Effet d'une pression de 70 bar sur le comportement en lixiviation de pâtes de ciment (E/C = 0,44) durant 1 mois à 80°C

Les lixiviations à 80°C et pression atmosphérique nous ont permis de mieux définir la durée des expériences de lixiviation pour les échantillons de pâte de ciment. Après un mois de lixiviation, les échantillons « sans échange » étaient suffisamment dégradés pour pouvoir réaliser des analyses sur les différentes zones. Ainsi, les échéances des lixiviations à 80°C et 70 bar ont été fixées à un mois, ce qui permet également d'effectuer les essais dans des délais raisonnables puisque les deux types d'échantillons ne peuvent être lixiviés en parallèle. Nous ne disposions en effet que d'une seule cellule de lixiviation en température et pression. Le débit de circulation de la saumure est fixé à trois litres par jour, 90 litres de fluides sont donc utilisés pour chaque essai. Ainsi, le renouvellement de la solution dans la cellule est bien plus rapide que celui utilisé lors des essais de lixiviation à pression atmosphérique ce qui peut conduire à des différences additionnelles à l'effet de la pression. Une différence supplémentaire peut également provenir de l'interaction entre les échantillons dans la cellule HP-HT contrairement au dispositif utilisé à pression atmosphérique.

3.4.1 Observation visuelle des pâtes de ciment lixiviées « avec » et « sans échange »

Les observations visuelles confirment qu'en fonction de l'emplacement dans la cellule, les échantillons lixiviés pouvaient présenter des différences au niveau des épaisseurs dégradées pour les échantillons « sans échange » qui subissent une plus forte dégradation (figure 3.29) : l'échantillon situé en haut du porte-échantillons est moins dégradé à cause de la composition de la saumure, qui est davantage chargée en hydroxyde de calcium vers le haut de la cellule de lixiviation, comparativement à l'échantillon du bas de la cellule. Il semble en effet que l'échantillon du bas de la cellule ne présente que deux zones d'altération (zones 2 et 3) alors que l'échantillon du haut de la cellule présente toujours trois zones comme observé à pression atmosphérique. Ainsi, les analyses ont été effectuées sur les échantillons situés en haut et en bas de la cellule.

De façon opposée, les échantillons « avec échange » en bas et en haut de la cellule ne présentent pas de différences visibles donc seul l'échantillon en haut de la cellule est représenté dans la figure 3.29 : ce dernier contient uniquement deux zones.



Avec échange



Figure 3.29 – Photographies des sections polies des échantillons « sans échange » (à gauche en haut : échantillon situé en haut dans la cellule ; en bas : échantillon situé le plus en bas dans la cellule) et « avec échange » (à droite) lixiviés un mois à 80°C et 70 bar par la solution saline

Les deux types d'échantillons apparaissent plus fortement dégradés par rapport aux essais effectués durant un mois à pression atmosphérique notamment pour les échantillons « avec échange ». Pour ce dernier, il faudra également déterminer si les deux zones observées correspondent aux zones 1 et 2, ou bien 2 et 3 qui seraient significatives d'une détérioration équivalente à l'échantillon « avec échange ».

3.4.2 Echantillon « sans échange » lixivié un mois

L'échantillon « sans échange », situé le plus haut dans le panier lors de la lixiviation, présente trois zones distinctes après un mois de lixiviation à 80°C et 70 bar (figure 3.30). Ceci est cohérent avec ce qui avait été trouvé lors de la lixiviation après 3 mois à pression atmosphérique, mais semblerait indiquer que la pression accélèrerait le mécanisme de

lixiviation : à un mois à pression atmosphérique, deux zones dégradées seulement étaient observées (l'apparition d'une troisième zone altérée ne se produisant qu'à trois mois).



Figure 3.30 – Image de l'échantillon « sans échange » après 1 mois de lixiviation à 80°C et 70 bar

Analyses thermogravimétriques

Sur la figure 3.31, on remarque que la portlandite est toujours présente dans la zone 1 avec une quantité de 20 % équivalente à ce qui était trouvé avant la lixiviation ; cette zone est donc un reliquat de zone saine. Deux pics attribués aux carbonates et situés à des températures supérieures à 750°C sont également visibles. Ceci correspond à des teneurs faibles voisines de 3 % déjà mises auparavant en évidence dans le cœur sain.

La portlandite est encore détectée dans la zone 2, qui correspond à la première zone dégradée. Elle a seulement été partiellement dissoute pour atteindre une quantité moyenne d'environ 14 %. Cette zone 2 contient un peu plus de carbonates (entre 5 et 7 %).

