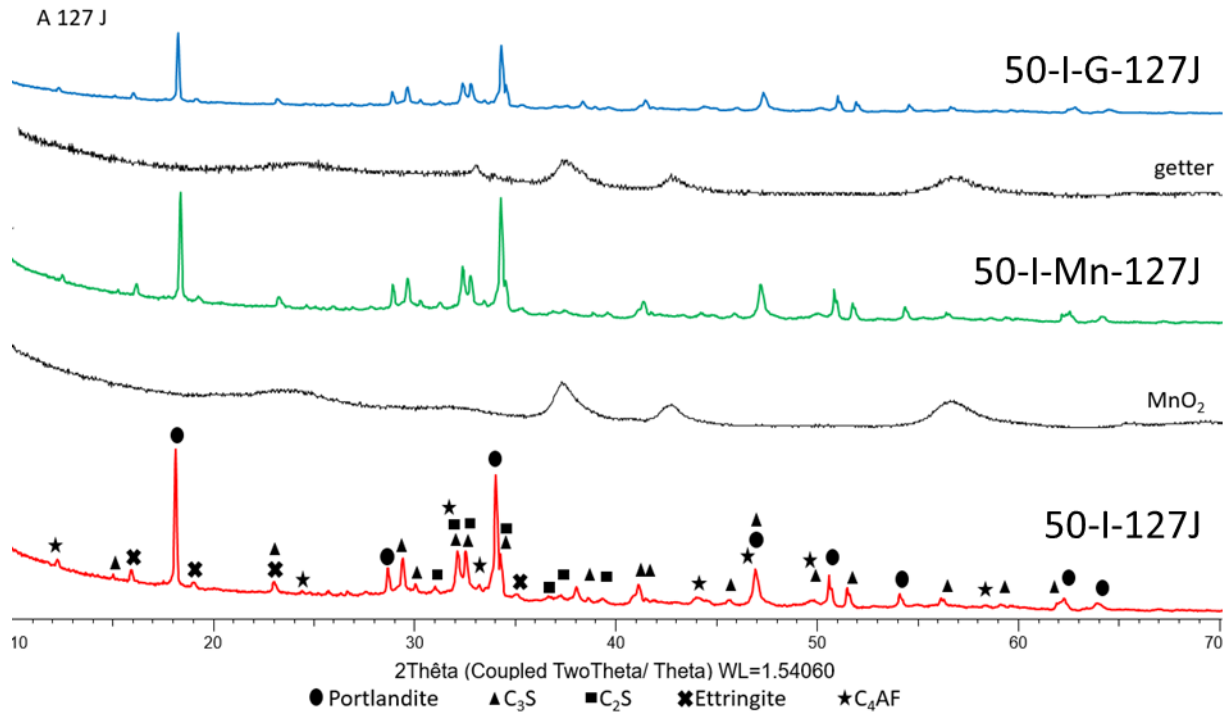


Figure IV-18 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CEM I en présence de MnO_2 ou de piégeur, avec un $E/C=0,5$ et une durée de maturation de 127 jours.

A 127 jours, le diffractogramme de la pâte de ciment CEM I (voir Figure IV-18, matériau de référence 50-I-127J) montre la présence des mêmes phases anhydres et hydratées qu'à 7 jours. Les deux diffractogrammes des pâtes contenant du MnO_2 ou du piégeur (voir Figure IV-18, références 50-I-Mn-127J et 50-I-G-127J), ne présentent à nouveau aucun pic supplémentaire comparé à celui de la pâte de ciment pure. Comme à 7 jours, ces résultats sur les pâtes de ciment CEM I à 127 jours ne révèlent aucune nouvelle phase chimique cristalline.

Les Figures IV-19 et IV-20 présentent les diffractogrammes des pâtes de ciment CEM V avec un $E/C=0,5$ à une durée de maturation de 7 et 127 jours respectivement.

A 7 jours, le diffractogramme de la pâte de ciment CEM V (voir Figure IV-19, 50-V-7J) montre la présence des mêmes phases anhydres présentes dans le CEM I, avec deux composés supplémentaires : le quartz et la mullite. Ces deux dernières phases proviennent des laitiers et des cendres volantes. On trouve également des hydrates cristallins i.e. la portlandite et l'ettringite [Zhang et al. 2017], [Acher 2017], mais toujours pas de C-S-H.

Avec du MnO_2 ou du piégeur, les diffractogrammes sont identiques à celui de la pâte de ciment pure (voir Figure IV-19, 50-V-Mn-7J et 50-V-G-7J). Ces résultats sur la composition des pâtes de ciment CEM V à 7 jours permettent d'affirmer que la présence de MnO_2 ou du piégeur n'induit pas la formation de nouvelles phases chimiques cristallines, même dans le cas du ciment CEM V. La conclusion est la même pour les diffractogrammes des pâtes de ciment CEM V à 127 jours (voir Figure IV-20).

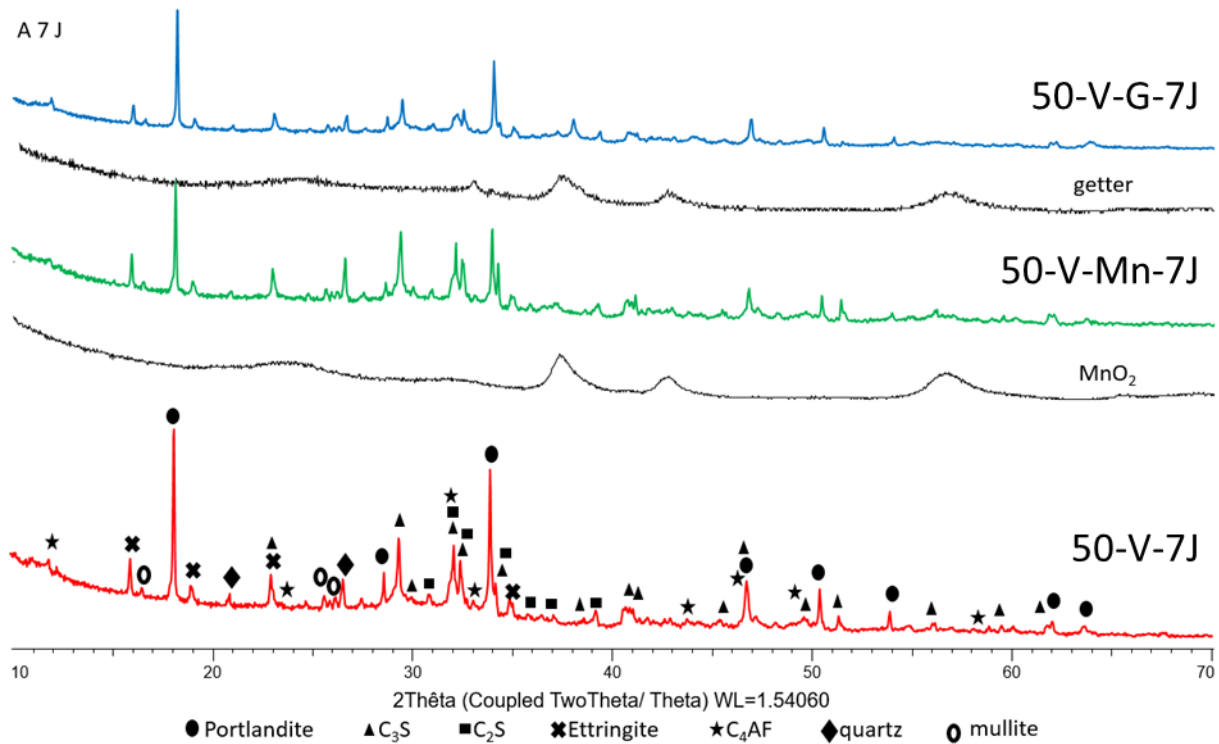


Figure IV-19 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CEM V en présence de MnO₂ ou de piégeur, avec un E/C=0,5 et une durée de maturation de 7 jours.

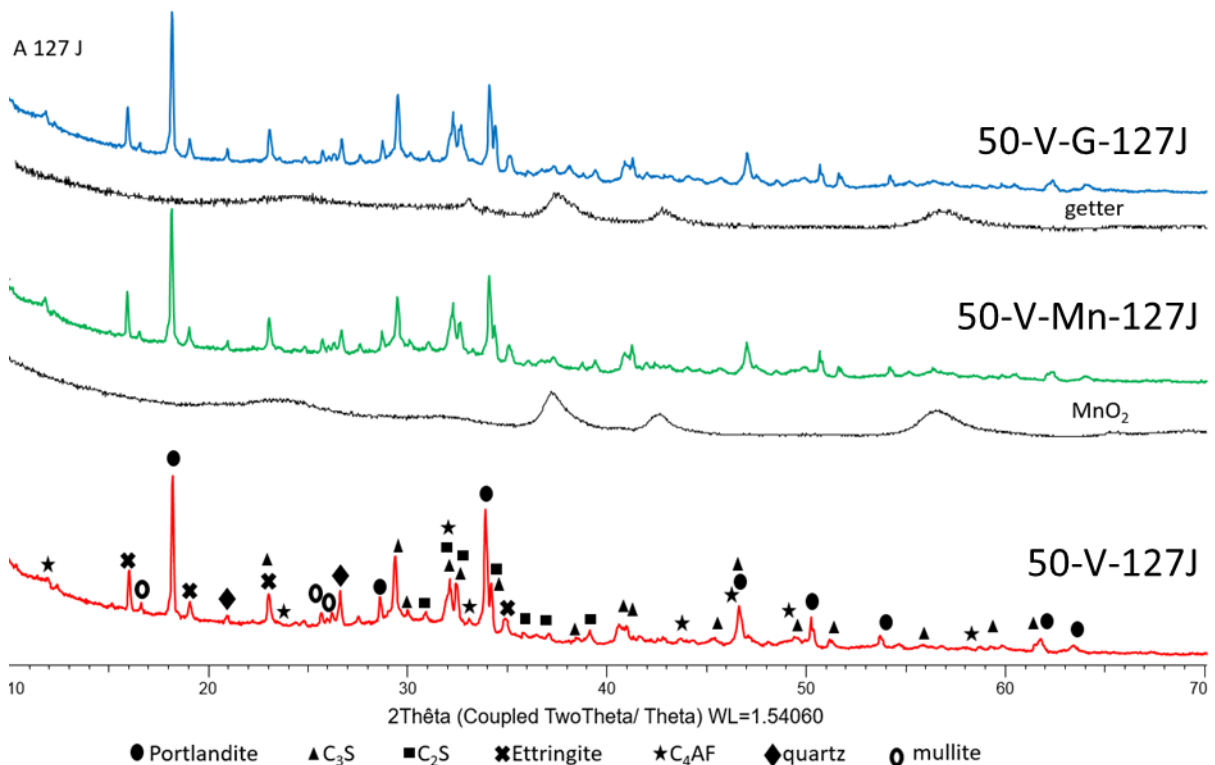


Figure IV-20 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CEM V en présence de MnO₂ ou de piégeur, avec un E/C=0,5 et une durée de maturation de 127 jours.

