

Etat de l'art sur la microstructure des pâtes de ciment et leur dégradation par lixiviation

1.1 Introduction

Cette première partie présente d'une part, l'état de l'art portant sur la description de la microstructure d'une pâte de ciment (phases minérales présentes, porosité etc.) qui conditionne son évolution ultérieure. L'effet de la température et de la pression est discuté. D'autre part, une analyse des études portant sur la dégradation des pâtes de ciment par lixiviation, généralement à température et pression ordinaires, permettra de décrire les mécanismes physico-chimiques impliqués. A partir de ces données, nous tenterons de prédire l'effet de la température et de la pression qui prend toute son importance lorsque l'on sait que la pâte de ciment est souvent le matériau effectivement utilisé pour chemiser les puits pétroliers.

1.2 Microstructure de la pâte de ciment

La microstructure de la pâte de ciment est la conséquence de la structuration du mélange entre l'eau et le ciment suite à l'hydratation de ce dernier. Cette microstructure dépendra donc principalement de la proportion relative des constituants à travers le rapport E/C (eau/ciment), du degré d'avancement de l'hydratation et de la nature du ciment.

1.2.1 Le ciment Portland

Le ciment Portland est réalisé par cobroyage de clinker et de sulfate de calcium auxquels sont parfois ajoutés des constituants secondaires. Pour désigner les phases cimentaires contenues dans le clinker, on utilise en général une notation abrégée : C pour CaO (chaux), S

pour SiO_2 (silice), A pour Al_2O_3 (alumine) et F pour Fe_2O_3 (hématite). Les phases couramment rencontrées, ainsi que les proportions moyennes respectives dans le clinker sont :

- L'alite C_3S - $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)$ - silicate tricalcique - 60 à 70 %
- La belite C_2S - $(\text{CaO})_2(\text{SiO}_2)$ - silicate dicalcique - 20 à 25 %
- L'aluminate C_3A - $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ - aluminate tricalcique - 6 à 10 %
- La brownmillerite C_4AF - $(\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, on voit parfois la demi formule $(\text{CaO})_2\text{FeAlO}_3$ - aluminoferrite tétracalcique - 4 à 10 %

L'ajout de gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) au clinker permet d'éviter une prise rapide du ciment à cause de la grande réactivité des aluminates et aluminoferrites de calcium. La formation très rapide d'une couche d'ettringite ($\text{C}_3\text{A}, 3\text{CaSO}_4, 32\text{H}_2\text{O}$) à la surface des grains de C_3A et de C_4AF permet de ralentir momentanément l'hydratation de ces deux anhydres et garantit la maniabilité du coulis de ciment.

Le principal critère de classification des ciments Portland est la résistance mécanique à la compression qui dépend de la proportion des différentes phases du clinker, des ajouts et de la surface spécifique du ciment. La quantité des principales phases du clinker peut être estimée à l'aide de l'équation de Bogue, basée sur l'analyse chimique du clinker. Cette méthode, tend à être remplacée par la méthode de Rietveld qui permet d'estimer de façon quantitative les proportions massiques des différentes phases à partir d'un diagramme de diffraction des rayons X.

1.2.2 Les ciments utilisés pour cimenter les puits pétroliers

Concernant les ciments pétroliers, les compositions optimales vis-à-vis de la quantité des différentes phases ont été établies par des groupes d'utilisateurs afin d'adapter les caractéristiques aux exigences requises. Les plus connus de ces groupes sont l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et l'American Petroleum Institute (API).

Les classes de ciments pétroliers existants sont classifiées par l'API. Il existe 8 classes désignées par les lettres A à H [HEW,04 ; MAS,93]. Cette classification est basée sur la profondeur, la température et la pression d'utilisation des ciments. Au sein des classes, une

seconde lettre informe sur la résistance du ciment aux sulfates : O (ordinaire), MSR (résistance modérée aux sulfates), HSR (résistance élevée aux sulfates).

Les classes G et H sont les plus couramment utilisées dans l'industrie pétrolière. Elles sont utilisées dans la cimentation de puits entre la surface et 2300m de profondeur, ou à des profondeurs et températures plus élevées lorsqu'elles sont associées à des retardateurs. Seule la surface spécifique différencie réellement les classes G et H, leur composition chimique est quasiment équivalente : le ciment de classe H a des grains plus gros que le ciment de classe G. Nous nous intéressons dans cette étude au ciment de classe G, défini par la spécification A.P.I [API,95] et qui est utilisé depuis la surface jusqu'à environ 2440 m de profondeur lorsque les conditions nécessitent une résistance initiale élevée aux sulfates.

Les tableaux 1.1 et 1.2 illustrent un exemple de compositions chimique et minéralogique d'un ciment Portland de classe G [ZHO,96]. Le tableau 1.2 représente le pourcentage massique des phases majoritaires du clinker. D'une façon générale les ciments pétroliers sont fabriqués avec des clinkers riches en aluminoferrite de calcium et en silicate dicalcique [HAL,98]. Cette différence leur confère une résistance initiale modérée ou élevée aux sulfates, qui sont fréquemment présents dans les eaux de formations géologiques.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	autre
22,5	3,44	65,04	4,70	1,28	2,55	0,20	0,52	0,44	0,56

Tableau 1.1 – Composition chimique (en % massique) d'un ciment Portland de Classe G

C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
56,5	18,06	14,29	1,17

Tableau 1.2 – Composition minéralogique (en % massique) d'un ciment Portland de Classe G

Les coulis utilisés pour cimenter les puits pétroliers

Les ciments pétroliers sont produits pour couvrir une grande gamme de températures et de pressions tout en ayant une bonne rhéologie ainsi que des résistances mécanique et chimique adaptées. Ainsi, ce ne sont généralement pas des pâtes pures qui sont utilisées mais des coulis contenant des constituants additionnels comme la fumée de silice, les accélérateurs, les retardateurs, les agents alourdissants, les dispersants, les agents de contrôle de perte de fluide etc. Ainsi, de nouvelles formulations de coulis de ciments plus performants ont été développées notamment en utilisant de la fumée de silice et du quartz broyé qui seront employés dans une des deux formulations étudiées [NOI,98] [NOI,99]. Citons l'intérêt de quelques uns de ces constituants :

- **Les accélérateurs et les retardateurs** sont des produits chimiques qui modifient les vitesses de dissolution des différentes phases du ciment mais aussi de précipitation des hydrates. Un même adjuvant peut jouer le rôle d'accélérateur ou de retardateur selon la dose de produit et la nature du ciment. Le chlorure de calcium CaCl_2 est par exemple un très bon accélérateur de prise. Les retardateurs, quant à eux, sont généralement des dérivés de la pulpe de bois (les lignosulfates de calcium, d'ammonium ou de sodium), ou de substances dérivées de sucres comme la cellulose, l'amidon, le glucose.

- **Les réducteurs de filtrat** (ou agents de contrôle de perte de fluide) contrôlent la perte de la phase aqueuse du ciment à travers les roches. En effet, à haute pression, un processus de filtration se produit de sorte que la phase aqueuse s'échappe vers la formation et les particules solides du ciment s'agglomèrent dans l'annulaire du puits. Ces agents de contrôle agissent en réduisant la vitesse de filtration d'eau dans les roches ; ce sont les bentonites, les asphaltènes, ou encore des dérivés de la cellulose.

- Associés au clinker, les autres constituants modifient les propriétés de la pâte de ciment grâce à leurs caractéristiques chimiques ou physiques. On appelle "constituant principal", un constituant dans le ciment dont la proportion excède 5 % en masse : ce sont par exemple les laitiers de haut fourneau, les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, les schistes calcinés, les calcaires, les fumées de silice ou encore les grains de silice. Dans l'industrie pétrolière, on évite l'utilisation de poudres dont le diamètre dépasse le demi-millimètre à cause de la faible épaisseur de l'annulaire cimenté qui, en fond de puits, atteint en moyenne

deux centimètres. La fumée de silice y est souvent employée comme ajout. Les pâtes de ciment issues de ce mélange contiennent moins de portlandite, cela est lié au caractère pouzzolanique de la fumée de silice qui réagit avec la portlandite pour donner des silicates de calcium hydratés (C-S-H) additionnels de rapports Ca/Si (C/S) plus bas que ceux issus de l'hydratation des silicates de calcium [WU,84]. De nombreuses publications ont confirmé ces résultats aussi bien pour des cendres volantes, des fumées de silice, que des fines obtenues par broyage de granulats alcali-réactifs. Cet abaissement du rapport Ca/Si dans ces C-S-H, que l'on peut qualifier de pouzzolaniques, entraîne un accroissement important de la quantité d'alcalins que ces hydrates peuvent fixer dans leur réseau [HON,02] [GLE,03]. Hong et Glasser [HON,99] ont confirmé ces résultats en opérant sur des C-S-H de synthèse, placés dans des solutions alcalines de concentrations comprises entre 0,1 et 300 mM, sur des durées de 1 jour à 1 an. Ils ont défini un coefficient de partage $RD = (\text{alcalins fixés dans le C-S-H})/(\text{alcalins restant en solution})$, et montré que RD est multiplié par 4 lorsque Ca/Si passe de 1,8 à 1,2 et par 10 lorsque Ca/Si atteint la valeur de 0,85.

La cinétique de la réaction pouzzolanique avec la fumée de silice est initialement assez lente à température et pression ordinaires puis elle devient notable à partir de 7 jours. Plassais [PLA,03] a montré que la combinaison de l'ajout de fumée de silice avec une cure en température (80°C) donne la même microstructure que pour un ajout de silice et une cure à 20°C : en effet les temps de relaxation sont similaires pour les deux types de cure (Figure 1.1). La différence est que cette microstructure apparaît plus vite à 80°C suite à une accélération de la cinétique des réactions chimiques avec la température. Il en déduit également que l'amélioration de la compacité induite par la présence de fumée de silice évite la formation de macroporosité lors de la cure en température. Ce résultat serait opposé en cas d'absence de fumée de silice.