La portlandite a été totalement dissoute dans la zone 3 qui ne contient plus qu'un pic correspondant à la calcite. Ainsi, il doit exister un gradient de concentration en portlandite dans la zone 2 entre 0 % et 20 %.



Figure 3.31 – Courbe DTG de la zone 1 (au centre) de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar



Figure 3.32 – Courbes DTG de la zone 2 et de la zone 3 (zone la plus externe) de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

Analyse par porosimètre au mercure

Les mesures effectuées au porosimètre au mercure indiquent que la porosité au niveau de la zone 2 n'est que de 23 %, ce qui est une valeur plus faible qu'après maturation où la valeur atteint en moyenne 28 %. La réduction de porosité peut s'expliquer par la présence des carbonates de calcium dans cette zone et également la poursuite de l'hydratation des grains de ciment non encore hydratés. Des mesures de porosité totale n'ont pas pu être réalisées dans les zones 1 et 3 faute de matière suffisante.

Analyses au MEB/EDS

La figure 3.33 montre les profils de concentrations en calcium et silicium entre la zone 2 et la zone 3. Les deux pics très élevés de silicium indiquent la présence de grains de carbure de silicium (SiC) inclus dans les bulles d'air non remplies de résine lors du polissage de la section. En effet même si les sections polies sont nettoyées à l'éthanol dans une cuve à ultra sons, il peut subsister du SiC dans les bulles. La diminution de la concentration en calcium dans le bord externe (zone 3) indique que ce dernier est plus dégradé que la zone 2.

Nous avons étendu les investigations dans les différentes zones afin de trouver une explication sur le fait que la zone 2 semble moins poreuse en dépit d'une dissolution partielle de la portlandite.

La figure 3.34 permet de mettre en évidence les principales différences de textures dans chaque zone. La zone 1 (cœur sain) présente une porosité plus élevée que la zone 2, avec les vestiges d'anciens grains de phases anhydres complètement hydratés puis partiellement redissous (grains de Hadley). Dans la zone 2, les analyses EDS montrent que la portlandite est toujours présente et que les rapports C/S des C-S-H atteignent des valeurs de 1,5 plus faibles que dans le cœur sain. Cette zone a donc été soumise au phénomène de lixiviation, de manière partielle, mais comme il reste de la portlandite, il n'est pas facile d'expliquer cette diminution du C/S des C-S-H comparativement au cœur sain (C/S voisin de 2). Cependant il semble qu'il n'y ait plus de zonation avec des fronts nets comme cela a pu être observé lors des essais de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique.



Figure 3.33 – Profil des concentrations en calcium et silicium (en haut) reporté sur l'échantillon, à la limite zone 2 – zone 3 (en bas)

Les observations effectuées dans la zone 2 permettent aussi de voir la présence d'une phase aluminate de type katoïte-hydrogrossulaires autour des grains anhydres, que l'on retrouve également dans la zone 3 (zone la plus externe). De plus, les grains de Hadley observés dans la zone 1 sont en partie remplis par une phase ayant précipité après leur formation dans la zone 2. Les pointés chimiques à la sonde EDS ont permis de déterminer cette phase, qui serait de l'ettringite certainement mélangée à de l'AFm. Ce résultat est surprenant et la RMN de l'aluminium présentée après, confirmera ou infirmera ces analyses. Toutefois à pression atmosphérique, il est connu que l'apport d'ions carbonates (ce qui est le cas dans la zone 2) permet de stabiliser l'ettringite par formation de monocarboaluminate de calcium hydraté à la place du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

La figure 3.35 indique que l'échantillon ne possède pas de couche protectrice de calcite, ce qui est semblable aux lixiviations effectuées à pression atmosphérique. Cette observation implique également que les carbonates de calcium détectés en ATG dans les zones 2 et 3 se trouvent au sein du matériau et non au bord même si les quantités peuvent être notables (environ 20 % pour la zone 3), mais ne forment pas une couche protectrice. Cette observation renforce l'hypothèse émise auparavant d'une diffusion plus rapide des carbonates avec une pression de 70 bar.

On peut donc supposer que la plus faible densité de la zone 2 est due à la précipitation de carbonate de calcium et de phases secondaires comme l'ettringite qui colmatent petit à petit la porosité et ainsi limitent progressivement la dissolution de la portlandite et la décalcification locale des C-S-H.

Ce phénomène est cependant transitoire, il réduit la cinétique des réactions de carbonatation mise en jeu puisque que la zone 3 est plus altérée (la portlandite s'est complètement dissoute et a été largement transformée en calcite). Les expériences effectuées par Rimmelé et al. [RIM,08] avec une pression plus élevée et dans des conditions supercritiques vis-à-vis de CO₂, ont de fortes ressemblances avec les nôtres, tout en conduisant à des attaques plus avancées : carbonatation complète de l'échantillon avec des zones plus ou moins poreuses en fonction de la progression de la carbonatation mais aussi présence de zones concentriques d'altération plus ou moins homogènes.