N'ayant pas pu observer les évolutions éventuelles des C-S-H/C-A-S-H par DRX, la RMN du silicium et de l'aluminium va permettre de les identifier mais aussi de les quantifier.

2.2.3 Identification des phases cristallines et amorphes par RMN du silicium-29

➤ Résultats de la RMN du silicium-29

Les Figures IV-21 et IV-22 présentent les spectres RMN du silicium-29 (^{29}Si) obtenus sur les pâtes de ciment au CEMI ($E/C=0,5$ ou $0,54$) et au CEMV ($E/C=0,48$ ou $0,5$) à une durée de maturation de 7 et 127 jours respectivement.

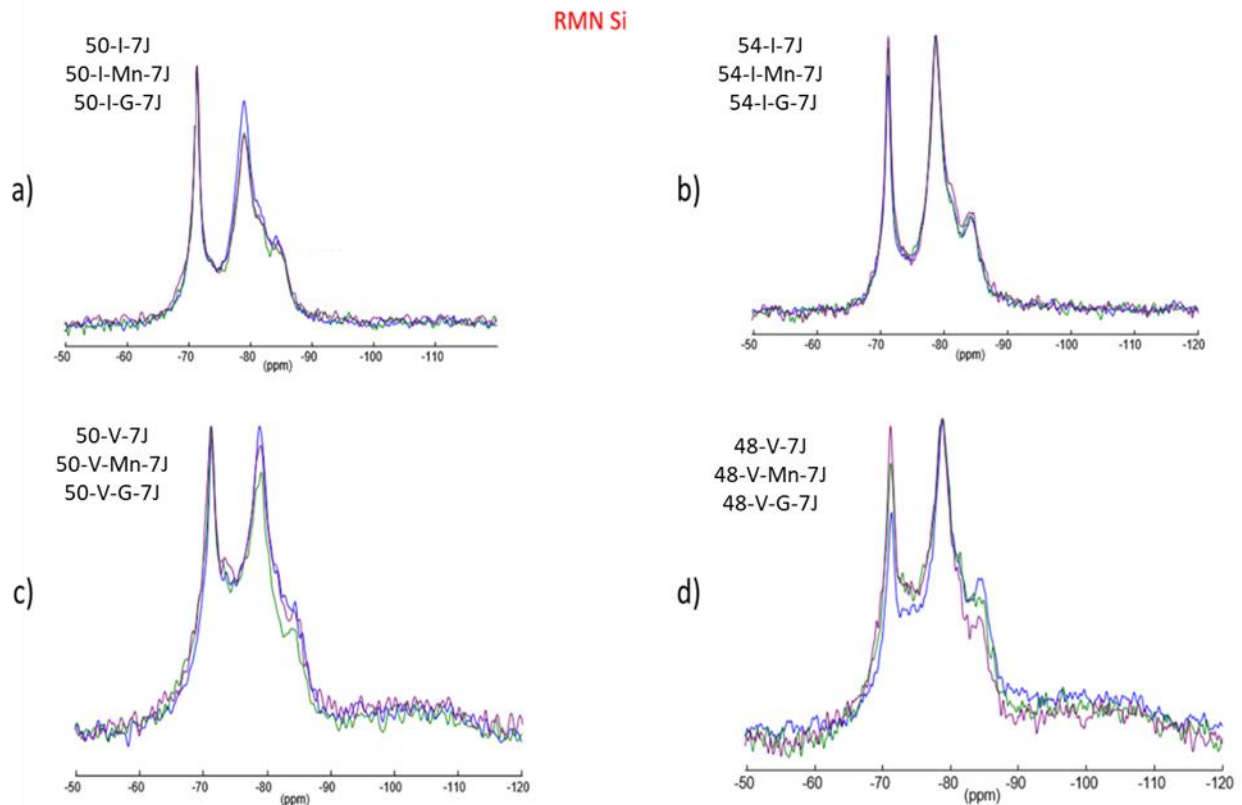


Figure IV-21 : Spectres RMN du Silicium-29 des pâtes de ciment à une durée de maturation de 7 jours : a) au ciment CEM I avec un $E/C=0,5$; b) au ciment CEM I avec un $E/C= 0,54$; c) au ciment CEM V avec un $E/C=0,5$ et d) au ciment CEM V avec un $E/C= 0,48$; les courbes correspondent à la pâte pure, à la pâte avec MnO_2 ou à la pâte avec piègeur (G pour getter).

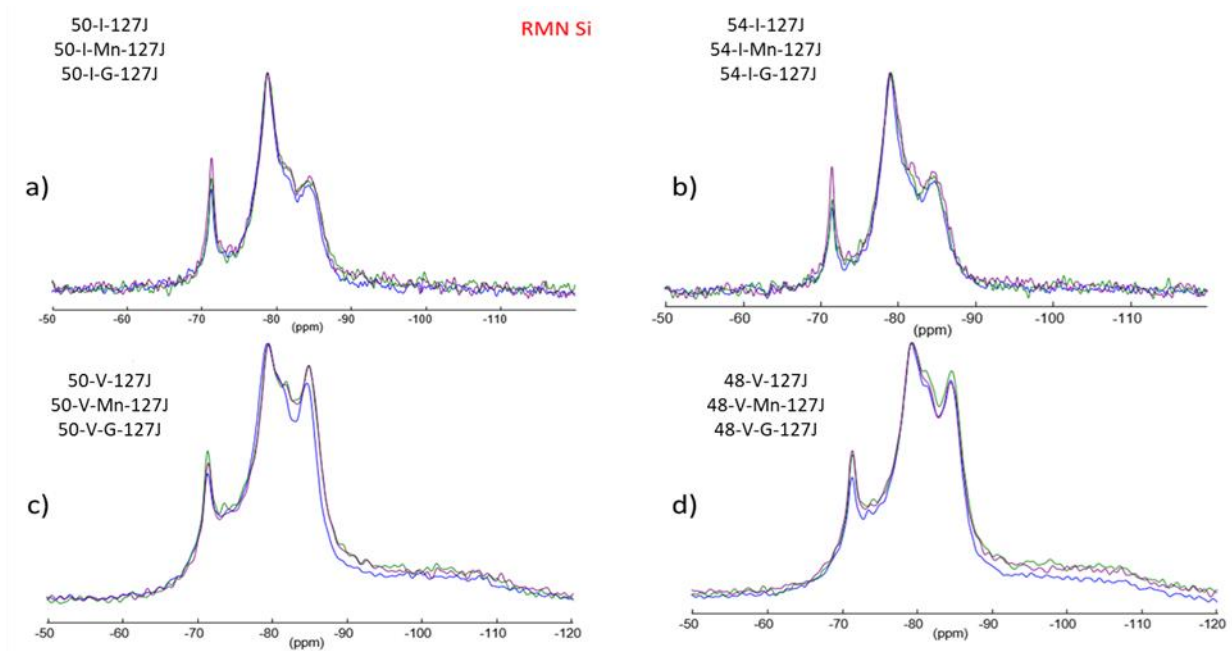


Figure IV-22 : Spectres RMN du Silicium-29 des pâtes de ciment à une durée de maturation de 127 jours : a) au ciment CEM I avec un $E/C=0,5$; b) au ciment CEM I avec un $E/C= 0,54$; c) au ciment CEM V avec un $E/C=0,5$ et d) au ciment CEM V avec un $E/C= 0,48$; les courbes correspondent à la pâte pure, à la pâte avec MnO_2 ou à la pâte avec piègeur (G pour getter).

Ces figures montrent qu'il n'existe quasiment pas de différence dans l'allure des spectres et dans les rapports d'intensité des pics de résonance. Toutefois, pour être plus précis, nous avons quantifié les phases présentes en décomposant les spectres.

➤ Décomposition des spectres RMN du silicium-29

En préalable à la décomposition des spectres des pâtes, la Figure IV-23 présente la décomposition des spectres RMN du ^{29}Si obtenus sur les ciments anhydres CEM I et CEM V.

La décomposition du ciment CEM I anhydre (voir Figure IV-23 a) présente plusieurs pics de résonance associés aux phases anhydres C_2S et C_3S . Elle met en évidence un pic de résonance intense à -71,3 ppm correspondant à la bélite (C_2S) et deux autres pics attribués à la présence de l'alite : à -69,4 ppm et à 73,3 ppm.

La décomposition du ciment CEM V anhydre (voir Figure IV-23 a) présente trois composantes similaires, correspondant à la bélite (-71,4 ppm) et à l'alite (-69,5 et -73,6 ppm). On trouve également deux composantes plus larges vers -77,8 et -101,3 ppm, attribuées à la présence de cendres volantes et de laitiers [Stephant 2015] [Zhang et al. 2017].