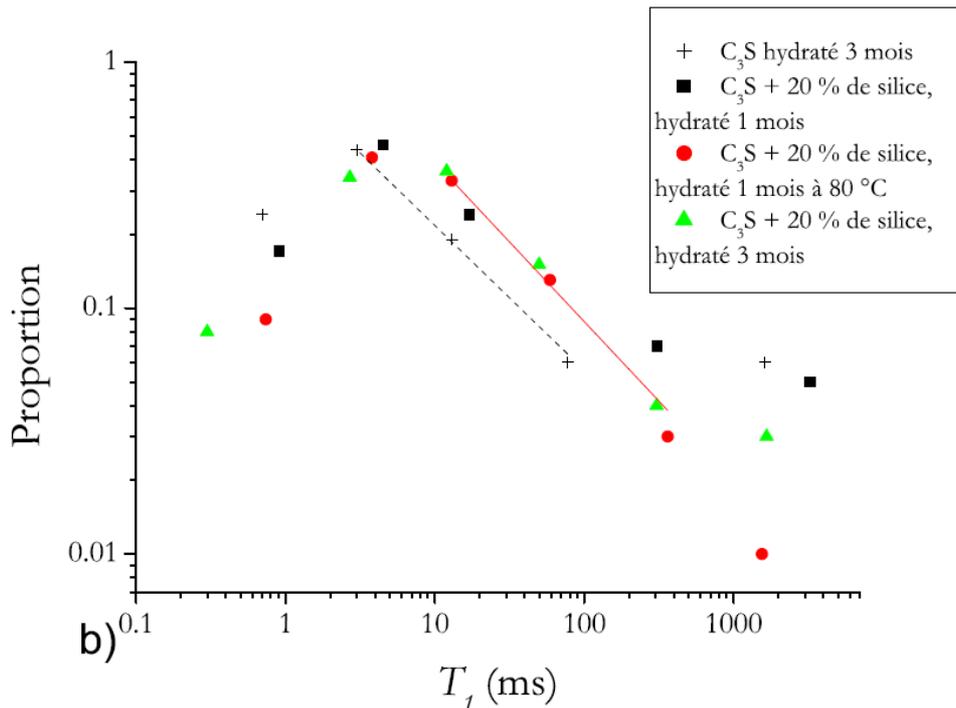


Figure 1.1 – Distribution des temps de relaxation d’une pâte de C_3S hydraté, gâché avec 20 % de fumée de silice, curé à 80°C pour un temps de cure de 1 mois. Pour comparaison, les distributions de pâtes de C_3S pures curées à 20°C à E/C de 0,4 ont été superposées (in [PLA,03])

Lorsque l’on pousse la démarche visant à incorporer de la fumée de silice afin de garantir une bonne tenue du matériau face à des agressions chimiques, il est possible de mettre au point des formulations conduisant à des microstructures ne contenant plus de portlandite. L’IFP a ainsi développé un micro-mortier ne contenant pas de portlandite, ce matériau appelé Ciment de Haute Performance (CHP) [NOI,01] sera utilisé dans nos expériences.

1.2.3 L’hydratation du ciment à température ambiante

1.2.3.1 Les hydrates formés à 25°C et pression atmosphérique

Le ciment Portland est un liant hydraulique ; il se solidifie en réagissant avec l’eau et ceci même avec un excès d’eau. Le ciment durci est donc constitué d’une phase solide (les hydrates et éventuellement les grains anhydres n’ayant pas complètement réagis avec l’eau), ainsi que d’une phase liquide ou gazeuse remplissant les pores. L’hydratation du ciment est souvent incomplète ; par exemple Paul et al [PAU,00] ont constaté qu’il persistait un faible

pourcentage de phases anhydres, notamment C_4AF et C_2S dans des pâtes de ciment ayant mûri près de huit ans et demi à $20^\circ C$.

Les phases provenant de l'hydratation du ciment Portland sont bien connues dans les conditions classiques de pression et de température. Les mécanismes de formation sont les mêmes pour le ciment de classe G. Lors de l'hydratation, les phases du ciment se dissolvent pour produire, par précipitation des ions libérés, les hydrates qui sont en équilibre stable ou métastable avec la phase aqueuse contenue dans la porosité. Comme toute réaction chimique, l'hydratation a lieu car elle permet d'atteindre des états d'équilibres correspondant à des niveaux de l'énergie libre du système plus faibles. La phase solide du ciment contient les principaux hydrates suivants :

- Les silicates de calcium hydratés (C-S-H en notation cimentière)
- La portlandite ($Ca(OH)_2$ ou CH)
- Les sulfoaluminates de calcium : l'ettringite ou AFt ($C_3A.3\bar{C}\bar{S}.H_{32}$) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté ou AFm ($3C_3A.C\bar{S}.H_{12}$).

➤ Hydratation des silicates de calcium (C_2S et C_3S)

Très sommairement, l'hydratation du C_3S et du C_2S donne des C-S-H et de la portlandite selon les équations 1.1 et 1.2. La réaction d'hydratation de C_3S et de C_2S a une importance particulière puisque les produits résultant de cette réaction sont en grande partie à l'origine des propriétés physico-chimiques et mécaniques du ciment.



La portlandite est un minéral qui cristallise sous forme de cristaux hexagonaux qui occupent 20 à 25 % du volume des solides formés lors de l'hydratation. Elle est plus soluble que les C-S-H et comme son pH d'équilibre est supérieur à 12, elle est ainsi sensible aux agressions chimiques extérieures.

Les C-S-H représentent 50 à 60 % du volume solide d'une pâte de ciment complètement hydratée. Ce sont des composés ayant une stœchiométrie variable, mal cristallisés et contenant une porosité intrinsèque souvent remplie d'eau et d'ions. Ces composés sont souvent appelés « gels de C-S-H » et influencent la plupart des propriétés de la pâte de ciment comme le retrait et les résistances mécaniques. Ils sont caractérisés par leur rapport calcium/silicium (C/S) compris entre 0,5 et 2, et leur structure dépend essentiellement de leurs conditions de précipitation (les réactifs de départ, le pH de la solution, la composition de la phase aqueuse, la température et la pression).

Les résultats tirés des études sur les équilibres des C-S-H montrent que leur stœchiométrie est fonction de la concentration en calcium dans la solution d'hydratation. La composition de la solution interstitielle fixe donc la stœchiométrie de l'hydrate obtenu (Figure 1.2). Il convient de remarquer que les concentrations en hydroxyde de calcium, qui induisent les différents changements de rapports C/S, sont modifiées quand d'autres constituants comme les ions alcalins, sont ajoutés au système.

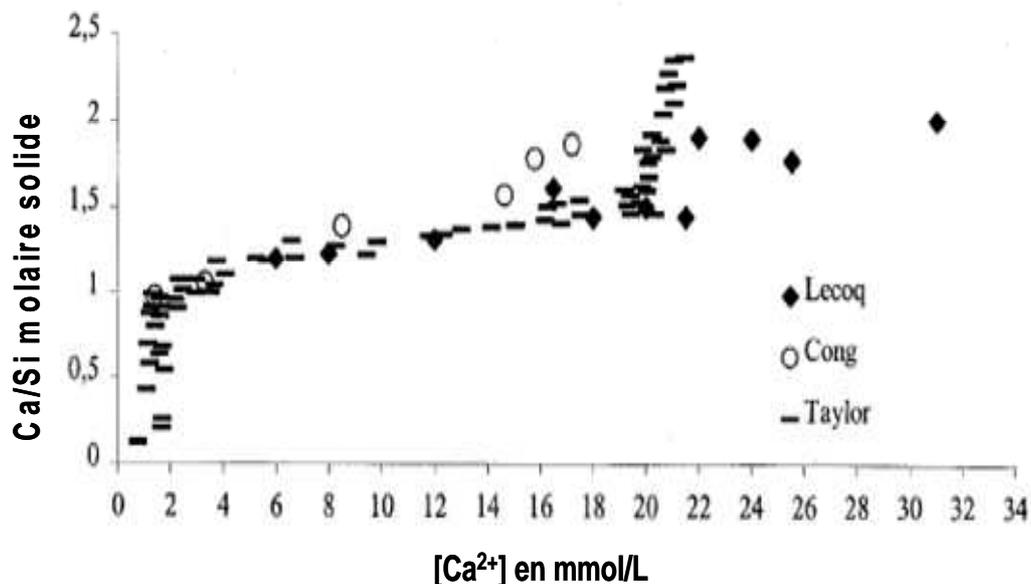


Figure 1.2 – Résultats expérimentaux concernant la stœchiométrie des C-S-H en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'hydratation à T et P ambiantes [COU,00]

Pour Taylor [TAY,97], les C-S-H formés à température ambiante sont des solides métastables dérivés de la tobermorite et de la jennite pour lesquels les chaînes de silicates

seraient plus courtes. Ainsi, il distingue deux types de C-S-H : l'un riche en silice (C/S faible) dont la structure et la stœchiométrie s'apparentent à celle du minéral tobermorite (ou C-S-H I), et l'autre riche en chaux (C/S élevé) qui se rapproche de la jennite (ou C-S-H II).

Cong et Kirkpatrick [CON,96] argumentent sur le fait que le type jennite (C-S-H II) a une occurrence très faible : ces auteurs ont donc pris pour modèle de structure de C-S-H (C/S < 1,5) le cristal de tobermorite.

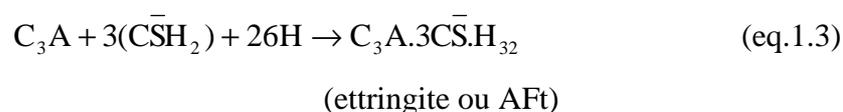
Les études réalisées par Nonat et son équipe [DAM,95] [NON,96], ayant eu pour objet la synthèse de C-S-H dans des solutions de Ca(OH)₂ maintenues à concentration constante, ont permis de mettre en évidence trois sortes de C-S-H à température ambiante. Ces trois phases correspondent aux C-S-H α, β et γ, dont les rapports stœchiométriques C/S sont compris entre 0,66 et 1 pour le premier, entre 1 et 1,5 pour le second et entre 1,5 et 2 pour le troisième. La structure proposée pour ces trois types de C-S-H dérive de celle de la tobermorite.

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) s'est avérée être un très bon outil pour l'étude des silicates de calcium hydratés, la diffraction des rayons X ne fournissant que des spectres diffus pour les C-S-H. Cette technique permet en effet de discriminer les tétraèdres silicatés Q¹ et Q² (voire Q³) contenus dans les C-S-H : il est ainsi possible de remonter à des longueurs de chaîne moyennes.

Klur [KLU,96] a pu mettre en évidence grâce à cette technique l'existence de rapports C/S différents pour les C-S-H à température ambiante, et a établi une relation entre la décroissance de la longueur des chaînes silicatées et l'augmentation du rapport C/S des C-S-H. Ceci complète les études de Damidot et al. [DAM,95a] qui ont corrélié l'évolution du C/S avec la longueur moyenne des chaînes au niveau des points invariants du système CaO-SiO₂-H₂O à 25°C (figure 1.3).

➤ Hydratation des aluminates de calcium

L'hydratation du C₃A (alumine tricalcique) conduit à la formation initiale d'ettringite (AFt) résultant de la réaction avec les ions calcium et sulfate libérés par les sulfates de calcium (gypse, héli-hydrate, anhydrite) selon l'équation 1.3.