Figure 3.34 – Images BSE de la zone 1 (centre de l'échantillon), de la zone 2 et de la zone 3 (zone la plus externe de l'échantillon) (Grandissement identique de 1500 x pour chaque micrographie)



Figure 3.35 – Image BSE de la zone 3, à l'interface résine/échantillon

> RMN du ²⁹Si et du ²⁷Al dans la zone 2

La figure 3.36 montre le spectre RMN du silicium pour la zone 2 d'un échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar. Le taux d'hydratation estimé est de 0,89 (Tableau 3.11) et la longueur moyenne des chaînes de tétraèdres est de 3,11 : ces valeurs sont très proches de celles trouvées pour l'échantillon uniquement maturé avant de lancer l'expérience de lixiviation.



Figure 3.36 - Spectre de ²⁹Si de la <u>zone 2</u> pour une pâte de ciment « sans échange » lixiviée 1 mois à 80°C et 70 bar (en bleu foncé) et modèle associé permettant de calculer la répartition du silicium dans les phases (bleu clair)

	%	ppm
Q0	10,7	-71,20
Q1	42,4	-78,93
Q2	30,3	-84,97
Q2L	16,6	-81,75

Tableau 3.11 – Répartitions des tétraèdres de silicium dans le bord 2 de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

La figure 3.37 montre le spectre RMN de l'aluminium (bleu foncé) et le modèle (bleu clair) ayant permis de calculer les quantités des différentes phases présentes dans cette zone de l'échantillon (Tableau 3.12). Ces quantités confirment bien, d'une part, la part encore importante de la phase hydrogrossulaire dans cette zone, et d'autre part la présence d'un pic à 13,7 ppm correspondant au pic de résonance de l'éttringite ainsi qu'une forte quantité de phase AFm (quantité plus importante qu'après maturation (cf. tableaux 3.8)).



Figure 3.37 - Spectre de ²⁷Al et modèle des pâtes de ciment sans échange lixiviées 1 mois à 80°C et 70 bar

ppm	phases	%
80,69	$Al(IV) : C_2S - C_3S$	0,0
66,82	Al(IV) : C-S-H	15,1
35,51	Al(V) : C-S-H	1,5
10,5	AFm	28,1
5	Hydrogrossulaire	45,6
12,5	Katoïte	4,9
13,7	Ettringite	6,2

Tableau 3.12 – Répartitions de l'aluminium dans le bord 2 de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

Ainsi, les observations de la microstructure par MEB sont confirmées : il existe bien dans la zone 2 une précipitation de phases secondaires additionnelles à la calcite, sous forme d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium hydraté.

3.4.3 Echantillons « avec échange » lixiviés un mois à 80°C et 70 bar

Pour ce type d'échantillons, deux zones sont observées. L'épaisseur de la zone la plus externe mesurée à l'œil nu est de 2,5 mm (Figure 3.38). Toutefois il conviendra de recourir à des analyses physico-chimiques pour savoir si les deux zones correspondent aux zones 1 (cœur sain) et 2 (zone dégradée) ou bien aux zones 2 (zone dégradée interne) et 3 (zone encore plus dégradée externe). Puisque ce dernier cas représentatif d'une altération plus marquée est observé pour les échantillons « sans échange » placés au bas de la cellule HP-HT. Quelle que soit l'hypothèse valide, comme l'épaisseur de la première zone est environ 10 fois plus épaisse que celle observée pour le même échantillon lixivié à pression atmosphérique, on retrouve aussi, pour les échantillons « sans échange », une accélération de la cinétique de dégradation avec une augmentation de la pression.



Figure 3.38 – Photographie d'une pâte de ciment avec échange lixiviée 1 mois à 80°C et 70 bar (échantillon situé en haut du porte-échantillons)

3.4.3.1 Analyses thermiques

La zone centrale contient environ 17 % de portlandite, ce qui est plus faible que le témoin contenant 20 % (échantillon avant lixiviation). Si cette teneur en portlandite n'est pas un artéfact, il n'y aurait donc plus de zone non altérée dans cet échantillon qui présenterait donc uniquement deux zones dégradées équivalentes aux zones 2 et 3 des échantillons « sans échange ». Ceci indiquerait une dissolution partielle de la portlandite, mais dans des proportions plus faibles que pour la zone 2 de l'échantillon « sans échange » contenant en moyenne 14 % de portlandite.