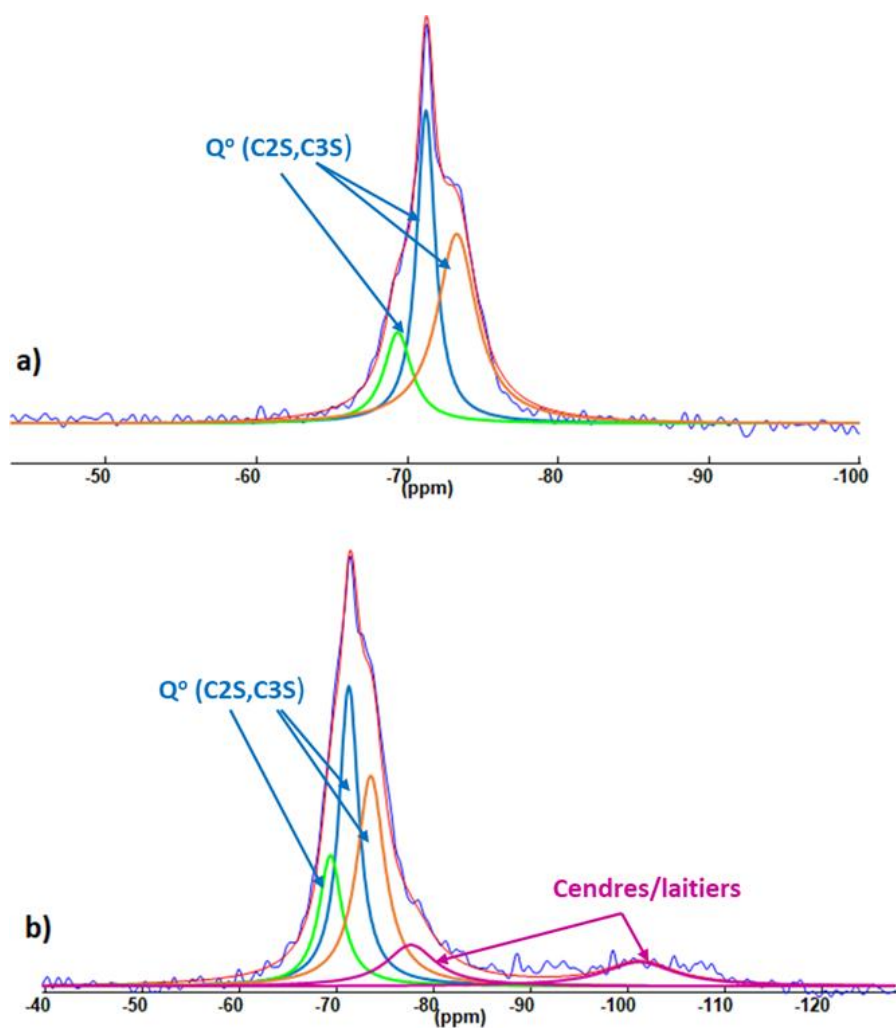


Figure IV-23 : a) Spectre RMN-MAS du ^{29}Si du ciment CEM I anhydre et b) Spectre RMN-MAS du ^{29}Si ciment CEM V anhydre avec leurs décompositions. Le spectre expérimental est en bleu et le spectre simulé est en rouge.

La Figure IV-24 présente deux exemples de décompositions de spectres RMN du ^{29}Si obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V respectivement, à une durée de maturation de 7 jours.

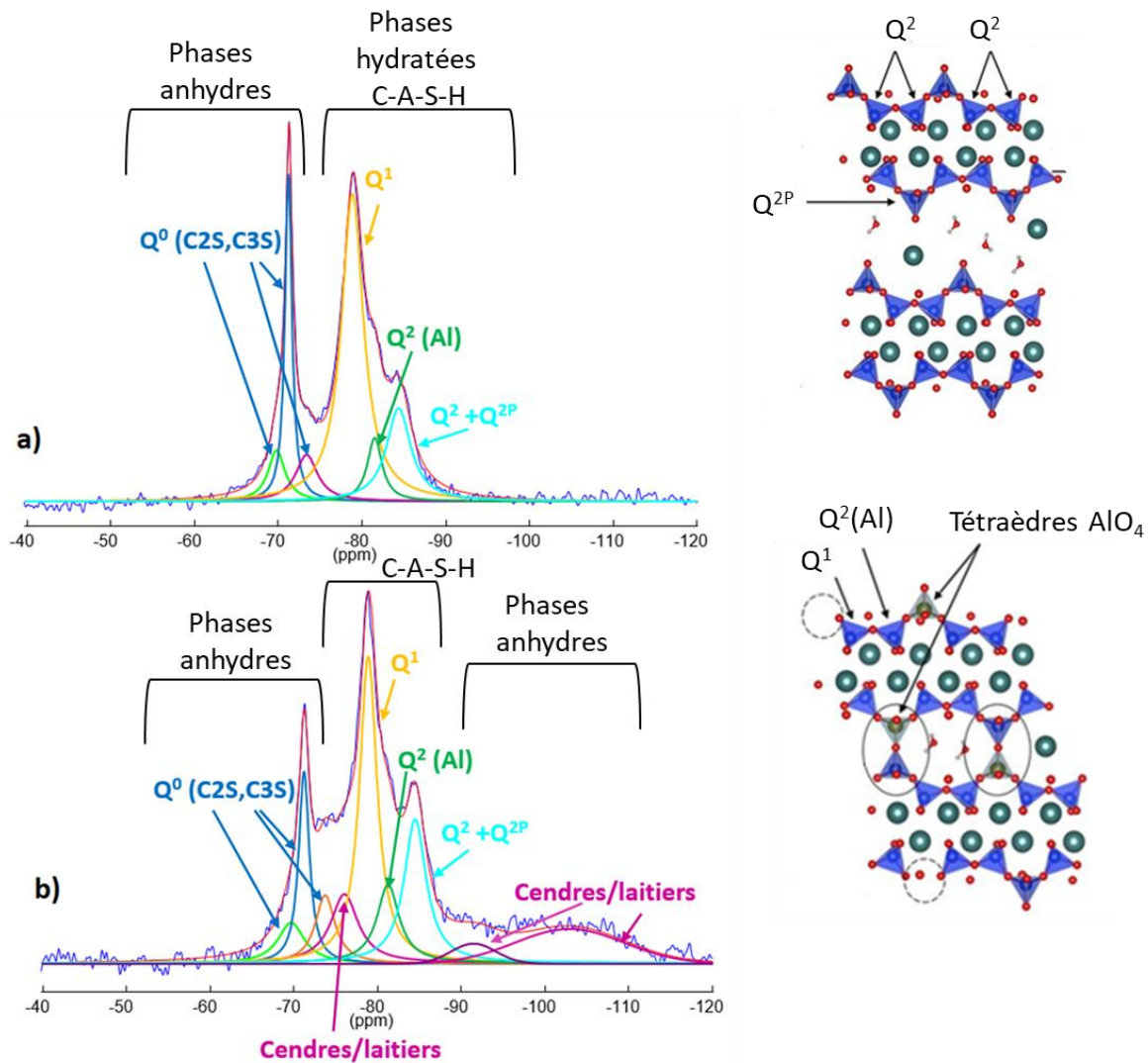


Figure IV-24 : a) Décomposition d'un spectre RMN-MAS du ^{29}Si d'une pâte de ciment CEM I à 7 jours (échantillon 50-I-7J) et b) Décomposition d'un spectre RMN-MAS du ^{29}Si d'une pâte de ciment CEM V à 7 jours (échantillon 48-V-7J). Les sphères en bleu, rouge, vert, blanc et jaune correspondent à Si, O, Ca, H et Al respectivement. Le spectre expérimental est en bleu et le spectre simulé est en rouge.

Sur la décomposition du spectre de la pâte de ciment CEM I (voir Figure IV-24 a), on retrouve des composantes attribuées aux phases anhydres du clinker comme la bélite (-71,3 ppm) et l'alite (-69,9 et -73,4ppm), puisqu'à 7 jours l'hydratation n'est pas terminée. Le silicium dans les ciments hydratés est présent dans C_2S , C_3S mais également dans les C-S-H/C-A-S-H. En accord avec la littérature, les autres composantes sont attribuées aux C-S-H/C-A-S-H. Pour ces derniers, trois composantes sont considérées, correspondant à des environnements chimiques différents du silicium : un pic Q^1 vers -78,9 ppm, $\text{Q}^2(\text{Al})$ vers -81,6 ppm et $\text{Q}^2 + \text{Q}^{2p}$ vers -84,4 ppm [Stephant 2015] [Zhang et al 2017].

Comme pour la pâte de ciment CEM I, la décomposition du spectre de la pâte de ciment CEM V (voir Figure IV-24 b) met en évidence les phases bélite et alite, mais avec deux pics

supplémentaires attribués aux cendres/laitiers (situés à -76,1 ; -91,5 et -103 ppm). On observe à nouveau les C-S-H/C-A-S-H, pour lesquels trois environnements chimiques sont considérés : Q¹ à -79 ppm, Q²(Al) à -81,3 ppm et Q²+Q^{2p} à -84,6 ppm. La décomposition des spectres des pâtes de ciment CEM V se révèle plus complexe que celle issue du CEM I, en raison des raies supplémentaires dues à la présence des cendres/laitiers. Tous les déplacements chimiques des différentes phases et leurs pourcentages sont reportés dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Résultats de la RMN du ²⁹Si fournissant les valeurs des déplacements chimiques (δ), les pourcentages, la longueur moyenne des chaînes de silicates (MCL) des C-A-S-H et le rapport Al/Si pour les pâtes de ciment CEM I avec un E/C=0,50 à deux temps de maturation : 7 et 127 jours.

	phases anhydres (C2S+C3S) = pic 1 + pic2 +pic 3			Phases hydratées C-S-H/C-A-S-H (pics4+5+6)		
	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ S	Q ¹	Q ² (Al)	Q ² +Q ^{2p}
50-I-7J	pic 1	pic2	pic3	pic4	pic5	pic6
δ (ppm)	-69,9	-71,3	-73,4	-78,9	-81,6	-84,4
%	6,1	16,2	7,2	47,9	6,7	15,9
	-			-		
50-I-Mn-7J						
δ (ppm)	-70	-71,3	-73,5	-79	-81,7	-84,5
%	7,7	16	10,5	43,7	6,1	15,9
	-			-		
50-I-G-7J						
δ (ppm)	-69,6	-71,3	-73,3	-79	-82,1	-84,6
%	7,9	16,3	9,1	46,1	5,6	15
	-			-		
	-			-		
50-I-127J						
δ (ppm)	-69,1	-71,3	-73,6	-78,8	-81,5	-84,4
%	2,3	7,4	3,1	55,1	6,8	25,4
	-			-		
50-I-Mn-127J						
δ (ppm)	-69,6	-71,4	-73,7	-78,9	-81,7	-84,5
%	0,7	8,2	1,9	54	7,4	27,7
	-			-		
50-I-G-127J						
δ (ppm)	-69,6	-71,3	-73,6	-78,8	-81,6	-84,4
%	0,7	9,8	4	49	7,9	28,6

Les décompositions de spectres RMN du ²⁹Si obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V à une durée de maturation de 127 jours sont illustrés par la Figure A4-7 en Annexe 4.

Les tableaux IV-10 et IV-11 présentent les longueurs moyennes de chaînes de C-A-S-H et les ratio Al/Si pour les pâtes de ciments CEMI et CEM V respectivement, à 7 et 127 jours. Les tableaux de déplacements chimiques sont présentés en Annexe 4.

Pour les pâtes CEMI à 7 jours, la longueur moyenne des chaînes silicatées (MCL) est remarquablement proche quel que soit le E/C, et que le MnO_2 ou le piégeur soit présent ou non : elle varie entre 3,0 et 3,1 pour un E/C=0,5 et entre 3,2 et 3,4 pour un E/C=0,54. La durée de cure influe également très peu ces valeurs, puisqu'à 127 jours, la MCL vaut 3,3-3,7 pour le E/C=0,5 et 3,4-3,6 pour le E/C=0,54. Ces valeurs sont également très proches de la MCL de 3,3 de l'étude de **[Zhang et al 2017]**, faite sur une pâte au CEMI à E/C= 0,43 avec super-plastifiant, et mise en cure sous eau pendant plus de 3 ans puis 37 jours à 43%HR.