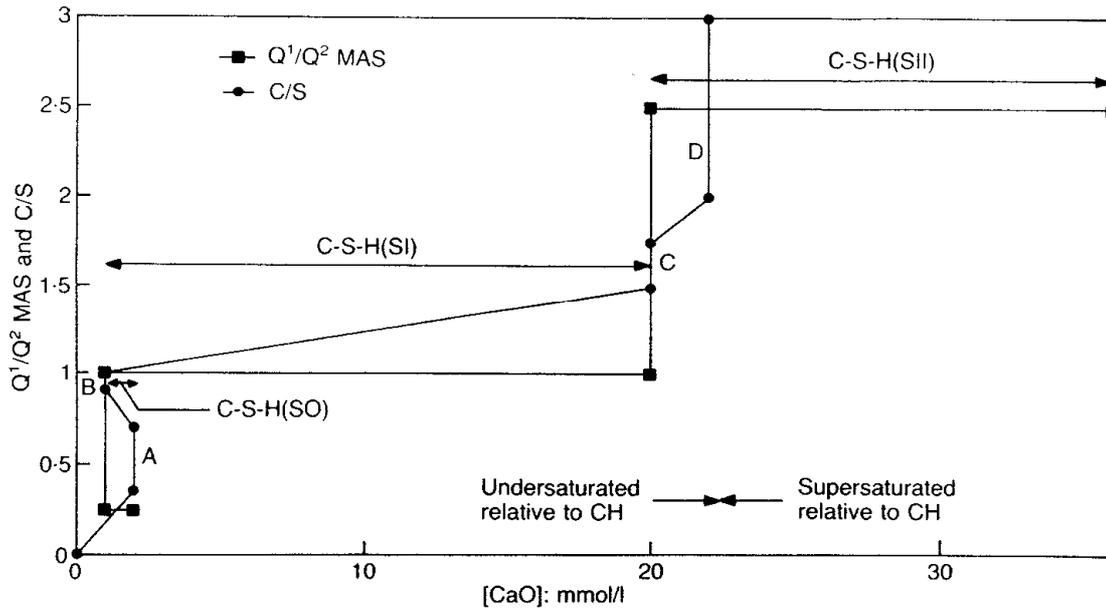
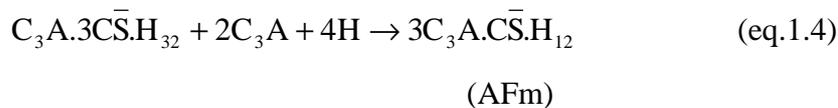


Figure 1.3 – Evolution du rapport Q^1/Q^2 en fonction de la concentration de chaux en solution [DAM,95a]

L'ettringite est un produit hydraté stable seulement dans le cas où la phase aqueuse contient assez d'ions en solution vis-à-vis de sa solubilité, notamment vis-à-vis de la quantité d'ions sulfates. Sa cinétique de formation est aussi dépendante de la source de sulfate de calcium, de la présence des ions OH^- ainsi que de la réactivité des aluminates de calcium [EVJ,05]. Lorsque les sulfates de calcium sont consommés et que le C_3A n'est pas complètement hydraté, les ions sulfates disparaissent de la phase aqueuse et en conséquence l'ettringite devient instable et se dissout, souvent partiellement, pour former avec le C_3A restant, du monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm), selon l'équation 1.4 [TAY,97].



Ces sulfoaluminates de calcium hydratés représentent 15 à 20 % du volume solide de la pâte de ciment.

La séquence d'hydratation du C_4AF est similaire à celle du C_3A lorsque le gypse est présent et peut être décrite par l'équation 1.5 qui met néanmoins en évidence la présence d'un hydroxyde ferreux [MEL,04].



Lorsque le gypse est épuisé, il se forme aussi du monosulfoaluminate de calcium hydraté. Une partie de l' Al_2O_3 peut être substituée par le Fe_2O_3 dans l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté d'où la dénomination générale d'AFt et AFm.

1.2.3.2 Cinétique d'hydratation et microstructure d'une pâte de ciment

Même si les composés anhydres sont très solubles, l'hydratation d'un ciment n'est pas instantanée car une multitude de phénomènes physiques et chimiques se mettent en place lors de l'hydratation. Aux premiers instants, les anhydres sont au contact de l'eau, leur dissolution contrôle la cinétique d'hydratation. Dès que des hydrates de silicates de calcium se forment à partir d'une solution aqueuse sursaturée par rapport à ces derniers, la cinétique est généralement gouvernée par la nucléation-croissance, puis après quelques heures, par la diffusion des ions au sein des couches de C-S-H formés autour des grains de silicates de calcium.

L'hydratation du ciment peut donc être décomposée en plusieurs étapes comme ceci peut être démontré en suivant le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de ciment (figure 1.4). Ce flux enregistré correspond au flux de chaleur dégagée par toutes les réactions se produisant à un instant t :

- Première étape : dissolution initiale puis précipitation des premiers hydrates (notée 2 dans la figure 1.4)

Dès leur mise en solution, les anhydres réagissent avec l'eau et se dissolvent rapidement. Ceci conduit à la précipitation d'un peu de C-S-H et de quantité plus notable d'ettringite. L'ettringite formée à la surface de C_3A et C_4AF ralentit fortement la vitesse d'hydratation de ces phases.

- Deuxième étape : période d'induction (notée 3 dans la figure 1.4)

La cinétique est ensuite principalement dépendante de la nucléation-croissance de C-S-H qui est lente au début avant d'accélérer lorsqu'un nombre suffisant de germes de C-S-H est formé.

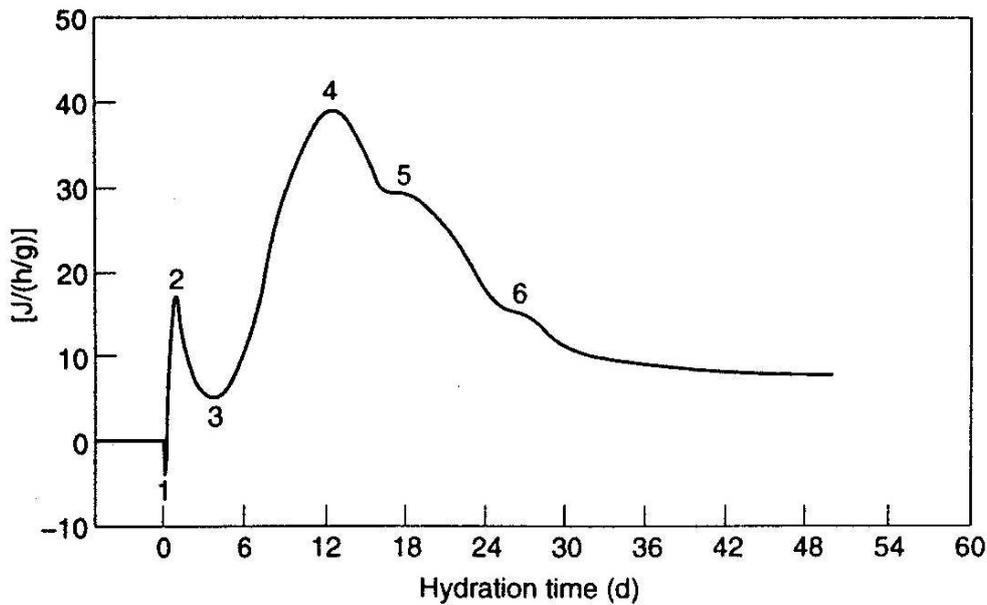


Figure 1.4 – Courbe de flux thermique dégagé lors de l’hydratation d’un ciment Portland [LEA,98]

- Troisième étape : période d’accélération (notée 4-5 dans la figure 1.4)

L’accélération de la cinétique d’hydratation des silicates de calcium conduit à la formation de CH qui vient s’ajouter à la précipitation de C-S-H. La formation de C-S-H sur les surfaces des grains de ciment conduit progressivement au contrôle de la cinétique de l’hydratation par la diffusion de l’eau et des ions à travers des couches de C-S-H de plus en plus épaisses. L’hydratation des aluminates de calcium s’accélère, quant à elle, lorsque les sulfates de calcium sont totalement consommés : ceci conduit à un flux de chaleur additionnel qui se traduit par un pic additionnel ou un épaulement (noté 5 dans la figure 1.4) dans le pic principal de flux de chaleur.

- Quatrième étape : période finale (notée 6)

L’hydratation se poursuit ensuite sur plusieurs mois lorsque les conditions sont favorables comme par exemple lorsque les pâtes de ciment sont conservées sous eau.

➤ La structure poreuse

L'hydratation d'une pâte de ciment a pour conséquence de créer une microstructure poreuse contenant de l'eau ou de la vapeur d'eau en fonction des conditions extérieures. En effet, un bilan volumique de l'hydratation complète indique que le volume des hydrates reste inférieur à celui des volumes cumulés du ciment et de l'eau. De plus, comme la quantité d'eau qui est utilisée pour gâcher le ciment, autrement dit le rapport E/C, est généralement supérieure à la quantité d'eau stœchiométrique (E/C voisin de 0,35) nécessaire à l'hydratation totale du ciment, la porosité est encore plus grande. Ainsi, la quantité et la distribution de la porosité peuvent varier suivant les paramètres de formulation.

Le réseau poreux d'une pâte de ciment est très complexe, du fait d'une distribution de tailles de pores très étalée. La distribution poreuse est néanmoins un paramètre important pour l'identification des résistances chimique et mécanique du matériau. Elle peut être mesurée expérimentalement par porosimétrie au mercure. Un diagramme de distribution de la taille des pores de pâtes de ciment ayant différents rapports E/C (figure 1.5) [VER,68], montre la présence de deux pics de distribution de la porosité, mettant en valeur deux classes de porosité dans une pâte de ciment hydratée.

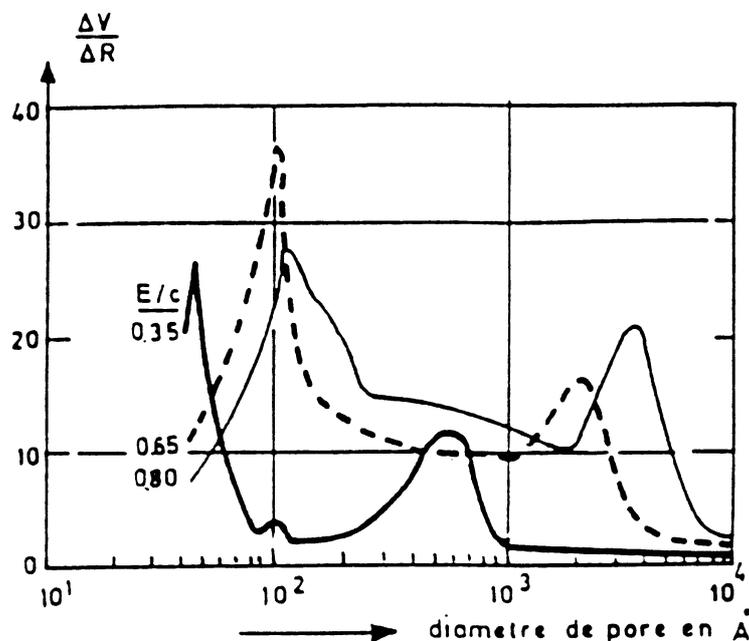


Figure 1.5 – Courbes de distribution de la porosité pour des pâtes de ciment à rapport E/C de 0,35, 0,65 et 0,80 [VER,68]

Une première porosité, dite porosité capillaire, a une taille de pores comprise entre 0,1 et 10 μm . Ces pores correspondent à l'espace entre les grains de ciment qui n'a pas été rempli par les hydrates. Cette porosité est donc un « reliquat » de la porosité initialement introduite par le rapport E/C et l'empilement granulaire. C'est au sein de cette porosité que l'échange d'espèces par diffusion avec l'environnement extérieur se fait principalement, et donc, que la plupart des phénomènes de dissolution ou précipitation de phases solides se produiront lors d'une attaque chimique. Cette porosité peut être partiellement ou totalement connectée. Des essais de diffusivité confirment l'ordre de grandeur de cette porosité limite. La porosité capillaire augmente donc avec le rapport E/C : pour une pâte de ciment de rapport E/C = 0,65, elle est d'environ 30 %.

Le second pic de la distribution poreuse, correspond à des pores fins (méso et micro-porosité) compris entre 5 et 100 nm. Ces derniers correspondent d'une part à des défauts d'assemblages au niveau des C-S-H et d'autre part à la porosité intrinsèque des C-S-H correspondant aux espaces interfeuillet. Pour un même avancement de la réaction d'hydratation, la quantité totale de la micro-porosité est constante alors que la méso-porosité diminue avec le rapport E/C. Des échanges existent entre les deux types de porosité et ces derniers complexifient les transports de matière.