La zone 3 ne contient pas de portlandite comme observé pour l'échantillon « sans échange ». La calcite représente environ 25 % du matériau d'après la courbe DTG : ceci est également cohérent avec la zone 3 des échantillons « sans échange ».



Figure 3.39 – Courbes DTG du centre et du bord de l'échantillon « avec échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

3.4.3.2 Observations au MEB et analyses EDS

Les observations au MEB couplées aux analyses EDS confirment les observations macroscopiques et la présence de deux zones (figure 3.40). Les rapports C/S des C-S-H sont en moyenne de 2 dans la zone centrale de l'échantillon et compris entre 1,5 et 1,8 dans la zone périphérique, signe d'un début de décalcification de C-S-H.

Les observations ainsi que des analyses ponctuelles à la sonde EDS ont permis de retrouver une couche de calcite tout autour des échantillons « avec échange ». Son épaisseur oscille entre 30 μ m et 50 μ m. Cette épaisseur est plus faible que celle retrouvée après lixiviation d'un mois à 80°C et à pression atmosphérique sur ce type d'échantillons, où la couche de calcite avait une épaisseur moyenne de 60 μ m, avec des épaisseurs plus élevées à certains endroits des échantillons (où la couche atteignait 100 μ m). Néanmoins il convient de rappeler que les conditions de lixiviation sont différentes au niveau du débit et donc de la vitesse de renouvellement de la solution lixiviante.



Figure 3.40 – Image BSE de l'interface zone 2/ zone3. La croûte de calcite est visible sur le pourtour de l'échantillon (zone 3)

Toutefois la présence de cette couche de calcite n'induit pas un ralentissement de la cinétique de dégradation avec une pression de 70 bar contrairement à une pression de 1 bar. Cette observation renforce l'hypothèse déjà énoncée à plusieurs reprises, d'une accélération de la cinétique de lixiviation par la pression.

3.4.3.3 Diagrammes de diffraction des deux zones

Les diagrammes de diffraction (figure 3.41) indiquent la persistance des principales phases hydratées contenues dans la pâte de ciment avant lixiviation au centre de l'échantillon. Ceci n'est pas contradictoire avec l'hypothèse considérant que le centre de l'échantillon correspond à une zone 2 (altérée). En effet, les phases autres que la porlandite se dissolvent après cette dernière et il reste encore 17 % de portlandite dans cette zone.

Le bord de l'échantillon ne contient plus de portlandite comme également indiqué par DTG. Par contre, le pic dominant dans cette zone est celui d'un polymorphe de la calcite. La quantité de calcite trouvée dans cette zone est trop importante pour simplement correspondre à la fine couche de calcite trouvée sur le pourtour des monolithes de pâte de ciment. Ainsi, comme dans le cas des échantillons « sans échanges », une partie importante de calcite va précipiter au sein de la matrice dans cette zone.

La brucite (MgOH₂) est également présente dans cette zone dégradée en quantité moindre.



Figure 3.41 – Diagrammes de diffraction du cœur (représenté en mauve en bas) et du bord (en noir en haut) de l'échantillon « avec échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

3.4.4 Synthèse des résultats de lixiviation avec une pression de 70 bar

Une pression de 70 bar a un impact notable sur la lixiviation des pâtes de ciments en accélérant notablement cette dernière quelque soit le type de maturation. L'accélération est plus forte pour l'échantillon « avec échange » puisque ce dernier est autant altéré que l'échantillon « sans échange » contrairement à la lixiviation à pression atmosphérique. Ainsi, la fine couche de calcite formée lors de la maturation des échantillons « avec échange » qui

persiste durant le test de lixiviation à 70 bar, ne constitue plus une barrière de diffusion efficace avec une pression de 70 bar contrairement à ce qui a été observé à pression atmosphérique.

Le mécanisme de lixiviation sous pression semble plus complexe comme cela a été montré par Rimmelé et al. [RIM,08] puisque la carbonatation des hydrates initiaux et les précipitations secondaires ainsi que leur carbonatation ultérieure, conduisent à avoir des fronts de carbonatation – dissolution conduisant à des zones assez hétérogènes, de porosité variable.

Ainsi, on observe une multitude d'équilibres locaux plus ou moins métastables à la place d'équilibre locaux moins nombreux et mieux définis (zonation) à pression atmosphérique. Dans de telles conditions, il n'est plus possible de déterminer l'épaisseur dégradée par un contraste chimique défini par un front net de dissolution de la portlandite, ni d'ailleurs d'utiliser un simple contraste visuel, ou le test à la phénolphtaléine

Les tests de lixiviation à 80°C et 200 bar vont nous permettre de voir si ce phénomène se reproduit et s'amplifie.