On en conclut que pour le CEMI, l'hydratation conduit *au bout de 7 jours seulement* à des chaînes silicatées de C-A-S-H, dont la longueur moyenne n'évolue pas significativement au-delà de cette durée.

Pour les pâtes au CEMV, à 7 jours, la MCL varie peu avec l'ajout de MnO_2 ou de piégeur, mais elle diminue légèrement avec l'augmentation du E/C : pour le E/C=0,48, elle vaut 4,1 à 4,4, alors que pour le E/C=0,5, elle vaut 3,6 à 3,9. Pour les mêmes pâtes après 127 jours de cure, la MCL augmente significativement jusqu'à 6,4 pour le E/C=0,5 et entre 6,3 et 7,8 pour le E/C=0,48. Dans **[Zhang et al. 2017]**, pour une pâte au même CEMV/A, avec un E/C=0,39 avec super-plastifiant, curée pendant plus de 3 ans, la MCL est de 21,6. Pour ce ciment avec additions pouzzolaniques, la poursuite des réactions d'hydratation est donc marquée par une augmentation de la longueur des chaînes de silicates.

Analysons enfin le taux de substitution des silicates par des aluminates dans les C-S-H (pour former des C-A-S-H), quantifié par le rapport molaire (Al/Si).

Pour le ciment Portland CEMI, les valeurs de (Al/Si) sont du même ordre de grandeur et sont en moyenne proches de 0,04, comme ont pu l'observer d'autres auteurs **[Skibsted et al 1995] ; [Renaudin et al 2009b] ; [Pardal et al 2012] ; [Taylor et al 2010]**.

Dans le cas du CEMV, les rapports (Al/Si) sont significativement plus élevés que pour le CEMI. En effet, sa teneur initiale en aluminium est plus importante (8,77 % en masse pour le CEMV anhydre au lieu de 3,72 %masse pour le CEMI anhydre, voir résultats de fluorescence X du Tableau A4.1 en Annexe 4), du fait de la présence de laitiers, qui sont des composés plus riches en aluminium. Il est donc logique d'observer plus d'insertion et de substitution de l'aluminium dans les tétraèdres de silicates composant la structure des C-A-S-H.

Tableau IV-10 : Résultats de RMN du silicium-29 fournissant le pourcentage d'anhydres, de Q^1 et de Q^2 , la longueur moyenne des chaînes silicatées MCL des C-A-S-H et le rapport Al/Si pour les pâtes de ciment CEM I à E/C=0,50 et 0,54 et après 7 ou 127 jours de maturation

	% d'anhydres	% de Q^1	% de Q^2	longueur moyenne de chaîne (MCL)	Al/Si
50-I-7J	29,5	47,9	22,6	3,1	0,048
50-I-Mn-7J	34,2	43,8	22,0	3,1	0,046
50-I-G-7J	33,3	46,1	20,6	3,0	0,042
50-I-127J	12,8	55,1	32,1	3,3	0,039
50-I-Mn-127J	10,8	54,0	35,2	3,4	0,042
50-I-G-127J	14,5	49,0	36,5	3,7	0,046
54-I-7J	30,0	45,6	24,4	3,3	0,074
54-I-Mn-7J	32,9	44,1	23,0	3,2	0,063
54-I-G-7J	29,8	44,0	26,2	3,4	0,073
54-I-127J	8,5	55,6	35,9	3,4	0,040
54-I-Mn-127J	9,2	55,6	35,2	3,4	0,028
54-I-G-127J	11,0	51,0	38,0	3,6	0,041

Tableau IV-11 : Résultats de RMN du silicium-29 fournissant le pourcentage d'anhydres, de Q^1 et de Q^2 , la longueur moyenne des chaînes silicates MCL des C-A-S-H et le rapport Al/Si pour les pâtes de ciment CEM V à E/C=0,48 et 0,50 et après 7 ou 127 jours de maturation

	% d'anhydres	% de Q^1	% de Q^2	longueur moyenne de chaîne (MCL)	Al/Si
50-V-7J	55,3	25,5	19,2	3,8	0,096
50-V-Mn-7J	61,1	23,3	15,6	3,6	0,085
50-V-G-7J	59,0	23,0	18,0	3,9	0,102
50-V-127J	39,4	21,6	39,0	6,4	0,131
50-V-Mn-127J	39,6	21,4	39,0	6,4	0,131
50-V-G-127J	36,0	22,5	41,5	6,4	0,134
48-V-7J	47,9	27,4	24,7	4,1	0,084
48-V-Mn-7J	54,3	22,9	22,8	4,4	0,112
48-V-G-7J	57,3	23,2	19,5	4,1	0,104
48-V-127J	31,8	24,5	43,7	6,3	0,138
48-V-Mn-127J	37,1	18,6	44,3	7,8	0,154
48-V-G-127J	35,5	21,6	42,9	6,8	0,146

2.2.4 Identification des phases cristallines et amorphes par RMN de l'aluminium-27

Les Figures IV-25 et IV-26 présentent les spectres RMN de l'aluminium-27 obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V, à une durée de maturation de 7 et 127 jours respectivement.

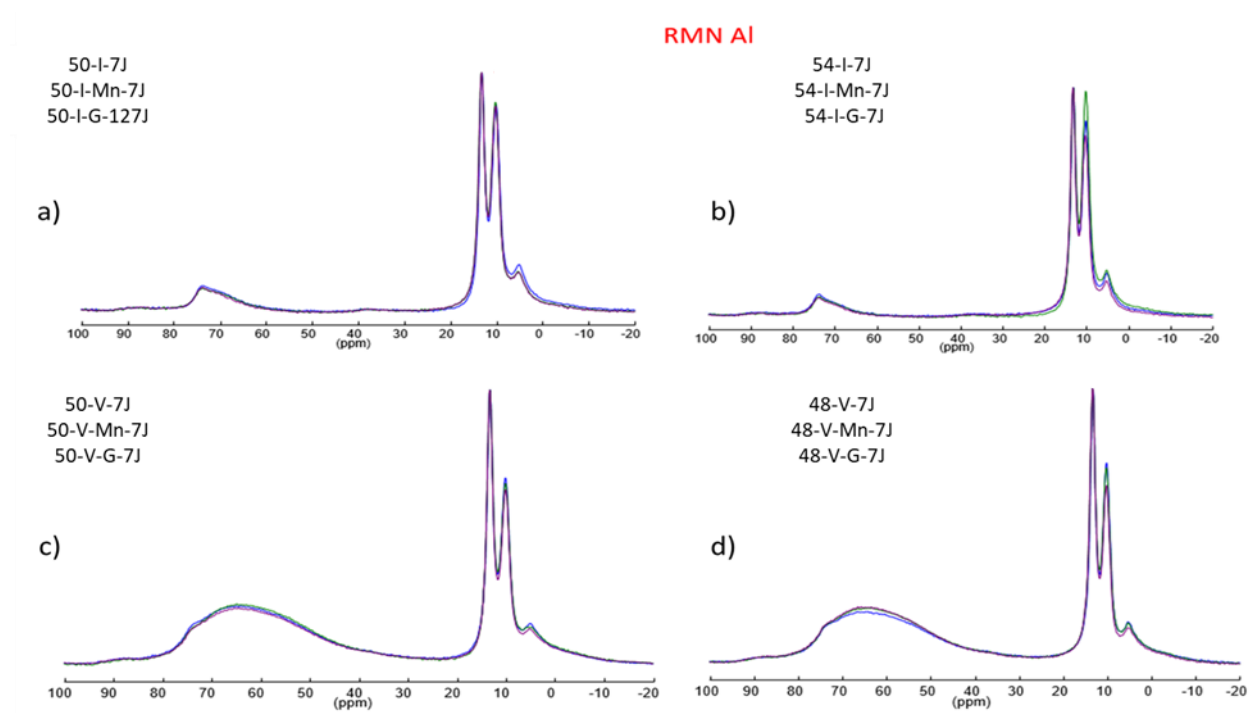


Figure IV-25 : Spectres RMN de l' ^{27}Al des pâtes de ciment à une durée de maturation de 7 jours. a) ciment CEM I avec un $E/C=0,5$; b) ciment CEM I avec un $E/C=0,54$; c) ciment CEM V avec un $E/C=0,5$ et d) ciment CEM V avec un $E/C=0,48$

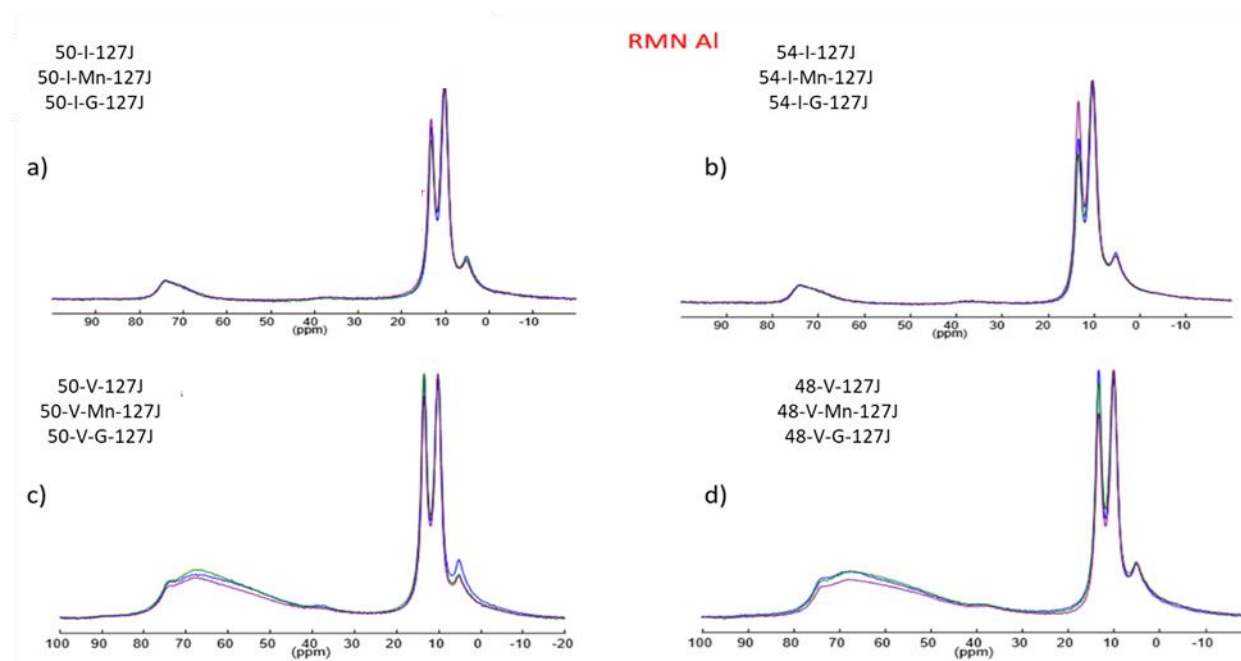


Figure IV-26 : Spectres RMN de l'aluminium-27 des pâtes de ciment à une durée de maturation de 127 jours. a) ciment CEM I avec un $E/C=0,5$; b) ciment CEM I avec un $E/C=0,54$; c) ciment CEM V avec un $E/C=0,5$ et d) ciment CEM V avec un $E/C=0,48$

On constate que les spectres de toutes les pâtes sont très similaires pour chaque série de pâtes avec et sans MnO_2 ou piègeur. Pour identifier les différents pics de résonance, nous avons toutefois procédé à la décomposition des spectres.