Les réactions pouzzolaniques entraînant la formation d'une quantité additionnelle de C-S-H au détriment de la portlandite, elles ont aussi un fort impact sur la distribution poreuse. D'une façon schématique, la proportion relative de macro-porosité diminue au profit des méso et micro-porosités. Ce type de répartition va également se retrouver dans les Ciments Haute Performance utilisés pour nos expériences (cette formulation contient en effet de la fumée de silice et du quartz broyé) par rapport à une pâte de ciment (figure 1.6).

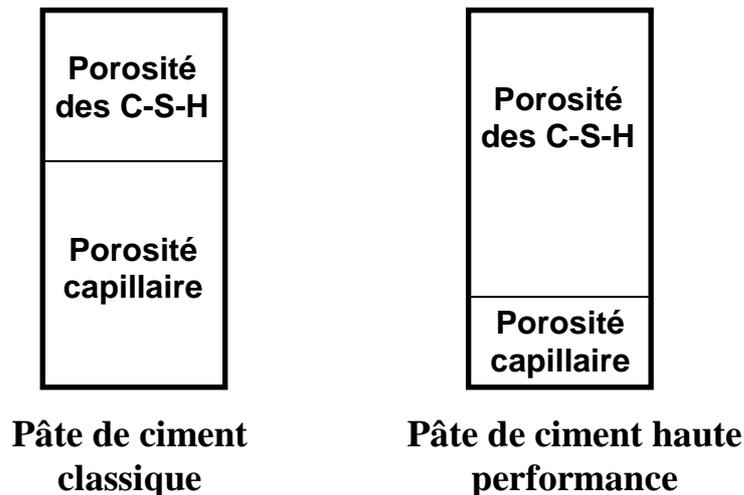


Figure 1.6 – Schéma représentant la différence de distribution de la porosité entre une pâte de ciment classique et une pâte de ciment haute performance avec ajout de fumée de silice

1.2.4 Effet de la température et de la pression sur l’hydratation du ciment Portland

De manière générale, la cinétique d’hydratation augmente avec la température et la pression [BRE,97] [SAO,06] [MED,01]. La réactivité des ajouts telle que la fumée de silice est aussi plus importante à haute température. Pour les Ciments Haute Performance (de faible perméabilité), pour lesquels du sable et de la fumée de silice ont été ajoutés au ciment, une accélération de l’activité pouzzolanique de la fumée de silice se produit lorsque la température et la pression augmentent.

L’effet de la température sur l’hydratation et les produits formés est assez bien documenté dans la littérature [DAM,92] [ESC,98] [MEL,04] [MEL,05] contrairement à l’effet de la pression [JAC,06] [MED,01] [BRE,97].

1.2.4.1 Influence de la température et de la pression sur les hydrates

➤ Ettringite et monosulfoaluminate de calcium hydraté

La quantité d’ions sulfates SO_4^{2-} nécessaire à la stabilisation de l’ettringite augmente avec la température et ceci de façon plus marquée au-dessus de 70°C. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) se forme progressivement à la place de l’ettringite. Pour des

températures plus élevées que 80°C, associées à une forte concentration en ions alcalins, l'ettringite est même parfois non formée au début de l'hydratation [CHR,04] [KAM,03a] [TAY,01] [LUK,95]. Damidot et Glasser [DAM,92] [DAM,93] [DAM,95] [DAM,95b], à partir de constantes thermodynamiques disponibles dans la littérature, ont modélisé les équilibres chimiques du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à différentes températures, mais aussi effectué des tests de solubilité. Les diagrammes qui en résultent (Figure 1.7) permettent de comprendre l'effet de la température sur ce système. Ainsi, à 80°C, l'ettringite peut être stable si les quantités d'ions sulfate et d'eau sont suffisantes ; mais cela n'est généralement pas le cas lors de l'hydratation d'un ciment Portland à 80°C. Par contre dans ces conditions (température et quantité d'ions sulfate) le monosulfoaluminate de calcium hydraté est stable. L'effet de la pression n'est pas connu sur la stabilité de ces phases. On constate aussi qu'à des températures élevées, les hydrogrenats sont les seules phases stables contenant du calcium et de l'aluminium.

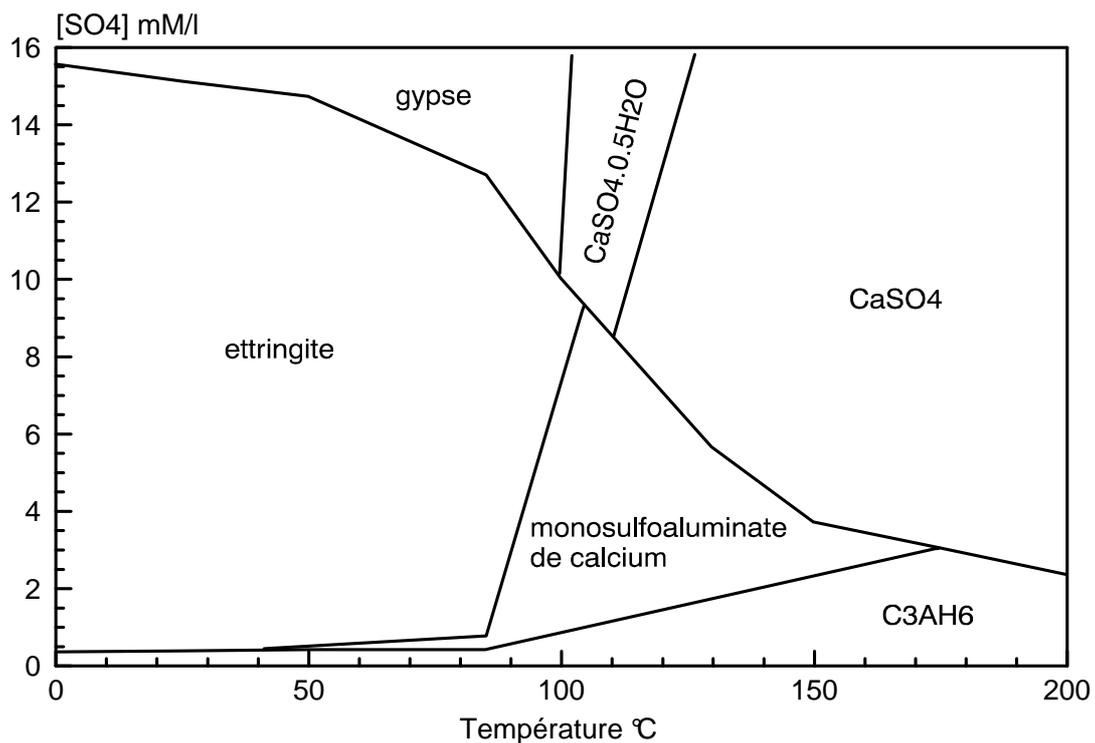


Figure 1.7 – Diagramme de phases simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ permettant de mettre en évidence l'influence de la température et de la concentration en sulfate [DAM,92] [DAM,93] [DAM,95 b]

➤ Portlandite

Les travaux de Seewald et al [SEE,90] montrent qu'à une pression donnée (500 bar), la quantité de calcium de la phase aqueuse à l'équilibre avec la portlandite baisse avec l'augmentation de la température (Figure 1.8).

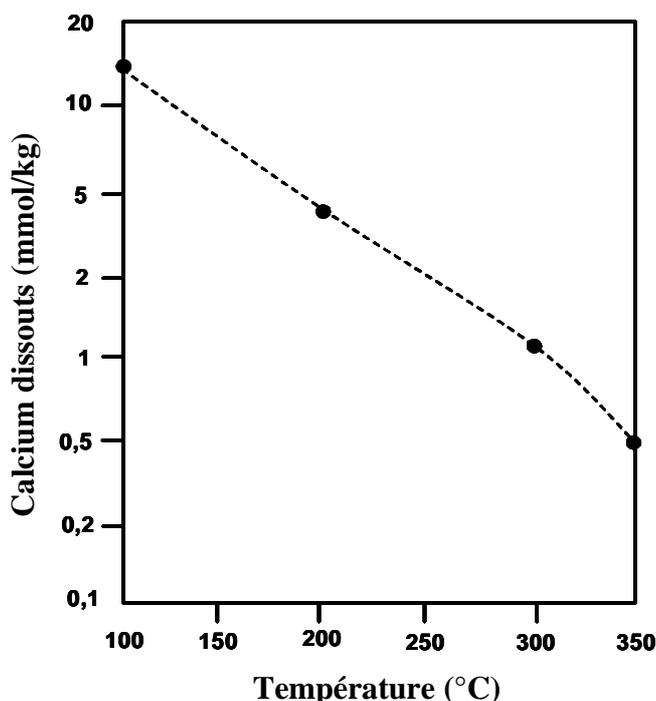


Figure 1.8 – Mesures de solubilité de la portlandite dans H₂O en fonction de la température à 500 bar (d'après Seewald et al [SEE,90])

Les données de la figure 1.8 montrent des mesures de solubilité pour une pression de 500 bar. La solubilité de la portlandite diminue également avec la température à pression atmosphérique : Duchesne *et al.* [DUC,95] ont mesuré la solubilité de la portlandite dans l'eau pure, à 25°C qui est de 22,2 mmol.kg⁻¹ de Ca²⁺. En reprenant les données de Basset (dans [Kam,03]) sur la solubilité de la portlandite à pression atmosphérique et pour des températures variant entre 0°C à 99°C, la solubilité de la portlandite est de 9,29 mmol.kg⁻¹ de Ca²⁺ à 99°C et 1 atm. Cette valeur est inférieure à la valeur rapportée par Seewald à 100°C et 500 bar, qui est de 15 mmol.kg⁻¹ (voir figure 1.8). Nous pouvons donc avancer l'hypothèse que la solubilité de la portlandite augmente avec la pression, même si cet effet est moins significatif que la diminution de la solubilité avec une augmentation de la température.

➤ Silicates de calcium hydratés

Les équilibres des C-S-H en température ont aussi été étudiés. Les résultats en diffraction des rayons X ne montrent pas d'évolution notable de la structure des C-S-H à des températures inférieures à 100°C, si ce n'est de manière générale une meilleure cristallinité de ces hydrates [COU,00] [LUK,95], associée à une moindre quantité d'eau. On observe ainsi que la longueur des chaînes silicatées augmente avec la température. En effet, il a été présenté plus haut que l'augmentation de la température conduit à une diminution de la solubilité de la portlandite et donc à la réduction de la concentration des ions calcium en solution pour être en équilibre avec cette dernière. Ainsi, les C-S-H de hauts rapports C/S seront favorisés pour des concentrations plus faibles en hydroxydes de calcium [BAR,02].

Concernant l'effet de la pression sur les C-S-H, Bresson [BRE] a montré qu'elle ne modifiait ni la structure, ni la cristallinité de ces hydrates à température ambiante. Leur morphologie varie seulement pour un échantillon hydraté à 1000 bar et 120°C. La pression a aussi pour effet d'augmenter la cinétique d'hydratation pour une température donnée.