3.5 Effet d'une pression de 200 bar sur le comportement en lixiviation de pâtes de ciment (E/C = 0,44) à 80°C pendant 21 jours

Ces expériences ont eu pour but de voir si les effets de la pression observés à 70 bar étaient amplifiés à 200 bar. Cependant il existe une différence majeure entre ces deux expériences de lixiviation puisque la maturation a été réalisée dans les mêmes conditions que la lixiviation à savoir 80°C et 200 bar contrairement aux cas précédents pour lesquels les conditions de maturation étaient 80°C et 70 bar. Ce choix a été fait pour ne pas avoir de phénomènes additionnels de transformation de phases qui auraient pu être induits par le changement de pression entre maturation et lixiviation. Ainsi, dans un premier temps, nous comparerons les échantillons après maturation avec ceux déjà étudiés qui avaient été maturés à 80°C et 70 bar. Cette étape permettra de déterminer si une pression plus élevée lors de la maturation induit des différences minéralogiques. Comme précédemment, les maturations ont été réalisées elles aussi « avec » ou « sans » échange.

3.5.1 Caractérisation des échantillons après maturation d'un mois à 80°C et 200 bar

Maturation « sans échange »

La figure 3.42 montre les diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon maturé « sans échange » à 80°C–200 bar par rapport à la même pâte de ciment maturée à 80°C–70 bar.

L'analyse comparée de ces diagrammes de DRX, indique que ces derniers sont similaires. Toutefois les pics caractéristiques de la katoïte sont plus facilement observés ce qui signifie que cette phase est mieux cristallisée. De façon opposée, les pics de portlandite sont plus larges sur les échantillons maturés à 200 bar. Cette différence indiquerait une moins bonne cristallinité de la portlandite qu'il conviendrait peut être de corréler avec une quantité plus faible trouvée par ATG : 17 % au lieu de 20 %.

Ainsi, une pression de 200 bar au lieu de 70 bar n'induit pas de différences de minéralogies majeures pour une maturation sans échange. L'avancement de l'hydratation est également très élevé lors de cette maturation comme cela était le cas avec une pression de 70 bar à 80°C.



Figure 3.42 – Comparatif entre les diagrammes de diffraction pour un échantillon maturé « sans échange » à 80°C–70 bar (en noir) et le même type de pâte de ciment maturé à 80°C–200 bar (en vert)

Maturation avec échange

En comparant les échantillons maturés à 80° C–200 bar par rapport à ceux maturés à 70 bar (figure 3.43), on constate que l'épaisseur dégradée moyenne est environ deux fois plus grande pour les échantillons maturés à 80° C et 200 bar (environ 200 µm). Ceci pourrait être lié à l'effet de la pression sur la vitesse de la lixiviation qui a été mis en évidence à 70 bar. Cette épaisseur dégradée de 200 µm correspond à une épaisseur moyenne puisqu'elle peut atteindre 300 µm à certains endroits.



Figure 3.43 – Images BSE d'un échantillon maturé « avec échange » à 80°C–70 bar (à gauche) et d'un échantillon du même type maturé à 80°C–200 bar (à droite)

La quantité de portlandite dans le cœur sain est identique à celle trouvée dans la même zone pour l'échantillon ayant subi une maturation sans échange à savoir 17 %. Elle reste néanmoins inférieure à ce qui était trouvé lors de la maturation à 70 bar (Tableau 3.13). De façon opposée ces quantités sont similaires dans la zone dégradée.

Type de maturation	Epaisseur dégradée (µm)	Zone	saine	Zone dégradée		
		Portlandite	Calcite	Portlandite	Calcite	
80°C-70 bar	100	20 %	3 %	11 %	13 %	
80°C-200 bar	200-300	17 %	3 %	10 %	10 %	



La calcite représente en moyenne 10 % de la zone dégradée après maturation à 200 bar alors que cette quantité était de 13 % pour la maturation à 70 bar. Cette valeur moyenne plus faible peut être due à la fois à une couche de calcite en surface plus fine à 200 bar (environ 40 μ m) et une répartition de la calcite sur une plus grande profondeur suite à une cinétique de lixiviation plus rapide à 200 bar. De plus le volume dégradé à 200 bar étant plus élevé (environ 2 fois), la quantité de calcite précipitée dans cet échantillon est donc plus grande qu'à 70 bar malgré une quantité moyenne un peu plus faible.