➤ Décomposition des spectres RMN de l'aluminium-27

De façon préliminaire aux décompositions des pâtes, la Figure IV-27 présente la décomposition des spectres RMN de l'aluminium-27 obtenus sur les ciments anhydres CEM I et CEM V.

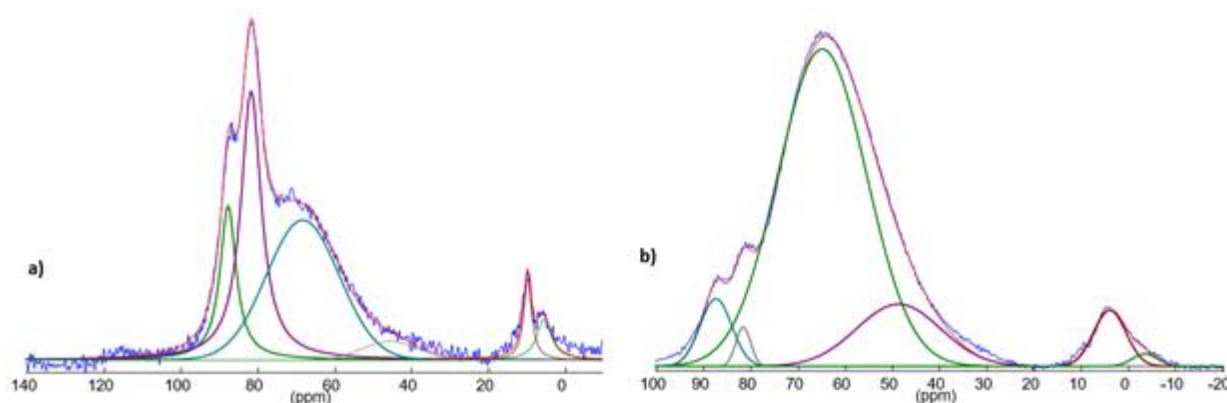


Figure IV-27 : a) Spectre RMN-MAS de l'aluminium-27 du ciment CEM I anhydre et b) Spectre RMN-MAS de l' ^{27}Al du ciment CEM V anhydre avec leurs décompositions. Le spectre expérimental est en bleu et le spectre simulé est en rouge.

La décomposition du ciment CEM I anhydre (Figure IV-27 a) présente deux signaux principaux correspondant à de l'aluminium en environnement tétraédrique noté Al(IV), contenu dans le C₃A, le C₄AF (81,5 ppm) et dans les C-A-S-H (dus certainement à une légère hydratation avec l'humidité atmosphérique, à 68 ppm), et de l'aluminium en environnement octaédrique provenant de l'Aft (i.e. de l'ettringite), noté Al(VI) [Brunet et al. 2010], [Puertas et al. 2011], [Zhang et al. 2017]. La décomposition du ciment CEM V anhydre (voir Figure IV-27 b) présente les mêmes phases que la décomposition du spectre CEM I. La largeur importante du signal principal est attribuée à l'aluminium en environnement tétraédrique Al(IV), contenu dans les laitiers [Stephant 2015] [Zhang et al 2017].

La Figure IV-28 présente deux exemples de décompositions de spectres RMN de l'aluminium-27 obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V respectivement, à une durée de maturation de 7 jours. Les tableaux avec les déplacements chimiques et les pourcentages de chaque pic sont présentés dans le Tableau IV-12 et en Annexe A4 (Tableaux A4-6 à A4-8). Les décompositions de spectres RMN de l'aluminium-27 obtenus sur les pâtes de ciment CEM I et CEM V à une durée de maturation de 127 jours sont illustrés par la Figure A4-8 en Annexe 4.

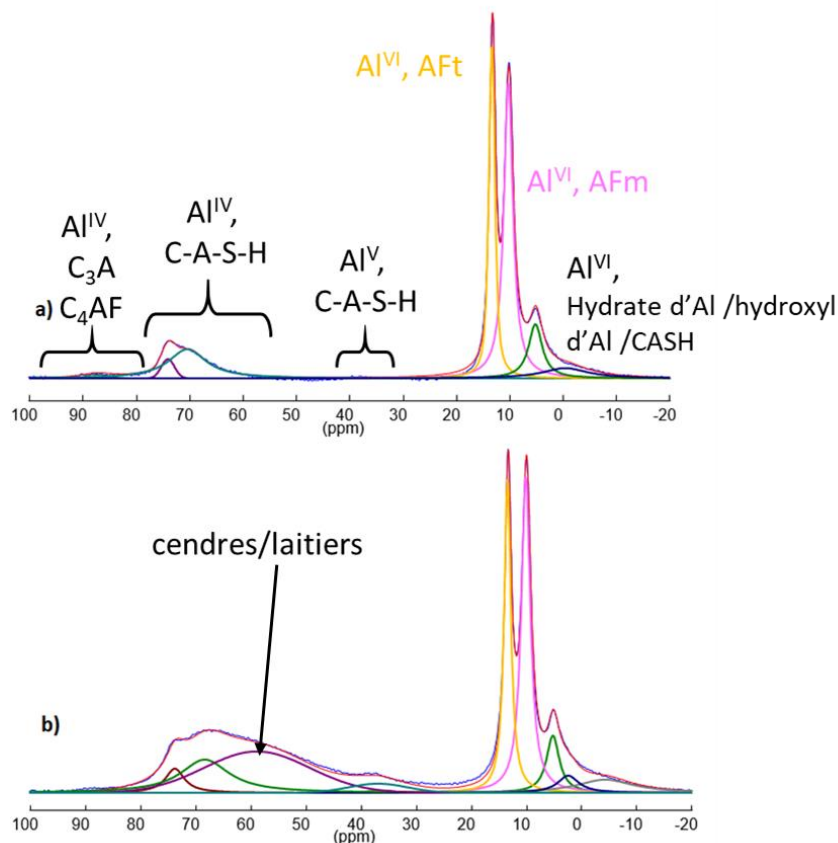


Figure IV-28 : Décompositions de spectres RMN-MAS-²⁷Al a) d'une pâte de ciment CEM I à 7 jours (échantillon 50-I-7J) et b) d'une pâte de ciment CEM V à 7 jours (échantillon 50-V-7J). Le spectre expérimental est en bleu et le spectre simulé est en rouge.

Sur la Figure IV-28 (en haut), le spectre RMN montre deux signaux majoritaires correspondant à de l'aluminium en environnement octaédrique Al(VI) provenant des phases AFm (10,2 ppm) et AFt (13,3 ppm) [Stephant 2015]. Ensuite, on trouve un signal attribué à l'aluminium en environnement tétraédrique Al(IV) provenant des C-A-S-H (70,5 ppm). On observe un signal de faible amplitude attribué à l'aluminium en environnement pentaédrique Al(V) contenu également dans les C-A-S-H (74,2 ppm). Les phases anhydres sont observables sur les spectres à 7 jours avec un signal vers 88,3 ppm. Les signaux à 5,2 ppm, 1,9 ppm et -3,4 ppm peuvent être attribués à des hydrates d'aluminium ou à des hydroxydes d'aluminium [Andersen et al 2006], ou à de l'Al(VI) inséré dans les inter-feuillets des C-A-S-H [Mohamed et al. 2020]. Il est encore difficile aujourd'hui d'identifier précisément ces phases. Certains auteurs évoquent la présence d'hydrotalcite, qui est un hydroxyde de magnésium silicaté [Nguyen et al. 2018].

Sur la Figure IV-28 (en bas) pour la pâte de CEMV, le spectre RMN montre des signaux correspondant à de l'Al(VI) provenant de des phases AFm (10,2 ppm) et AFt (13,3 ppm), comme pour la pâte de ciment CEM I. Le second signal est attribué à l'aluminium en environnement octaédrique Al(VI) contenu dans les laitiers/cendres volantes et les C-A-S-H (73,5, 67,5 et 58,6 ppm).

Enfin, comme le montrent les Tableaux IV-12 et A4-6 à A4-8, les pourcentages d'AFt et d'AFm ne sont pas impactés par MnO_2 ou le piègeur. Il n'y a donc pas d'effet sur ces phases cristallines du fait de la présence de MnO_2 ou du piègeur.

Globalement, comme pour les spectres RMN du silicium-29, on observe pour toutes les pâtes des spectres quasi-similaires, avec des proportions des différents pics qui ne présentent pas de différence significative, avec ou sans présence de MnO_2 ou de piègeur. Ces constatations permettent d'affirmer qu'il n'y a aucune interaction entre le ciment hydraté et MnO_2 (ou piègeur), c'est-à-dire aucune modification de la structure des phases hydratées et cristallisées.

2.3 Conclusion sur les interactions ciment hydraté/piégeur

- Les analyses par ATG/ATD montrent que l'hydratation du ciment est légèrement retardée en présence de MnO_2 ou du piègeur : les teneurs en portlandite sont plus faibles avec le MnO_2 ou le piègeur.
- Les diffractogrammes ne montrent pas de différences significatives : aucune nouvelle phase cristalline n'a pu être détectée en présence de MnO_2 ou du piègeur.
- L'exploitation des spectres RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27 ne montre également pas de différences significatives. La quantification des différentes phases montre que la structure amorphe (C-A-S-H) et cristalline (AFt, AFm) des pâtes de ciment n'est pas impactée par la présence de MnO_2 ou du piègeur.