Les études portant sur l'hydratation du ciment à hautes températures et hautes pressions concernent essentiellement le silicate tricalcique et ont été réalisées dans le cadre d'applications pétrolières. Les travaux initiés par Masse [MAS,93] ont permis d'identifier les phases silicatées issues de l'hydratation du C₃S entre 60°C et 120°C, pour des durées d'hydratation comprises entre 30 minutes et 1 an. Il a été montré, par RMN du ²⁹Si en phase solide, que les espèces formées entre 60°C et 120°C étaient du même type que celles formées à température ambiante. Une température de 120°C provoque un allongement des chaînes silicatées, ce qui confère au système une structure proche de celle de la tobermorite 11Å [Ca₅(Si₆O₁₆)(OH)₂,4H₂O].

Le fait que la pression puisse, à une température donnée, stabiliser des phases se formant à une température plus élevée a été montré par Noïk et al. [NOI,99]. En effet, la xonotlite, de formule Ca₆(Si₆O₁₇)(OH)₂ se forme dans le cas où il y a un ajout important de silice par rapport au C₃S. Cette phase se forme à partir de 200°C à pression atmosphérique, mais a pu être observée dès 180°C sous 70 bar de pression pour un ciment de classe G [NOI,99], et à 180°C sous 207 bar par Luke [LUK,04] pour un ciment de classe H. Bresson [BRE,97], par la

RMN du silicium, a montré la présence de certaines phases comme la jafféite ($\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$) et $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Une expérience RMN en polarisation croisée silicium-proton a permis de détecter de faibles quantités de ces phases dans une matrice de C-S-H. Il a donc pu montrer sur les spectres de silicium extraits de la thèse de Sylvie Masse [MAS,93], que la phase jafféite apparaissait lors de l'hydratation de C_3S à une température supérieure à 100°C .

Méducin [MED,01] a étudié l'hydratation des silicates de calcium pour de plus hautes températures et pressions (200°C , 600 bar). Ces travaux ont permis de mettre en évidence qu'à hautes températures, les C-S-H ayant un C/S voisin de 1.75 d'une pâte de ciment Portland contenant également de la portlandite, évoluent en hillebrandite ($\beta\text{-C}_2\text{SH}$) qui est un silicate de calcium ayant un C/S de 2. Pour des températures comprises entre 110°C et 200°C , le rapport C/S de C-S-H d'une pâte de ciment Portland, se situerait toujours autour de 2 et il se forme généralement l' $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ($\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$). Il convient d'éviter la formation de cette phase qui ne donne pas une bonne résistance mécanique. Pour éviter sa formation, de la farine de silice est généralement ajoutée dans la formulation des coulis de ciment [MEL,05] [LUK,95], permettant ainsi la formation de silicate de calcium hydratés de C/S inférieur à 2, tels que la tobermorite ou encore la xonotlite. La Figure 1.9 donne un aperçu des silicates de calcium hydratés se formant en fonction du rapport C/S, de la température et de la pression, dans le cas de réactions en autoclaves, où une phase vapeur sature la phase liquide.

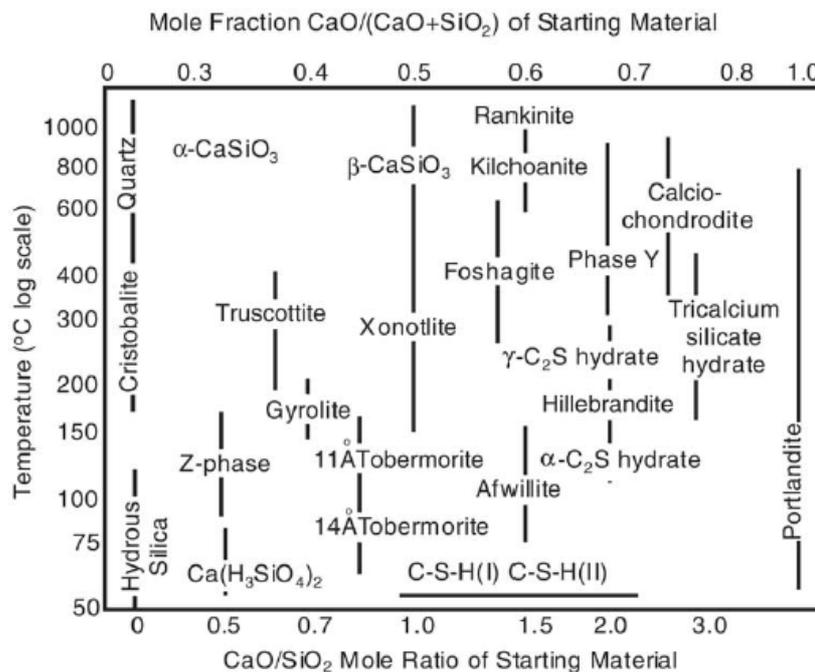


Figure 1.9 – Occurrence des phases hydratées appartenant au système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction de la température et du rapport molaire global Ca/Si (Dans Meller [MEL,05])

Dans nos conditions expérimentales de température (80°C), le fait d'augmenter la pression pourrait ainsi favoriser l'occurrence de silicates de calcium hydratés cristallisés, formés habituellement à des températures plus élevées.

1.2.4.2 Les phases présentes lors de l'hydratation d'un ciment de classe G à haute pression et haute température

Différentes techniques d'analyses classiques permettent de suivre l'hydratation de pâtes de ciment de classe G [BEN,95] [VLA,99] [COL,05], généralement sur des échantillons faiblement âgés.

Le Saoût et al. [SAO,04] [SAO,06a] ont analysé des pâtes de ciment de classe G durant 30 jours à 25°C à pression atmosphérique et à 80°C, 70 bar. Au bout de 30 jours de cure à 25°C et pression atmosphérique, les analyses en diffraction des rayons X ont mis en évidence la présence de phases anhydres (C₃S, C₂S, C₄AF) et de la portlandite, de l'ettringite, ainsi qu'un pic diffus attribuable aux C-S-H. Pour le même temps de cure, à 80°C et 70 bar, l'ettringite est absente, il s'est également formé de l'hydrogrossulaire riche en Si (katoïte), de formule Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈. Ceci confirme les résultats de Paul et al. [PAU,00], pour lesquels l'aluminium présent à température ambiante dans l'ettringite, est incorporé à haute température dans d'autres phases, notamment l'hydrogrossulaire. La longueur des chaînes de silicates des C-S-H augmente aussi avec la pression et la température.

Kamali [KAM,03a] a également observé en diffraction des rayons X la présence de katoïte sur des pâtes de ciments traitées thermiquement à 85°C et pression atmosphérique, ainsi que l'absence d'ettringite.

1.2.4.3 Influence de la température et de la pression sur la porosité

Cao et al. [CAO,95] ont montré que pour une température de cure à 70°C à pression atmosphérique, les pâtes de ciment étaient plus poreuses et moins uniformes d'un point de vue compositionnel, contrairement aux pâtes ayant subi une cure à 23°C. De manière générale, une température de cure élevée augmente la macro-porosité, ce qui conduit à des

résistances mécaniques plus faibles [TAY,97]. Ceci est la conséquence de la formation de C-S-H plus denses [ESC,98].

1.3 La lixiviation des matériaux cimentaires

1.3.1 Introduction

La lixiviation des matériaux cimentaires est un processus complexe qui est liée à la chimie de la solution lixivante par rapport à la solubilité des phases du matériau, ainsi qu'à la structure poreuse de ce dernier. L'étude de la lixiviation a pris beaucoup d'importance dans le domaine de la gestion des déchets radioactifs. En effet, dans le cadre du stockage géologique de ce type de déchets, les structures en béton doivent répondre à des exigences de sûreté et de durabilité durant de longues périodes. Dans le cadre de notre étude, nous souhaitons savoir quel est le comportement d'une pâte de ciment de classe G (qui peut en plus contenir des additifs) vis-à-vis d'une eau de formation géologique. Le comportement des matériaux cimentaires, soumis à une solution lixivante, dépend d'une multitude de facteurs (composition du matériau cimentaire, pH, température, pression, nature du fluide agressif, ajouts etc.) [VIC,08]. Dans cette partie, nous allons surtout nous intéresser aux conséquences de la dégradation chimique d'une pâte de ciment sur ses propriétés chimiques et physiques, dans les conditions usuelles de températures et pression, mais également à températures plus élevées. Enfin, nous aborderons les études portant sur des essais de lixiviation à pressions plus élevées que la pression atmosphérique mais réalisées généralement sans renouvellement de la phase aqueuse (mode statique) et non pas avec un renouvellement continu de cette dernière (mode dynamique).

1.3.2 Impact des conditions expérimentales

1.3.2.1 Effet de la composition de la solution lixivante

- **Les mécanismes de dégradation dans l'eau pure**

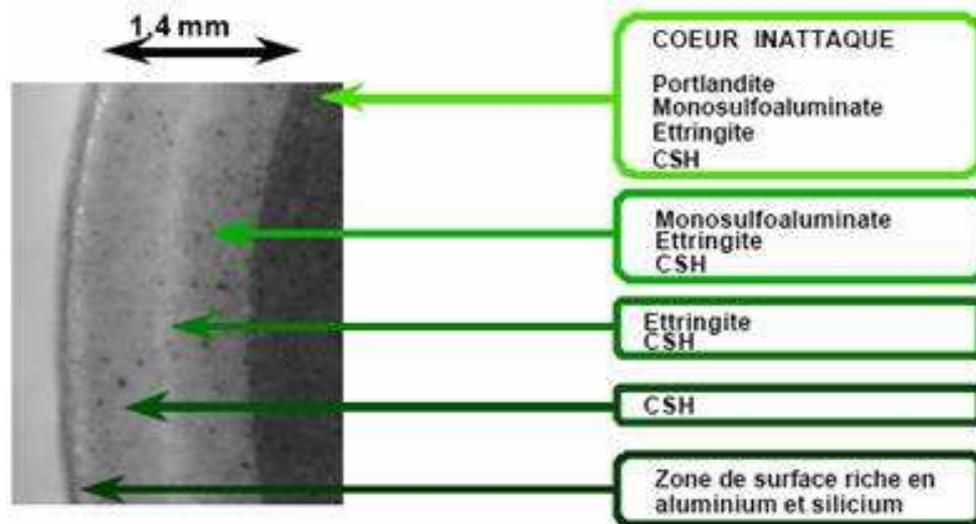
De nombreux travaux ont été dédiés à la compréhension des principaux mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'une pâte de ciment par l'eau pure [ADE,92] [FAU,97] [PLA,02] [KAM,03a].

Le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment est généralement voisin de 13. Si ce matériau se retrouve en contact avec une solution de plus bas pH, des transferts ioniques par diffusion entre la solution interstitielle de la pâte de ciment et la solution agressive interviendront. La composition de la solution interstitielle sera ainsi modifiée ce qui perturbera l'équilibre entre les hydrates et cette solution. Cet équilibre peut être rétabli par dissolution et/ou précipitation de phases minérales. La dégradation d'une pâte de ciment est donc un couplage diffusion-dissolution-précipitation [ADE,92].