3.5.2 Caractérisation des échantillons après lixiviation de 21 jours à 80°C et 200 bar

Ce temps d'essais inférieur à un mois est lié à un problème de pompe survenu 21 jours après le début des tests de lixiviation pour les échantillons « sans échange ». L'arrêt de l'essai a donc été décidé et après résolution du problème, les échantillons « avec échange » ont été lixiviés à la même échéance dans un souci de comparaison.

La figure 3.44 montre les deux types d'échantillons après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar. Les photographies pour les échantillons « sans échange » montrent l'échantillon du haut (situé en haut et à gauche) et celui du bas de la cellule (situé en bas à gauche de la figure 3.44). Comme précédemment à 70 bar, l'échantillon du haut semble moins altéré que celui du bas de la cellule. Néanmoins, contrairement à la lixiviation sous 70 bar, les deux échantillons présentent uniquement deux zones visibles à l'œil nu. Si l'on se réfère à ces zones visuelles en considérant que les deux zones correspondent à des zones 2 et 3, il apparaît que l'épaisseur de la zone 3 est de 2,5 mm après 21 jours à 200 bar, alors qu'elle était de 2 mm après un mois de lixiviation à 70 bar.

En suivant la même logique en prenant en compte les résultats obtenus à 70 bar, l'échantillon « avec échange » présente deux zones qui correspondent elles aussi aux zones 2 et 3. L'épaisseur de la zone 3 est de 2,4 mm après 21 jours à 200 bar, ce qui est comparable à celle de l'échantillon « sans échange » tout en étant supérieur à ce qui était observé après un mois à 70 bar. Toutefois cette épaisseur n'est pas uniforme, il se peut que l'échantillon ait un peu bougé sur son support et qu'il ait touché le bord de ce dernier. De plus la base des cubes, reposant sur le grillage en inox, présente également des épaisseurs lixiviées hétérogènes.



Figure 3.44 – Observation à l'œil nu des échantillons « sans échange » (à gauche avec l'échantillon du haut, en haut et celui du bas, en bas) et « avec échange » (à droite) après lixiviation de 21 jours à 80°C et 200 bar (Dimension des cubes : 20 mm)

3.5.3 Analyses thermogravimétriques pour les deux types d'échantillons

Les analyses thermogravimétriques indiquent la présence des mêmes phases pour les deux types de maturation (ainsi que les mêmes quantités), cette similitude concerne les deux zones.

La portlandite est absente dans la zone 3 et elle est présente dans la zone 2 de l'échantillon mais en quantité moindre que le témoin observé avant maturation (15 % en masse au lieu de 17 %). Ceci est cohérent avec un début de dégradation qui est représentatif de la zone 2.

Les carbonates de calcium sont majoritaires dans la zone 3 comme observé à 70 bar.



Figure 3.45 – Courbes TG et DTG des échantillons « sans échange » et « avec échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar (courbes identiques pour les deux types de maturation). Courbe violette : zone 2 = centre des échantillons – Courbe noire : zone 3 = bord altéré des échantillons

3.5.4 Observations au MEB/EDS

Echantillons « sans échange »

Les analyses EDS de régions riches en C-S-H pour les zones 2 et 3 sont résumées dans le tableau 3.14. On constate que les C-S-H ne sont pas décalcifiés dans la zone où il reste encore de la portlandite comme ceci avait été observé à 70 bar. Par contre les C-S-H commencent à être décalcifiés dans la zone 3 où la portlandite est complètement dissoute. Il convient également de noter que la mesure du C/S des C-S-H dans la zone 3 est délicate car ils sont intimement mélangés avec de la calcite formée à la place de la portlandite. Ainsi, les concentrations en calcium mesurées par sonde EDS intègre une partie du calcium présent dans la calcite.

La formation de calcite à la place de la portlandite entraîne également un contraste chimique faible entre les zones 2 et 3. En effet, on n'observe plus un profil des concentrations en calcium qui augmentent brusquement dans la zone inattaquée, donc un front net de dissolution de la portlandite. Ici, les concentrations en calcium continuent également d'augmenter dans le cœur des échantillons, ce qui laisse à penser qu'il peut y avoir un gradient de teneur en portlandite dans cette zone.