On conclut de cette partie de l'étude de durabilité que, pour les ciments hydratés CEM I et le CEM V, aucune différence significative n'est obtenue dans la nature ou la structure des produits d'hydratation, en présence de MnO_2 ou de piègeur.

Tableau IV-12 : Résultats de RMN de l'Al-27 fournissant les valeurs des déplacements chimiques, les pourcentages pour les pâtes de ciment CEM I avec un E/C=0, après 7 ou 127 jours de maturation

	anhydres	C-A-S-H	C-A-S-H	C-A-S-H	AFt	AFm	hydrates d'Al		
50-I-7J		Al (IV)	Al (IV)	Al (V)	Al (VI)	Al (VI)	Al (VI)		
δ (ppm)	88,3	74,2	70,5	37,1	13,3	10,2	5,2	1,9	-3,4
%	1,9	3,7	15	1,4	26,8	34,5	11,6	1,8	3,3
	% de C-A-S-H :	18,7							
50-I-Mn-7J									
δ (ppm)	88,3	74,1	70,1	N.D	13,3	10,3	5,2	1,9	-3,4
%	2,2	3,8	13,9		30,9	36,8	8,5	1,9	2,1
	% de C-A-S-H :	17,7							
50-I-G-7J									
δ (ppm)	88,3	74,3	70,7	37,6	13,3	10,2	5,2	1,9	-3,4
%	2	3,7	13,7	1,2	31	36,1	8,5	1,8	1,9
	% de C-A-S-H :	17,4							
50-I-127J									
δ (ppm)	N.D	74,2	71,3	37,1	13,3	10,2	5,2	2,2	-2,7
%		3,2	10,4	1,1	26,7	42,5	11,6	1,6	2,9
	% de C-A-S-H :	13,6							
50-I-Mn-127J									
δ (ppm)	N.D	74,4	71,5	N.D	13,4	10,3	5,4	2,7	-3
%		3,2	10,3		25,8	45,6	8,3	3,7	3,2
	% de C-A-S-H :	13,5							
50-I-G-127J									
δ (ppm)	N.D	74,2	71,1	36,5	13,4	10,3	5,3	2,6	-2,2
%		3,7	11,1	2,9	27,3	41,6	6,7	3	3,6
	% de C-A-S-H :	14,8							

3. Interactions entre l'eau porale du ciment Portland et le piègeur

3.1. Observations préliminaires au MEB

Le protocole expérimental est décrit en Annexe A4.6.

L'analyse de la poudre de MnO_2 est présentée à la Figure IV-29. Les atomes de S, Cl et Ca sont présents à des proportions atomiques de moins de 0,5%, et seuls les atomes de Mn et O sont présents de façon significative. Sur une moyenne de 20 spectres (dont 10 sont localisés sur la Figure IV-29), on obtient une moyenne de 59%at +/-2 pour l'O et 40%at +/-2 pour le Mn. L'oxygène étant un élément léger pour un détecteur EDX, il est sous-estimé dans cette analyse, puisqu'on attend des proportions de 67%at pour l'O et 33%at pour le Mn. Il est toutefois utile d'en quantifier les proportions, pour comparer à celles obtenues après incorporation dans un ciment Portland, et pour constater l'absence d'éléments étrangers (notamment le Ca ou le Si).

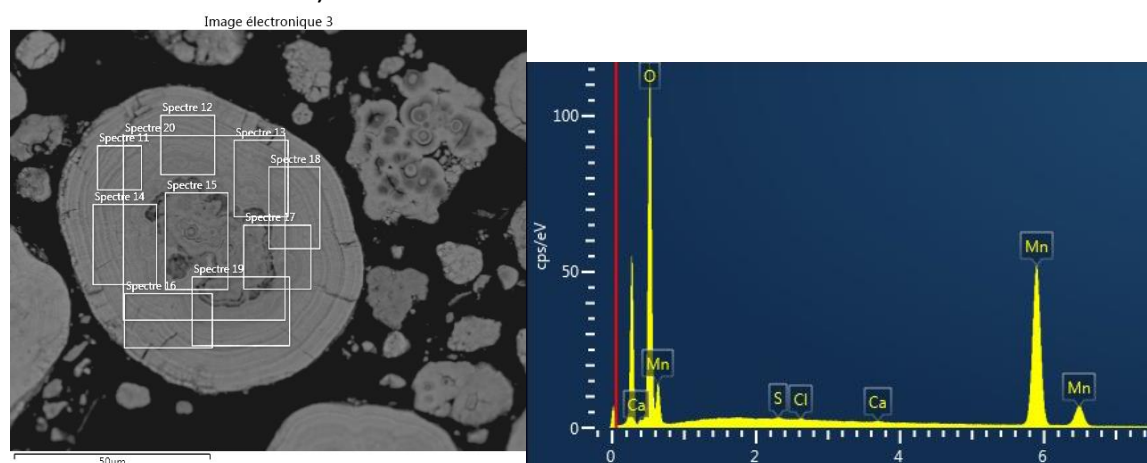


Figure IV-29 : Analyse semi-quantitative EDX de poudre de MnO_2 avec à gauche, la localisation des spectres et à droite, un exemple de spectre

Tableau IV-13 : Résultats d'analyse semi-quantitative par EDX sur des zones repérées dans les grains de MnO_2 d'un mortier TER-I-54 ; le carbone est présent comme revêtement de l'échantillon, facilitant la conduction électrique.

Mortier CEMI-TER-54	C (%at)	O (%at)	Al (%at)	Si (%at)	S (%at)	K (%at)	Ca (%at)	Mn (%at)
Spectre 29	28,9	53,5	0,1	0,8	0,1	0,2	2,2	14,1
Spectre 30	28,9	52,9	0,1	1,2	0,1	0,3	3,1	13,5
Spectre 31	28,2	41,5	0,5	9,6	0,1	0,2	19,5	0,1
Spectre 32	27,6	52,0	0,1	0,6	0,1	0,4	2,3	17,0
Spectre 33	27,0	54,1	0,1	1,3	0,2	0,2	3,2	14,0
Spectre 34	27,0	52,9	0,1	1,0	0,1	0,2	2,6	16,1

Dans le mortier TER-I-54, le MnO_2 a une morphologie identique à celle de la Figure IV-29. L'analyse semi-quantitative du Tableau IV-13 montre que contrairement aux résultats sur poudre seule, le Si, et surtout le Ca, sont présents en quantité significative dans les grains de MnO_2 . Ceux-ci étant absents de la poudre analysée seule, le Ca et le Si au cœur du grain de MnO_2 sont attribués à l'incorporation du MnO_2 dans la matrice cimentaire.

De même, dans le piègeur (en poudre) incorporé sur un mortier TER-I-54 (Figure IV-30), non seulement l'Ag est détecté par analyse EDX de façon homogène dans tout le volume des grains, mais le calcium et le silicium sont également présents jusqu'au cœur du grain de piègeur en proportions significatives.

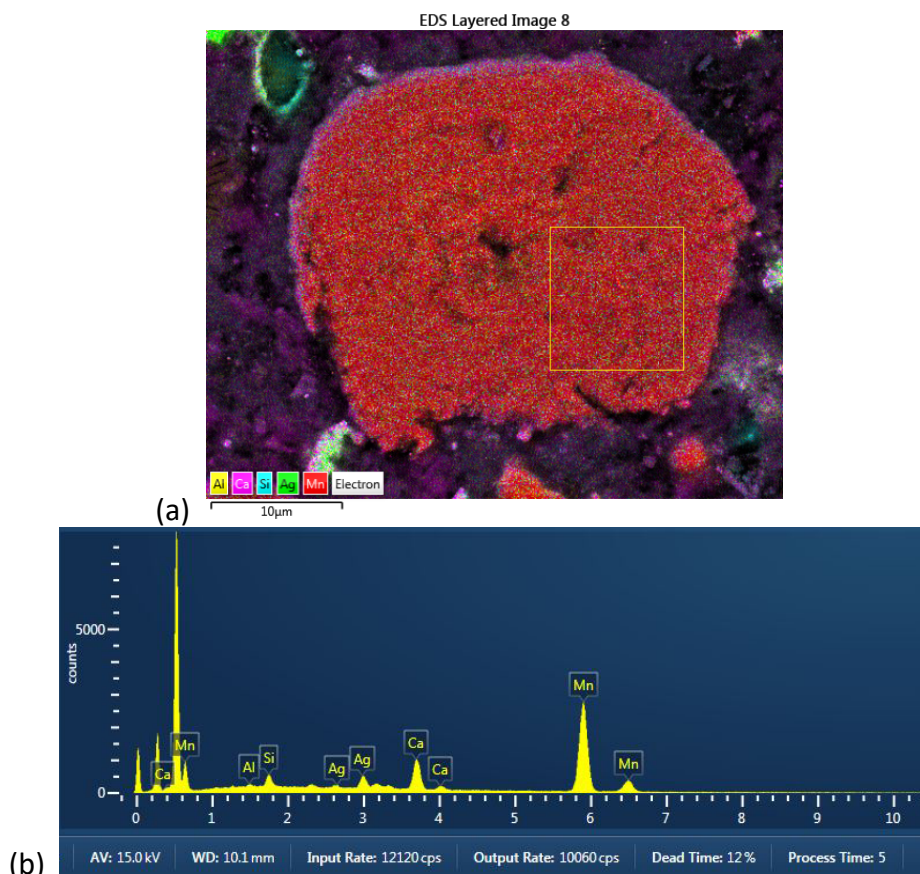


Figure IV-30 : Analyses chimiques par EDX d'un grain de piègeur incorporé dans un mortier TER-I-54 (grossissement $\times 2,7k$) (a) : cartographie de tous les éléments chimiques superposés, (b) : un exemple de spectre typique sur une zone sélectionnée dans le grain (aire entourée en jaune).

Ces résultats signifient que le piègeur, comme le MnO_2 , ont la capacité de retenir des éléments chimiques, et en particulier le calcium et le silicium, jusqu'à cœur.

L'étude qui suit vise ainsi à évaluer la nature et la proportion des cations capables de s'adsorber à la surface du piègeur, ce qui est potentiellement susceptible de limiter son efficacité pour le piégeage. L'étude avec les silicates n'a pas pu être menée dans cette étude.