La dégradation chimique se caractérise typiquement par une succession de fronts de dissolution-précipitation des hydrates (portlandite, AFt, AFm) et la décalcification des C-S-H dans la zone dégradée, ce qui vérifie l'hypothèse que la solution interstitielle est, en tout lieu, en équilibre local avec les phases solides présentes [ADE,92]. Il est à noter que toutes ces phases solides sont à l'équilibre avec des ions hydroxydes, leur présence est donc favorisée par un pH basique. L'observation en microscopie électronique à balayage d'une surface représentative d'une coupe de l'échantillon parallèle au sens de la diffusion permet de distinguer différentes zones de la surface vers le cœur sain de l'échantillon (Figure 1.10).

Lors de l'attaque par l'eau pure, le pH de la solution interstitielle diminue et le premier hydrate dissous, le plus soluble, est la portlandite, dès que le pH franchit la barrière de 12,5. Le front de dissolution de la portlandite délimite l'interface entre le matériau sain et la matrice dégradée. Ceci est pertinent pour une pâte de ciment, mais l'est beaucoup moins avec des ciments contenant des ajouts pouzzolaniques. Les autres hydrates de la pâte de ciment ont des domaines de stabilité de pH qui se regroupent entre 10,5 et 12,5.

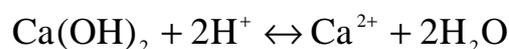
Cette succession de fronts est liée au fait que les hydrates ont des solubilités différentes. Ainsi, la portlandite est le minéral le moins stable, suivi des C-S-H qui se décalcifient, puis de l'AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté) et enfin de l'AFt (ettringite).



Portlandite			<i>Zone riche en Si, Al et Fe, pauvre en Ca</i>
C-S-H	C-S-H	C-S-H	
AFm	AFm		
AFt	AFt	AFt	
Hydrogrenat	Hydrogrenat	Hydrogrenat	
<i>Coeur</i>		<i>Couche superficielle</i>	

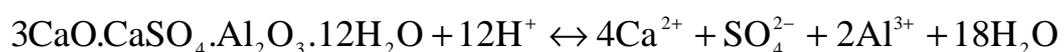
Figure 1.10 – Coupe d’une pâte de ciment Portland avec E/C de 0,38 après trois mois de lixiviation dans une eau déionisée à pH 7 et schéma représentatif [ADE,92]

La dissolution de la portlandite est décrite selon l’équation chimique suivante avec les espèces principales de notre base de données thermodynamique :

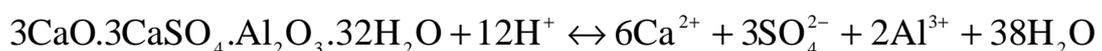


La dissolution des sulfoaluminates de calcium s’écrit comme ceci :

Pour l’AFm,



Pour l’AFt,



Les C-S-H présents dans la pâte de ciment se décalcifient graduellement en présence d'une phase interstitielle de plus en plus pauvre en hydroxyde de calcium [RAH,99] [HAR,02]. Une description précise de ce mécanisme applicable à tous les C-S-H se révèle difficile dans l'état actuel des connaissances. Globalement, la dissolution partielle des C-S-H peut s'écrire sous la forme :



Il est considéré en tout point un équilibre local car la diffusion des espèces chimiques est très lente par rapport à la cinétique des réactions chimiques [ADE,92] [FAU,97]. La cinétique de dégradation ne dépend donc pas que des équilibres chimiques, mais aussi de la vitesse de diffusion de la matière. En effet, l'analyse des lixiviats a montré que les quantités d'ions relargués par la pâte de ciment augmentent proportionnellement à la racine carrée du temps (Figure 1.11), tant qu'une zone saine persiste et que la composition chimique de la solution agressive reste constante, pour une dégradation unidirectionnelle. Comme la quantité cumulée d' OH^{-} est environ deux fois plus forte que celle de Ca^{2+} , cela montre bien la prédominance du processus de dissolution de la portlandite.

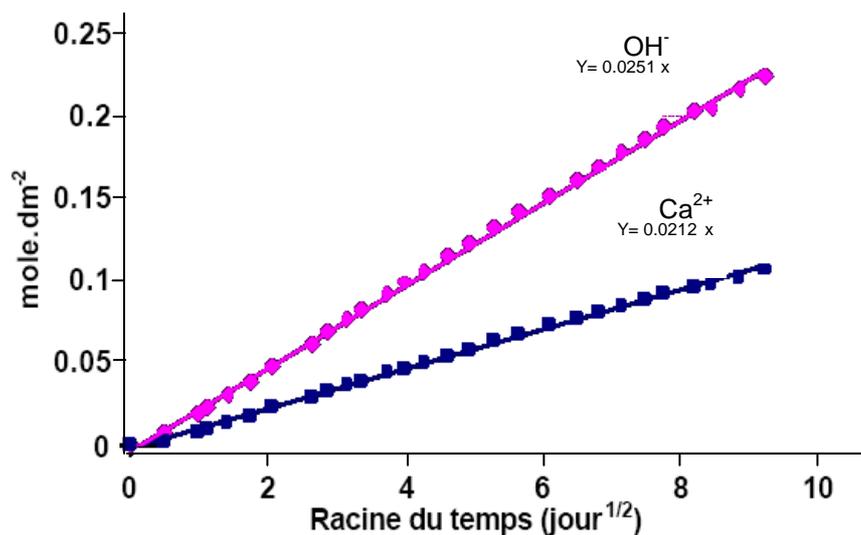


Figure 1.11 – Quantités cumulées d'ions Ca^{2+} et OH^{-} relargués par une pâte de ciment Portland lixiviée dans une eau déionisée à pH 7 [ADE,92]

➤ La diffusivité de la pâte de ciment

Ce paramètre physique est important car il conditionne en partie la vitesse de transport de la matière dans la pâte de ciment lors des agressions chimiques. Le coefficient de diffusion est souvent mesuré en imposant un gradient de concentration, ou par migration en appliquant une différence de potentiel électrique [TRU,00]. Il dépend de plusieurs paramètres comme la température, les ajouts, la porosité et la tortuosité de la pâte de ciment, la saturation en eau de ses pores etc.

Le flux de diffusion moléculaire dans un milieu infini J est déterminé par la première équation de Fick qui est identique à celle de la chaleur donnée par Fourier.

$$J = -D_i \cdot \nabla c_i \quad (\text{eq.1.6})$$

J , D_i et ∇c_i étant respectivement le flux moléculaire, le coefficient de diffusion de l'ion et le gradient de concentration d'une espèce i . C'est le paramètre D qui est déterminé expérimentalement à l'aide par exemple de cellules de diffusion.

Dans un milieu poreux, le transport est décrit à l'aide du flux effectif $J_{e,x}$ qui représente la quantité de constituant qui traverse la matériau par unité de temps et par unité de surface du matériau dans la direction x . Le flux est proportionnel au gradient de concentration de l'espèce qui diffuse. Le coefficient de proportionnalité est donné par la première loi de Fick appliquée au milieu poreux.

$$J_{e,x} = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{eq.1.7})$$

D_e est appelé « coefficient de diffusion effectif » et dépend de l'espèce diffusante, de la phase support, de la porosité du matériau et de la température. Il dépend aussi de l'état de saturation.

La loi de la conservation de masse indique que la variation par unité de temps de la quantité de particules i dans un volume donné est égale au flux sortant, qui donne la deuxième loi de Fick ci-dessous.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (\text{eq.1.8})$$

En exprimant le flux effectif par la première loi de Fick on obtient la deuxième loi de Fick appliquée au matériau poreux non réactif.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{p_o} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{eq.1.9})$$

Le matériau étant saturé, on peut relier la concentration C à la concentration c dans la phase support grâce à la relation $C = p_o c$ (p_o étant la porosité initiale) si tout le constituant diffusant est contenu dans cette phase support. D_a est le coefficient de diffusion apparent du matériau. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, la résolution analytique de cette équation indique que la diffusion est proportionnelle à la racine du temps.

➤ La lixiviation en présence d'ions carbonate

Il apparaît que la présence d'ions carbonates dans les eaux de lixiviation modifie la cinétique de lessivage des éléments constitutifs de la matrice cimentaire [BES,98]. Par exemple, à pH=8,5 le flux de calcium lixivié dans une eau carbonatée ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole de NaHCO_3) est 40 fois plus faible par rapport à l'eau pure et le flux d'hydroxydes est quant à lui 25 fois plus faible.

L'épaisseur dégradée est également plus faible : à 6 mois, l'épaisseur totale dégradée est de 0,3 mm dans une eau carbonatée contre 2 mm en eau pure. La minéralogie et la texture de la pâte de ciment sont modifiées notamment par la précipitation de carbonate de calcium : la partie dégradée se caractérise par une surface principalement constituée d'une couche dense

de calcite qui réduit la porosité et donc la diffusivité du matériau ; une zone très poreuse riche en ettringite puis une zone de transition moins poreuse contenant de l'ettringite et de la portlandite précédant le cœur sain. La figure 1.12 montre l'aspect microscopique d'une pâte de ciment Portland lixiviée durant 7 mois par une solution de NaHCO_3 à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M maintenue à pH 8,5. Les zones décrites précédemment y sont visibles.

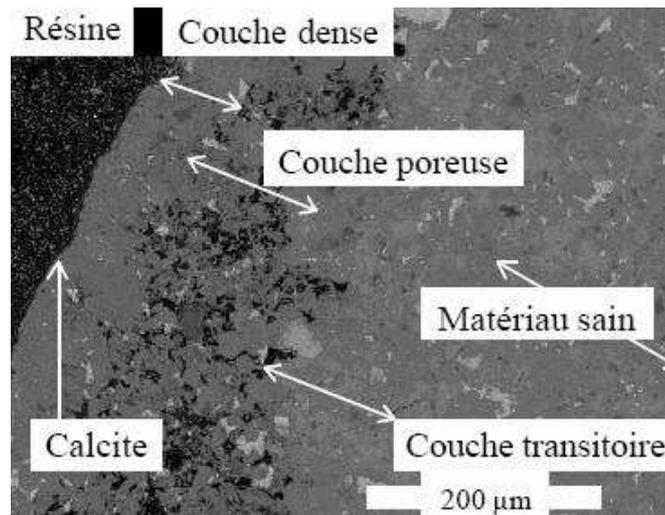


Figure 1.12 – Aspect microscopique d'une pâte de ciment Portland lixiviée durant 7 mois par une solution de NaHCO_3 à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M maintenue à pH 8,5 [BES,98]

Les eaux naturelles contiennent souvent des ions carbonates dont il faut tenir compte. En effet ce sont des espèces chimiquement très réactives qui agissent selon mécanisme contenant plusieurs étapes :

- La pénétration des ions HCO_3^- ,
- La diffusion et leur conversion en ions CO_3^{2-} ,
- La précipitation de carbonates (principalement la calcite) (Figure 1.12),
- La décalcification lente de la pâte de ciment (Figure 1.12).

➤ Impact du pH de la solution agressive

Le pH de la solution agressive va aussi influencer la cinétique de dégradation [DEL,94] [DEL,96]. En effet, le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment étant supérieur à 13, les ions hydroxydes, alcalins et calcium de cette solution vont diffuser sous l'effet d'un gradient de concentration vers la solution agressive. Plus l'écart de pH entre la solution

agressive et la solution interstitielle est élevée, plus le gradient l'est aussi et ainsi la diffusion sera plus rapide conduisant à une lixiviation plus conséquente.