Zone 3									Zone	e 2		
Eléments	% atomiques							Eléments	%	atomiqu	ies	
0	50,48	62,08	52,79	61,62	61,77	61,45	63,06	59,31	0	57,7	46,07	56,58
F	0,02	0		0	0	0,58	0	0	F	0		0
Na	0,13	0,31	0,46	0,34	0,59	0,55	0,74	0,25	Na	0,44	0,3	0,56
Mg	1,96	1,18	0,56	0,88	0,5	0,29	0,53	1,12	Mg	1,05	0,22	0,9
Al	3,55	0,73	0,5	0,58	0,5	0,57	0,72	0,72	Al	0,65	0,52	0,72
Si	9,74	12,31	13,27	11,64	11,2	12,58	10,38	11,27	Si	12,22	9,99	12,96
Р					0,65	0,43			Р			
S	1,53	0,64	0,83	0,63	0,8	0,66	0,85	0,82	S	0,93	1,05	1,02
Cl	1,16	1,51	2,08	1,75	1,64	1,64	1,25	1,82	Cl	2,24	2,17	2,24
K									K			
Ca	28,87	20,84	28,11	21,92	21,71	20,65	22,04	24,14	Ca	24,14	38,94	24,5
Ti	0,26	0,08	0,42	0,2	0,2	0,16	0,06	0,09	Ti	0,16		0,14
Cr		0,03	0,07	0,05				0,05	Cr	0,04		0,05
Mn									Mn			
Fe	2,29	0,28	0,91	0,38	0,44	0,43	0,35	0,41	Fe	0,45	0,68	0,34
C/S	3,0	1,7	2,1	1,9	1,9	1,6	2,1	2,1	C/S	2,0	3,9	1,9

Tableau 3.14 – Analyses chimiques des zones riches en C-S-H dans les zones 2 et 3 des échantillons « sans échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar

De plus, ces profils montrent que dans la zone 3, le magnésium est localement présent en plus grande concentration, associé au calcium. La composition chimique correspondante (cf. figure 3.47) indique qu'il s'agit de dolomite pour les pics n° 1 et n° 2 et de brucite pour le pic $n^{\circ} 3$.

Echantillon « avec échange »

Le tableau 3.15 donne la composition chimique mesurée par sonde EDS de zones riches en C-S-H dans les zones 2 (centre) et 3 (bord). Les analyses sont cohérentes avec celles précédemment présentées pour l'échantillon « sans échange » : le C/S de la zone 2 est supérieur à celui de la zone 3, ce qui indique que les C-S-H commencent à se décalcifier contrairement à la zone 2. Toutefois il est à noter que pour cet échantillon, le rapport C/S moyen de la zone 2 est significativement supérieur à 2. Ce rapport élevé peut être lié à la contribution de Ca(OH)₂ qui semble être bien plus intimement mélangé aux C-S-H qu'aux pressions inférieurs de maturation (Figure 3.46).

	Pic 1
	Pic 2
	Pic 3
A	
	500 µm

Élément	% atomique										
	Pic n°1	Pic n°2	Pic n°3								
0	51,48	59,94	58,15								
Mg	9,50	13,55	25,48								
Al	2,08	5,11	1,29								
Si	6,46	4,48	3,07								
S	0,96	0,75	0,62								
Cl	0,92	0,65	1,19								
Ca	25,83	14,12	9,47								
Ti	0,19	0,06	0,15								
Fe	2,57	1,33	0,57								
Total	100	100	100								

Figure 3.46 – Profils des concentrations du magnésium et analyses des pics riches en magnésium

Zone dégradée							Zone saine					
Eléments		% atomique					Eléments		% ato	mique		
0	63,75	65,2	58,43	65,51	59,57	63,08	64,06	0	43,99	45,42	48,6	46,82
F			0,24				0,19	F			0,67	
Na	0,35	0,72	0,65	0	0,02	0,07	0,01	Na	2,71	1,18	0,35	0,61
Mg	1	0,4	0,46	0,61	0,46	2,24	1,47	Mg	0,42	1,22	1,02	0,45
Al	0,82	0,73	0,72	1,18	0,48	1,35	0,9	Al	0,79	3,48	2,91	0,68
Si	11,66	12,05	12,7	10,69	12,62	11,33	11,72	Si	12,66	11,1	10,8	11,62
Р						0,28		Р			0,46	
S	0,83	0,64	0,8	0,79	0,8	0,84	0,87	S	1,11	1,33	1,46	0,86
Cl	1,42	1,1	1,39	1,45	1,77	1,75	1,4	Cl	4,9	5,68	2,78	2,32
К								K				
Ca	19,96	18,98	24,32	19,17	24,03	18,67	19,15	Ca	32,76	28,46	28,72	36,09
Ti				0,17		0,09		Ti	0,11	0,25	0,51	
Fe	0,22	0,18	0,29	0,43	0,26	0,29	0,23	Fe	0,55	1,79	1,62	0,55
C/S	1,7	1,6	1,9	1,8	1,9	1,6	1,6	C/S	2,6	2,6	2,7	3,1

Tableau 3.15 – Analyses chimiques sur des C-S-H dans la zone saine et dégradée des échantillons « sans échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar

La composition des C-S-H varie également en fonction de la localisation de ces derniers. Ainsi, les rapports les plus élevés dans la zone dégradée correspondent aux C-S-H internes (« inner C-S-H ») situés autour des reliques de grains anhydres ou au centre de grains complètement hydratés. Les rapports C/S les plus faibles sont trouvés pour les C-S-H externes (« outer C-S-H ») qui se développent dans l'espace inter-grains (figure 3.47) et sont attaqués les premiers lors de la lixiviation. On constate aussi que la microstructure dans la zone 3 peut être très dense certainement par la précipitation de calcite qui se fait préférentiellement dans l'échantillon et non à sa surface.