3.2. Méthode d'analyse des interactions piègeur/eau porale du ciment Portland

Cette partie consiste à suivre l'évolution de la composition chimique d'une solution interstitielle typique des ciments Portland mise en contact avec le MnO_2 ou le piègeur, au cours du temps, afin d'observer des phénomènes éventuels de relargage, ou de sorption d'ions. La sorption de cations tels que les Ca^{2+} à la surface du MnO_2 est connue dans la littérature [**Pretorius et al. 2001**]. Les ions présents en solution sont quantifiés par spectrométrie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* ou ICP AES). En effet, selon son ampleur, il est possible que cette sorption puisse perturber le piégeage de l'hydrogène (ou tritium) dans les matrices cimentaires au $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$. Le MnO_2 est utilisé à titre de comparaison avec le piègeur.

Au cours de la prise et du durcissement, certains produits de l'hydratation restent dissous dans la solution aqueuse interstitielle. Les principales espèces ioniques présentes en solution sont les alcalins (Na^+ , K^+), les ions calcium Ca^{2+} et les ions hydroxyde OH^- qui contrôlent le pH. Le pH d'un ciment Portland est généralement compris entre 13 et 13,5. La composition d'un ciment Portland de type I ou de type V diffère peu, étant donné que les laitiers et cendres volantes ont une composition chimique proche de celle du clinker. Ainsi, dans ce qui suit, on suppose que la composition chimique de la solution interstitielle des deux ciments est proche. Une solution d'hydroxyde calcium, éventuellement additionnée d'ions Na^+ et K^+ , est habituellement utilisée comme solution synthétique simplifiée, représentative de la solution interstitielle des bétons/mortiers au ciment Portland [**Bourbon et al. 2017**].

Protocole expérimental. Ce protocole a été proposé par le CEA, qui a effectué des analyses suivant le même protocole pour les eaux typiques des liants phospho-magnésiens ou sulfo-alumineux.

Au préalable à l'étude de sorption proprement dite, on détermine le temps d'équilibre du système, c'est-à-dire le temps nécessaire à la stabilisation de la concentration des espèces (principalement le calcium) lors du contact avec le MnO_2 ou le piègeur.

Pour cela, on prépare une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ d'une concentration de 7,5mmol/L à partir d'eau ultra pure et d'hydroxyde de calcium (Honeywell Fluka 31219-100G, pureté $\geq 96\%$). Le pH de cette solution est ajusté à 12,5 à l'aide d'une solution de NaOH concentrée. Cette solution est mise en contact avec 400 mg de solide (MnO_2 ou piègeur). On met sous agitation le mélange pendant 15 minutes, 1h, 4h, 8h, 24h et 48h. On suit le pH au cours du temps. A la fin du temps de mise en contact, on sépare le solide du liquide par filtration sur Büchner.

Pour l'analyse ICP-AES, les solutions sont diluées avec une solution d'acide nitrique à 2% en volume pour amener les concentrations mesurées dans la gamme d'étalonnage. L'ensemble des manipulations de cette première étape est résumé dans la Figure IV-31.

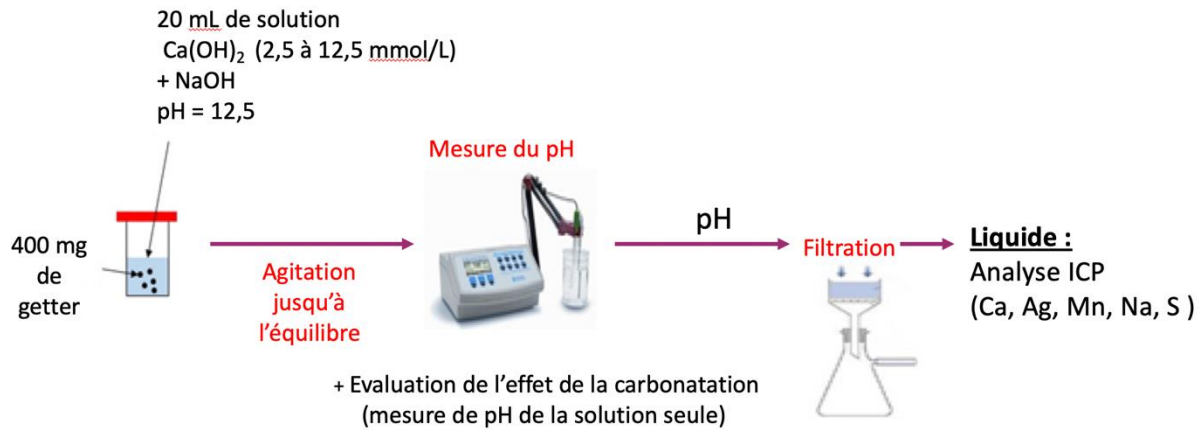


Figure IV-31 : Schéma de l'ensemble des manipulations pour l'étude d'interactions entre l'eau interstitielle du ciment Portland et le piègeur.

L'appareil d'ICP-AES utilisé est un Agilent Technologies 5110 à double visée. Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de solutions standard. Les éléments analysés sont l'argent, le calcium, le manganèse, le sodium et le soufre. La liste des échantillons étudiés est donnée dans le Tableau IV-14.

Tableau IV-14 : liste des échantillons testés en ICP-AES pour l'étude du temps d'équilibrage

concentration théorique de la solution Ca(OH)_2 (mmol)	solide	tps d'agitation (min)
7,5	x	0
7,5	MnO_2	15
7,5	Piégeur	15
7,5	MnO_2	60
7,5	Piégeur	60
7,5	MnO_2	240
7,5	Piégeur	240
7,5	MnO_2	480
7,5	Piégeur	480
7,5	MnO_2	1440
7,5	Piégeur	1440
7,5	MnO_2	2880
7,5	Piégeur	2880

Dans un second temps, une fois le temps d'équilibre déterminé, on prépare des solutions de Ca(OH)_2 de concentrations différentes (2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 et 12,5 mmol/L). Le pH des solutions est à nouveau ajusté à 12,5 avec du NaOH. Les solutions sont mises en contact avec 400 mg de solide (MnO_2 ou piègeur) pendant le temps d'équilibre déterminé au cours de la première étape. On utilise ensuite le même protocole décrit précédemment. La concentration en Ca dans le solide au temps d'équilibrage t est mesurée comme suit :

$$n(\text{Ca}) \text{ dans le solide à } t \text{ h} = \frac{\text{(quantité de Ca initiale (en mole))} - \text{quantité de Ca mesurée après } t \text{ heures (en mole))}{\text{masse de solide initiale (en g)}}$$

Nous avons aussi déterminé le rendement (R) de la sorption de calcium sur le MnO₂ ou le piégeur (exprimé en %) de la manière suivante :

$$R = 100 * \frac{\text{quantité de Ca adsorbé après } t \text{ heures (en mole)}}{\text{quantité de Ca initiale (en mole)}}$$

$$R = 100 * \frac{\text{quantité de Ca initiale} - \text{quantité de Ca après } t \text{ heures}}{\text{quantité de Ca initiale}}$$

La liste des échantillons étudiés est donnée dans le Tableau IV-15.

Tableau IV-15 : liste des échantillons testés en ICP-AES pour l'étude des interactions entre l'eau interstitielle du ciment Portland et le piégeur

concentration théorique de la solution (mmol)	Solide en contact
2,5	MnO ₂
2,5	Piégeur
5	MnO ₂
5	Piégeur
7,5	MnO ₂
7,5	Piégeur
10	MnO ₂
10	Piégeur
12,5	MnO ₂
12,5	Piégeur

3.3. Résultats d'identification des phénomènes de sorption

3.3.1. Etude d'équilibrage

La Figure IV-32a représente la concentration en calcium (en ppm) en fonction du temps d'agitation, c'est-à-dire à partir de la mise en contact entre le solide (MnO₂ ou piégeur) et la solution. La concentration en Ca de la solution avant mise en contact est de 280 ppm. Après 15 min de contact avec le MnO₂ ou le piégeur seulement, on remarque une baisse considérable de la concentration en Ca (58-66 ppm). Elle continue de diminuer progressivement et semble atteindre un équilibre vers 24 heures d'agitation. Pour la suite de l'étude, on utilisera donc un temps de mise en contact entre le solide et la solution de 24 heures. En complément, l'ICP-AES montre que le MnO₂, et le piégeur, relarguent des ions SO₄²⁻ en solution, à une proportion relativement stable dans le temps (Figure IV-32b).

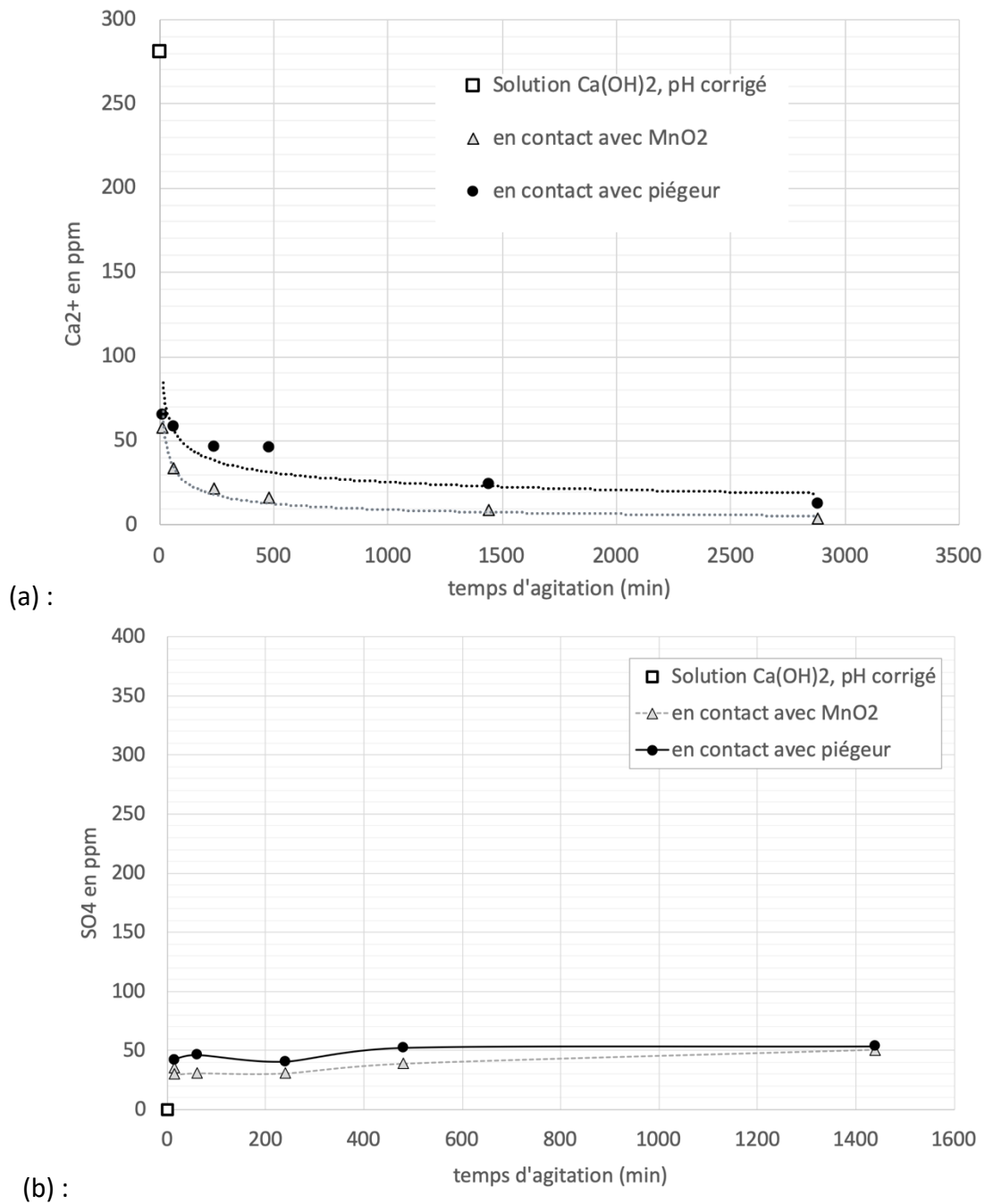


Figure IV-32 : Etude d'équilibrage représentant les valeurs brutes de concentration (a) : du Ca (en ppm) et (b) : du SO_4^{2-} en fonction du temps d'agitation (en minutes)