1.3.2.2 Impact de la température et de la pression

La diffusion étant le processus de transport d'un constituant soumis à son agitation moléculaire, la température va avoir un effet sur cette agitation et donc augmenter la diffusion des ions. L'augmentation de la température a aussi pour effet de modifier la microstructure en créant des hydrates plus denses. Ainsi, une pâte de ciment hydratée à une température élevée aura une plus grande macroporosité, ce qui augmentera aussi la diffusivité de celle-ci.

La diffusion est thermoactivée et la variation du coefficient de diffusion avec la température est donnée par la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

D est le coefficient de diffusion à la température T , D_0 le coefficient de diffusion à la température T_0 de référence, R la constante des gaz parfaits, T la température et E_a , l'énergie apparente d'activation.

Cette relation peut être étendue à la variation du coefficient de diffusion effectif dans les matériaux cimentaires. L'énergie d'activation dépend du rapport E/C du ciment, mais aussi de la nature du ciment (l'énergie d'activation est plus élevée pour un mortier CEM I que pour un CEM V par exemple).

Pour une même valeur d'énergie d'activation, le coefficient de diffusion est multiplié par 5 entre 5°C et 40°C dans un béton [VIC,08].

L'effet de la pression sur le coefficient de diffusion est plus difficile à appréhender en fonction des systèmes considérés.

➤ **La température**

La température accélère la cinétique de diffusion et augmente la solubilité des hydrates formés (sauf pour la portlandite et l'anhydrite qui devient plus stable que le gypse). Kamali [KAM,03a] a mis en évidence un effet accélérateur de ce paramètre en comparant les épaisseurs lixiviées à l'eau pure en fonction du temps à 25°C et 85°C. L'épaisseur dégradée est de 1,5 mm après 114 jours de lixiviation à l'eau pure de pâtes de ciment (E/C = 0,40) à 26°C, tandis qu'elle atteint 3,5 mm à 85°C. Si la solubilité de la portlandite diminue avec l'augmentation de la température, ce phénomène ne compense pas l'augmentation de la diffusion ionique lorsque ce paramètre augmente. Ces résultats ont aussi permis de confirmer que l'eau faiblement minéralisée est moins agressive que l'eau pure, en termes de cinétique de lixiviation et de taux de dégradation dans la zone lixiviée. Cette observation est vraie à 85°C (où l'épaisseur dégradée était inférieure à 2 mm) comme à température ambiante (où l'épaisseur dégradée était inférieure à 0,3 mm). Cette différence de composition de la solution lixiviante pour une pâte de ciment avec un E/C de 0,4 est plus prononcée à température ambiante. Ceci tend à démontrer que la précipitation de minéraux comme la calcite lors de la lixiviation, qui diminue localement la porosité et donc la diffusivité, est moins efficace à une température plus élevée.

➤ **La pression**

Les études des mécanismes d'endommagement des matériaux cimentaires en pression et température sont plus rares [SAO,06] [JAC,06] [RIM,08]. Il est à noter toutefois que Perlot [PER,05] a réalisé des essais de lixiviation en mode dynamique sur des mortiers à l'aide d'un perméamètre environnemental. Elle recrée les sollicitations subies par l'ouvrage lors de sa phase de restauration post-fermeture (pression hydraulique imposée par la couche géologique et exothermicité des déchets). Cet appareillage, basé sur le principe d'une cellule triaxiale, a permis de fixer un gradient de pression entre 2 et 10 MPa et une température de 20 à 80°C. Ses essais ont permis de montrer que la perméabilité à l'eau augmentait avec la pression.

L'étude du vieillissement d'une pâte de ciment en pression et température intéresse fortement l'industrie pétrolière, en relation avec les conditions sévères dans lesquelles le matériau se retrouve. Ainsi, Le Saout [SAO,06] a entrepris une étude sur le vieillissement d'une pâte de ciment à 25°C, pression atmosphérique et 80°C, 70 bar. Les essais ont été

effectués en conditions statiques, avec un renouvellement mensuel de la saumure utilisée pour son étude (cette solution saline sera utilisée dans le cadre de cette thèse). Il a été observé des assemblages minéralogiques différents en fonction des paramètres choisis après la période de vieillissement, mais les épaisseurs dégradées n'ont pas été mesurées. Il n'y a donc pas d'indication sur le comportement des phases durant le vieillissement en fonction des paramètres utilisés, permettant d'avoir une estimation sur les cinétiques de lixiviation et sur la solubilité des phases cimentaires.

Une équipe de Schlumberger a effectué des travaux sur la dégradation du ciment de puits en conditions élevées de température et de pression, toujours en statique [BAR,06]. Dans le cadre de l'étude sur le stockage du dioxyde de carbone, les tests de vieillissement sur les pâtes de ciment ont été effectués en présence d'une eau saturée en CO₂ ainsi qu'en présence de CO₂ supercritique humide. Les paramètres de température et de pression sont respectivement les suivants : 90°C et 280 bar. L'évolution des fronts d'altération et de la porosité a été observée au cours du temps (figure 1.13).

Les épaisseurs dégradées sont très importantes ce qui conduirait à dire que l'effet de la pression est important mais comme aucun test (statique ou dynamique) avec une pression différente n'a été entrepris, l'effet de la pression ne peut pas être clairement quantifié. En effet, la solubilité de certains carbonates (calcite, aragonite) a été d'avantage étudiée que pour les minéraux issus de l'hydratation du ciment et Acker et al. [ACK,87] ont montré que leur solubilité augmente avec l'augmentation en pression tout comme la portlandite [SEE,90]. Ceci peut donc modifier certains équilibres et donc influencer sur le transport réactif.

Il est donc difficile d'une part de corrélérer les différentes études à cause de la variabilité des paramètres (température, rapport solide/liquide, nature du renouvellement etc.). D'autre part, les études portant sur la durabilité du ciment en pression sont encore trop rares pour conduire à des conclusions certaines : elles concernent entre autre le comportement des matériaux cimentaires en présence de gaz acides [JAC,06] [RIM,08].

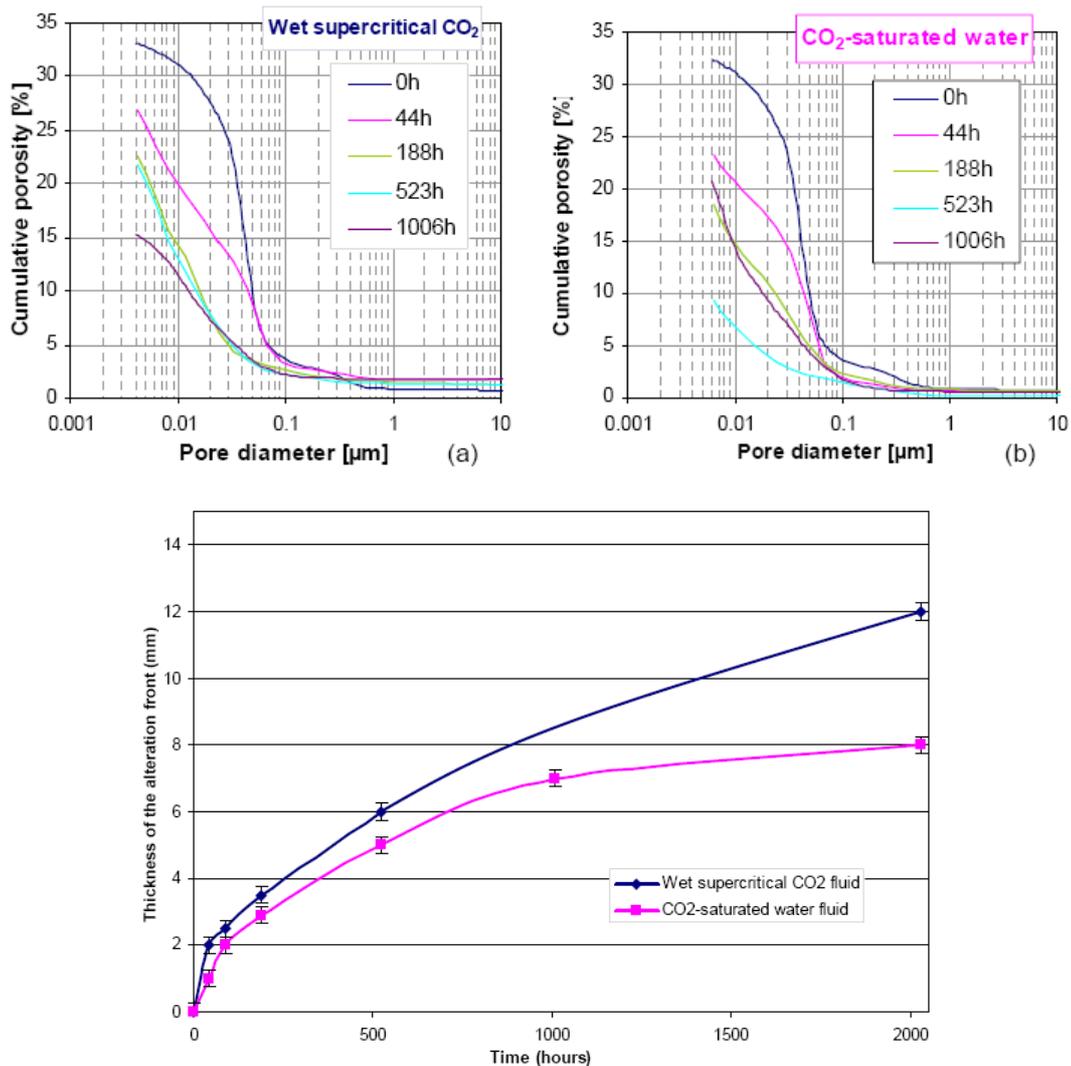


Figure 1.13 – Evolution de la porosité de pâtes de ciment (en haut) et des épaisseurs dégradées (en bas) en fonction du temps de dégradation dans du CO₂ supercritique et dans une eau saturée en CO₂ [BAR,06]

1.3.3 Effet de la microstructure de la pâte de ciment

La microstructure de la pâte de ciment va jouer un rôle très important sur le coefficient de diffusion et la nature des phases présentes dans le matériau et, en conséquence, sur la cinétique de lixiviation.

1.3.3.1 Effet du rapport E/C et de la porosité totale initiale

La cinétique de lixiviation augmente avec la diffusivité de la pâte de ciment, qui elle-même augmente avec la macroporosité totale connectée. Comme ce dernier paramètre augmente

avec le rapport E/C, cela revient à dire que la cinétique de lixiviation augmente avec le rapport E/C de la pâte de ciment (figure 1.14).

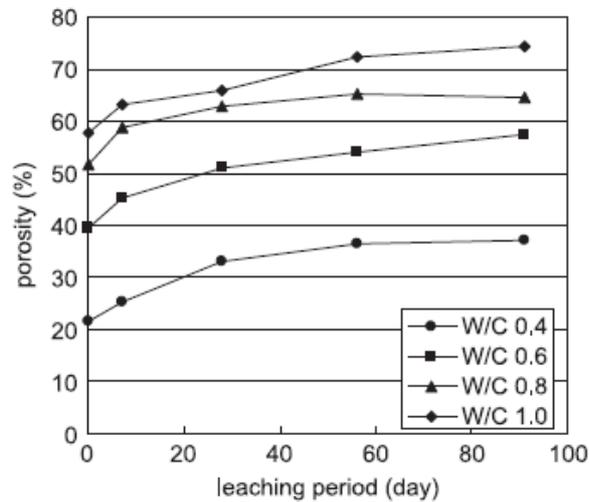


Figure 1.14 – Augmentation de la porosité de pâtes de ciment de différents rapports E/C, en fonction du temps de dégradation dans une eau désionisée [HAG,05a]

Il est clairement établi que la lixiviation détériore les propriétés physiques (et mécaniques) des matériaux cimentaires quel que soit le rapport E/C initial [GER,97] [PLA,02] [KAM,03a].