Figure 3.47 – Image BSE des C-S-H externes (« outer » C-S-H) et des C-S-H internes (« inner » C-S-H)

En effet la figure 3.48 montre que l'épaisseur de la couche de calcite à la surface des échantillons « avec échange » est moins épaisse comparée aux échantillons lixiviés à 80°C-Patm et 80°C-70 bar. L'épaisseur moyenne après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar n'est que d'environ 15 à 20 micromètres, alors que cette couche était 2 à 3 fois plus épaisse à 70 bar et pression atmosphérique respectivement.



Figure 3.48 – Images BSE de la couche de calcite retrouvée à la surface des échantillons « avec échange » après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar

Il convient peut-être aussi de considérer que la solubilité de la calcite augmente avec l'augmentation de la pression. Ceci pourrait expliquer la diminution de l'épaisseur de la couche de calcite avec la pression. Cette dernière n'a toutefois plus aucun effet protecteur visà-vis de la lixiviation pour les expériences en pression de façon opposée à ce qui est observé à pression atmosphérique. L'augmentation de la profondeur de carbonatation peut provenir d'une plus grande vitesse de diffusion des carbonates en conditions proches des conditions supercritique de CO_2 .

3.5.5 RMN du ²⁹Si et du ²⁷Al

Les spectres RMN ²⁷Al et ²⁹Si présentés (Figure 3.49) concernent les zones 2 et 3 des échantillons « sans échange ».



Figure 3.49 –Spectres de ²⁹Si (bas) et ²⁷Al (haut) des pâtes de ciment sans échange lixiviées 21 jours à 80°C et 200 bar. Zone 2 en bleu foncé – Zone 3 en bleu clair

L'allure et les proportions relatives des pics sont identiques : les hydrates déjà définis à 70 bar sont encore présents à 200 bar. On note toutefois une quantité plus notable d'espèces Q^3 (situés entre -95 et -105 ppm) pour ces échantillons maturés et lixiviés à 200 bar. Comme indiqué précédemment, ces derniers peuvent indiquer la présence d'une structure de type tobermorite pour les C-S-H qui serait favorisée par cette pression plus élevée.

Comme suggéré auparavant, la portlandite est l'hydrate qui est le plus significativement altéré, les autres hydrates commencent seulement à être altérés, mais lentement. Ceci est peut être une conséquence de la densification de la microstructure par la précipitation de calcite au sein de cette dernière. Toutefois contrairement au cas de l'échantillon « sans échange » lixivié à 70 bar, il n'a pas été observé de précipitation de phases secondaires autre que la calcite, comme l'ettringite. Ceci pourrait être corrélé par une moindre stabilité de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté à 200 bar : en effet par rapport aux échantillons produits à 70 bar, on note également une déstabilisation du monosulfoaluminate de calcium au profit des hydrogrenats et notamment de la katoïte.

	Zone 2		Zone 3			
ppm	phases	%		ppm	phases	%
10,9	AFm	9,1		10,9	AFm	7,2
5,19	Hydrogrossulaire	15,5		5,5	Hydrogrossulaire	15,3
12,33	Katoïte	37,8		12,04	Katoïte	38,2
69,19	Al(IV) : C-S-H	19,2		66,62	Al(IV) : C-S-H	20,8
35,11	Al(V) : C-S-H	10,9		35,11	Al(V) : C-S-H	12,1
81,2	Al(IV) : C2S-C3S	7,5		80,8	Al(IV): C2S-C3S	5,3

Tableau 3.16 – Répartition de l'aluminium dans les zones 2 et 3 des pâtes de ciment « sans échange » lixiviées 21 jours à 80°C et 200 bar

3.5.6 Conclusions sur les lixiviations à 80°C et 200 bar

Après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar, les échantillons « sans échange » et « avec échange » conduisent aux mêmes résultats, comme cela avait été anticipé avec une pression de 70 bar. Ainsi, les différences induites par la maturation et surtout la présence d'une couche