3.3.2. Adsorption du calcium en fonction de la concentration de la solution interstitielle

Les solutions de Ca(OH)_2 de concentration initiale de 2,5 ; 5 ; 7 ; 10 et 12,5 mmol/L sont mises en contact avec le solide (MnO_2 ou piègeur) pendant 24 heures. La Figure IV-33 représente la quantité de Ca dans le solide à 24 heures en fonction de la concentration théorique de Ca dans le solution interstitielle préparée. On remarque que plus la concentration initiale de la solution de Ca(OH)_2 est importante, plus la sorption est importante sur le solide (MnO_2 ou piègeur).

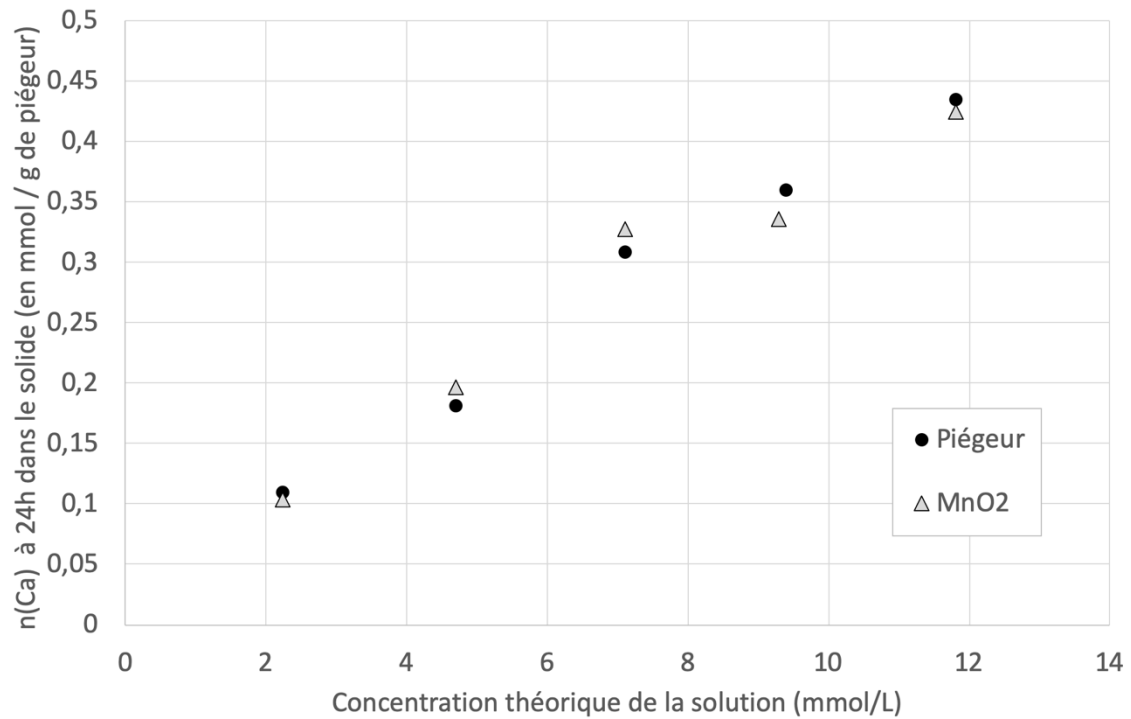


Figure IV-33 : Evolution de la quantité de Ca à 24 heures dans le solide (piégeur ou MnO₂) en fonction de la concentration théorique de la solution interstitielle (mmol/L)

La Figure IV-34 représente le rendement de sorption (exprimé en % de Ca adsorbé) en fonction de la concentration initiale Ca(OH)₂ de la solution interstitielle.

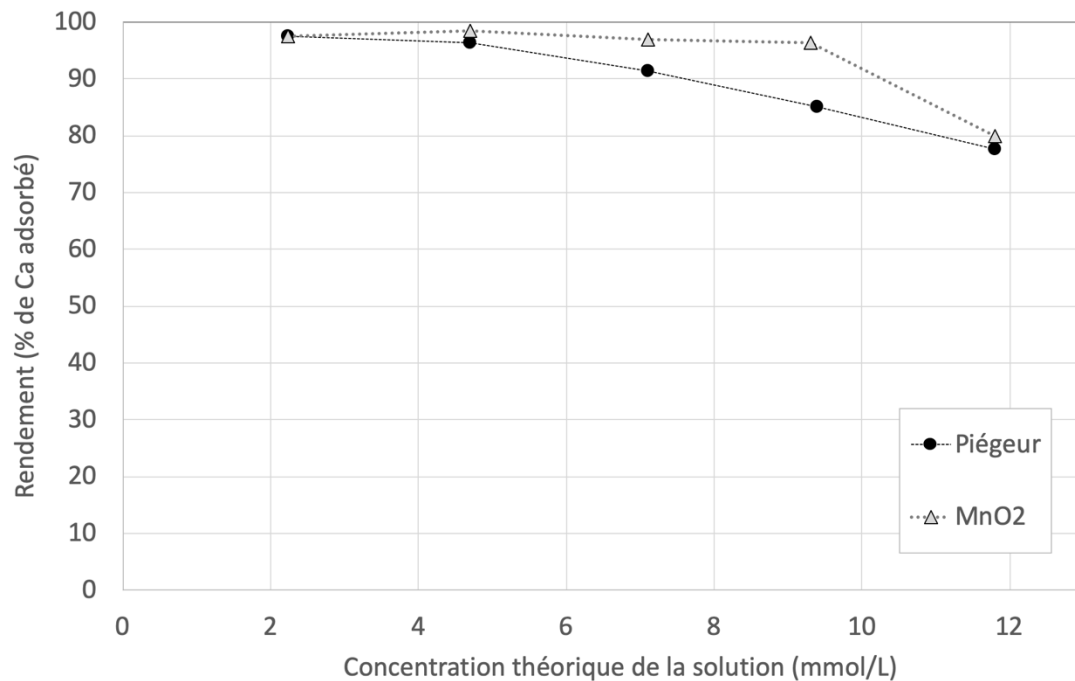


Figure IV-34 : Rendement (% de Ca adsorbé) à 24 heures dans le solide (piégeur i.e. getter ou MnO₂) en fonction de la concentration initiale de la solution interstitielle (en mmol/L)

Les rendements obtenus sont très élevés : en présence du MnO₂, ils sont compris respectivement entre 79,8 et 97,5 %, et en présence du piégeur, entre 77,5 et 97,6%. On

remarque que le rendement décroît avec l'augmentation de la concentration théorique de la solution interstitielle, ce qui peut être dû à la saturation des sites d'adsorption en surface du solide. Ces résultats montrent qu'une très grande partie du Ca présent en solution est adsorbé par le solide (piégeur ou MnO_2).

Les résultats pour les ions Ag^+ et Mn^{2+} , qui proviennent du solide (MnO_2 ou piégeur), ont montré une absence de ces éléments dans la solution : leur solubilité est négligeable.

3.4. Conclusion sur les interactions eau porale du ciment Portland /piégeur

- Il ressort de cette étude qu'il existe un phénomène de sorption du calcium très important sur le MnO_2 ou le piégeur mis au contact d'une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- La présence de Ca (et Si) au cœur des grains de MnO_2 observés au MEB confirme ces phénomènes de sorption.
- Il est ainsi nécessaire d'évaluer si cette sorption du Ca peut nuire aux performances de piégeage. Les tests de piégeage à l'hydrogène sur les mortiers vont permettre d'évaluer leur efficacité, et de vérifier si la sorption du Ca perturbe le piégeage de l'hydrogène.

4. Conclusions du chapitre

Ce chapitre s'est focalisé sur la durabilité des mortiers formulés au chapitre 3, évaluée par l'approche performantielle, ou du point de vue chimique.

L'étude de perméabilité au gaz montre que l'ensemble des mortiers formulés, à l'état saturé en eau ou séché à 60°C , ont une durabilité élevée, avec une perméabilité inférieure à $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2$. Cela correspond à un transfert de gaz via des pores capillaires (voire via des microfissures), jusqu'à plusieurs centaines de nm de diamètre.

L'effet du MnO_2 ou du piégeur sur le ciment Portland hydraté a été conduite en combinant l'ATG/ATD, la DRX et la RMN du solide. Elle montre que pour un ciment, une durée de cure endogène et un E/C donnés, on observe dans tous les cas, avec ou sans la présence de MnO_2 ou du piégeur, les mêmes phases anhydres et hydratées, avec de faibles évolutions en pourcentage de ces phases. Ces résultats permettent d'affirmer qu'il n'y a aucune modification structurale du ciment hydraté et MnO_2 (ou piégeur) à 7 et 127 jours. Le seul effet constaté par ATG/ATD est une augmentation du taux de maturation des ciments en présence du MnO_2 ou du piégeur.

L'étude de l'interaction entre le MnO_2 ou le piégeur et l'eau porale des ciments Portland montre enfin que ces deux poudres adsorbent 80 à 100% des cations Ca^{2+} mis en solution, ce qui pourrait être préjudiciable au piégeage. Le chapitre qui suit va permettre de quantifier les performances de piégeage des mortiers.