Dans un premier temps, la lixiviation des hydrates entraîne une augmentation plus ou moins importante de la porosité [HAG,05a] [HAG,05b] (Figure 1.14), qui correspond à une augmentation de la porosité capillaire. Ceci a donc pour conséquence, dans un deuxième temps, d'accroître la diffusivité des ions dans la pâte de ciment qui est dégradée. Planel [PLA,02] a mesuré un facteur trois entre le coefficient de diffusion de l'ion tritium dans une pâte de ciment saine de rapport E/C de 0,4 et le coefficient de diffusion de cet ion dans une pâte de ciment soumise à une lixiviation à l'eau pure.

Kamali [KAM,03a] a simulé la variation du coefficient de diffusion au tritium en fonction de la dégradation d'une pâte de ciment pour différents rapports E/C. Elle a simulé l'influence de la dissolution de la portlandite sur l'augmentation du coefficient de diffusion de l'ion tritium. Pour une pâte de ciment CEM I avec un E/C de 0,4 un rapport de 22,4 a été trouvé entre le coefficient de diffusion initial et le coefficient de diffusion après dissolution de la portlandite. Ce rapport augmente pour les faibles rapports E/C : il est de l'ordre de 28 pour une pâte de ciment CEM I à E/C = 0,25.

1.3.3.2 Effet de la fumée de silice

La réaction pouzzolanique induite par la fumée de silice, a pour effet de diminuer la porosité capillaire de la pâte de ciment par formation de C-S-H à la place de la portlandite. Les coefficients de diffusion étant plus faibles, la cinétique de lixiviation l'est également. De plus, la réaction pouzzolanique a pour effet de diminuer le rapport C/S des C-S-H. Ceci associé à la quantité de portlandite, réduit les quantités de calcium lixiviées pour un temps similaire même si le coefficient de diffusion reste le même [POR,01].

1.3.4 Une diversité de paramètres pris en compte lors des essais de lixiviation

Les paragraphes précédents ont permis d'établir l'influence de plusieurs paramètres sur le comportement des matériaux cimentaires soumis à la lixiviation. D'autres paramètres entrent en jeu lors des essais de lixiviation, comme le débit de renouvellement de la solution agressive, le rapport volume de fluide/surface des échantillons cimentaires (conditionné par la taille du réacteur dans lequel se trouvent les échantillons et conditionné également par la taille de ceux-ci). Cette diversité des paramètres amène à obtenir une même diversité de résultats en termes d'épaisseurs lixiviées, de quantités de calcium relargué et donc de cinétiques de lixiviation. Il est difficile de comparer plusieurs études entre elles pour un même paramètre (paramètre « température » par exemple), la diversité des résultats est donc très grande (voir tableau 1.3). Néanmoins ces résultats nous serviront à comparer l'ordre de grandeur de nos résultats et notamment ceux réalisés sous pression.

Matériau	pH	Température	Pression	Epaisseur dégradée	Cinétique de dégradation	Référence
Pâte CEM I, E/C=0,37	13	—	1 bar	Pas de variation	0 mm. \sqrt{j}^{-1}	Révertégat et al., 1992 [REV,92]
	11,5			1,20 mm après 36 mois	0,0365 mm. \sqrt{j}^{-1}	
	4,6			1,80 mm après 24 mois	0,067 mm. \sqrt{j}^{-1}	
Pâte CEM I, E/C=0,38	11,5	—	1 bar	1,91 mm après 8,5 mois	0,119 mm. \sqrt{j}^{-1}	Adenot et al., 1996 [in PER,05]
	8,5			1,40 mm après 2,8 mois	0,153 mm. \sqrt{j}^{-1}	
	4,5			1,43 mm après 2,8 mois	0,156 mm. \sqrt{j}^{-1}	
Pâte CEM I, E/C=0,40	8,5	20°C	1 bar	2 mm après 8 mois	0,129 mm. \sqrt{j}^{-1}	[Bourdette, 1994] [BOU,94]
Mortier CEM I, sable siliceux (S/C=2)				1,6 mm après 12 mois	0,084 mm. \sqrt{j}^{-1}	
Pâte CEM I, E/C = 0,5	7	—	1 bar	2 mm après 210 jours	0,138 mm. \sqrt{j}^{-1}	[Tognazzi, 1998] [TOG,98]
Mortier CEM I, sable siliceux (S/C=2)				0,140 mm. \sqrt{j}^{-1}		
Pâte CEM I, E/C = 0,25	7	25°C	1 bar	0,8 mm en 114 jours	0,075 mm. \sqrt{j}^{-1}	[Kamali, 2003] [KAM,03a]
Pâte CEM I, E/C = 0,40				1,5 mm en 114 jours	0,140 mm. \sqrt{j}^{-1}	
Pâte CEM I, E/C = 0,50				1,8 mm en 114 jours	0,168 mm. \sqrt{j}^{-1}	
Pâte CEM I, E/C = 0,25	7	85°C	1 bar	1,9 mm en 50 j	0,27 mm. \sqrt{j}^{-1}	[Kamali, 2003] [KAM,03a]
Pâte CEM I, E/C = 0,40				3,5 mm en 114 j	0,33 mm. \sqrt{j}^{-1}	
Pâte CEM I, E/C = 0,50				4,4 mm en 189 j	0,32 mm. \sqrt{j}^{-1}	

Tableau 1.3 – Cinétiques de lixiviation pour différentes études sur pâtes de ciment et mortier

1.4 Synthèse des données acquises

Les phases provenant de l'hydratation du ciment Portland sont bien connues dans les conditions classiques de pression et de température. La matrice solide de la pâte de ciment contient les principaux hydrates suivants : C-S-H, portlandite, ettringite ou AFt, et monosulfoaluminate de calcium hydraté ou AFm.

Les études portant sur l'hydratation du ciment en température et pression concernent essentiellement le silicate tricalcique (le composé majoritaire du clinker). Ces travaux ont permis d'établir des diagrammes d'apparition de phases minérales en fonction des conditions de vieillissement de pâtes de ciment en pression et température. Ces conditions sont généralement élevées par rapport à nos conditions d'étude. Toutefois, il est connu qu'à 80°C, l'AFt est moins stable et que d'autres phases peuvent apparaître comme la katoïte ou les hydrogrenats de façon générale. Les rapports C/S des C-S-H sont également plus élevés à 80°C qu'à 25°C ; les C-S-H sont également plus denses, ce qui conduit donc à une plus forte proportion de macro-porosité. Une augmentation de la pression à une température donnée semble aussi pouvoir stabiliser des C-S-H généralement formés à plus haute température.

Le tableau 1.4 dresse un bilan des impacts potentiels de la température et de la pression sur les différentes phases présentes dans une pâte de ciment ainsi que sur la porosité de cette dernière. La macroporosité augmente avec la température pour une pâte de ciment, sauf si des ajouts, conduisant à une réaction pouzzolanique, sont présents. Il semblerait aussi que la diffusion soit plus rapide avec une augmentation de pression.

		Température	Pression
Assemblage des phases initiales	Ettringite	↘	?
	Hydrogrenats	↗	↗
	C-S-H	Meilleure cristallinité (C/S ↗)	Cristallisent plus vite
Porosité		Augmentation de la porosité capillaire	?
Coefficient diffusion		↗	?

Tableau 1.4 – Impacts potentiels de la température et de la pression sur les phases et la porosité initiales dans une pâte de ciment

La dégradation chimique par lixiviation à l'eau pure d'une pâte de ciment CEM I se caractérise typiquement par une zone dégradée dont l'épaisseur suit une loi de Fick,

conduisant à penser que le mécanisme de premier ordre est la diffusion. Cette zone dégradée est caractérisée par une succession de fronts de dissolution-précipitation des hydrates (portlandite, ettringite, AFm) et la décalcification des C-S-H dans la zone dégradée, ce qui vérifie l'hypothèse d'un équilibre local, où la solution interstitielle est, en tout lieu, en équilibre avec les phases solides présentes. La cinétique assez lente de la diffusion par rapport aux réactions chimiques engendrées par le transport de matière, permet de simuler le transport de matière avec des codes qui mettent le système à l'équilibre thermodynamique à chaque pas de temps.

De nombreuses études ont porté sur l'identification et la compréhension des mécanismes de lixiviation des ciments dans les conditions usuelles : pression atmosphérique et température inférieure à 85°C. Ces mécanismes de lixiviation peuvent aussi conduire à une cristallisation de phases minérales dans la matrice qui peut se traduire par des contraintes qui sont relaxées par la fissuration du matériau (l'exemple classique étant la précipitation de l'ettringite secondaire). Ces mécanismes engendrent des modifications au sein de la microstructure du matériau, et donc des propriétés de transport (porosité, perméabilité, diffusivité) et mécaniques de celui-ci. La lixiviation en température à l'eau pure sur une pâte de ciment conduit à des cinétiques de lixiviation plus rapides. L'intensité de la lixiviation en présence d'ions carbonate diminue à cause de la précipitation de calcite dans la porosité où/et à la surface de la pâte de ciment. La température limite l'effet du ralentissement de la lixiviation, engendré par la précipitation de minéraux dans la porosité, certainement à cause de l'augmentation du coefficient de diffusion qui est le paramètre prédominant.

Les études des mécanismes d'endommagement des matériaux cimentaires par des eaux fortement minéralisées en pression et température sont quasiment inexistantes. Il est tout de même possible de dresser schématiquement un bilan des impacts potentiels de la température et de la pression sur la solubilité de certains minéraux, ainsi que sur la porosité et le coefficient de diffusion dans une pâte de ciment soumise à une lixiviation (tableau 1.5).

	Température	Pression	
Solubilité des phases	Portlandite	↗	
	Calcite	↗	
	Ettringite	↗	
	C-S-H	↗ Meilleure cristallinité (C/S ↗)	↘ car phases mieux cristallisées
	Afm	↗	?
	Hydrogrenats	↗	?
	Gypse/Anhydrite	Gypse ↘ / Anhydrite stable	?
Porosité	Augmentation de la porosité capillaire		
Coefficient de diffusion	↗	?	

Tableau 1.5 – Impacts potentiels de la température et de la pression sur la solubilité des phases, de la porosité initiale et du coefficient de diffusion dans une pâte de ciment soumise à la lixiviation

Pour toutes ces raisons, les tests de lixiviation effectués à 80°C, 80°C-70 bar et 80°C-200 bar, nous permettront de faire un suivi minéralogique et physique de monolithes de pâtes de ciment soumis au renouvellement continu d'une solution saline. Afin de mener à bien ce projet, les conditions d'essais doivent être bien définies. Le problème réside dans le fait que nous travaillons en pression, ce qui implique certaines contraintes expérimentales. La méthode expérimentale développée est décrite dans le chapitre suivant.

