

# **Influence des conditions de maturation de la pâte de ciment sur son comportement à la lixiviation à 80°C et pression atmosphérique (1 bar)**

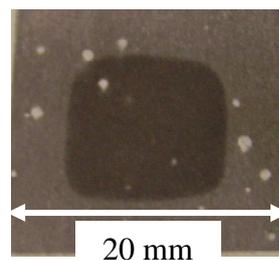
Les deux types d'échantillons (« avec » et « sans échange »), ont été lixiviés un et trois à 80°C et pression atmosphérique. La saumure, qui est le fluide utilisé pour les essais, circule à un débit de 0,5 litre par jour, qui est relativement faible vis-à-vis du volume du flacon contenant les échantillons.

## **3.3.1 Echantillons « sans échange » lixiviés un et trois mois à 80°C et pression atmosphérique**

### **3.3.1.1 Echantillons « sans échange » lixiviés un mois**

Après un mois de lixiviation, l'épaisseur dégradée sur les échantillons ayant mûré « sans échange » estimée visuellement par contraste des couleurs au sein de l'échantillon, est de 3,5 mm environ (figure 3.14). A ce niveau, nous n'avons pas utilisé la méthode classique visant à utiliser la phénolphaléine car cette dernière n'est pas universelle surtout lorsque la portlandite est absente ou en faible quantité.

On remarque aussi une épaisseur dégradée plus forte au niveau des arêtes du cube puisqu'à ce niveau la diffusion est bidirectionnelle.



**Figure 3.14 – Image d'un échantillon ayant mûré « sans échange » à 70 bar et 80°C, et lixivié par la solution saline à 80°C et pression atmosphérique durant 1 mois. L'épaisseur dégradée, estimée par contraste visuel est de 3.5 mm environ**

Il est à noter que les points blancs correspondent à 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. Même si les sections polies sont nettoyées à l'éthanol dans une cuve à ultrasons, il peut subsister du SiC dans les bulles.

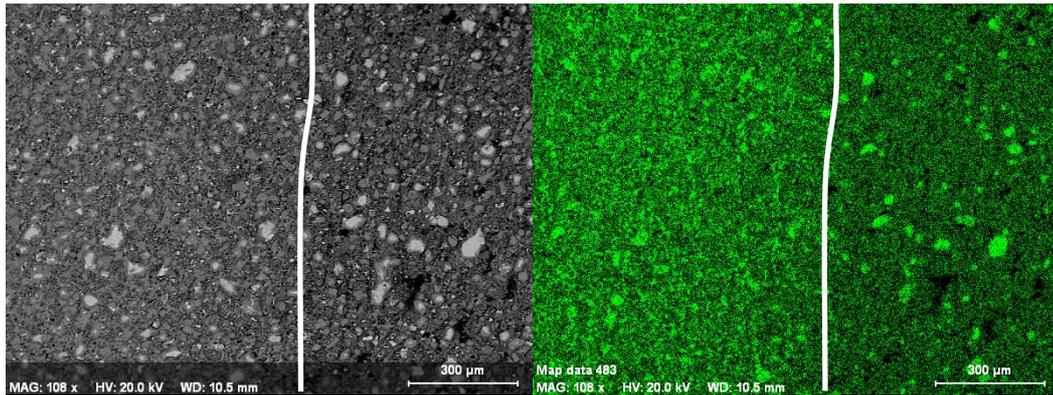
L'épaisseur dégradée paraît être élevée par rapport à d'autres études réalisées à cette température [KAM,03a], d'autant plus que la solution lixivante contient des carbonates qui devraient ralentir la lixiviation ; les gradients de concentration entre la saumure et la solution interstitielle des pâtes de ciment sont moins élevés que pour un test de lixiviation à l'eau pure et la présence de carbonate peut conduire à la précipitation de calcite. Pour rappel, Kamali avait mesuré une épaisseur dégradée de 3,5 mm après 114 jours de lixiviation à l'eau pure sur des pâtes de ciment CEM I (E/C = 0,4). Toutefois comme rappelé lors de l'analyse de la littérature dans le chapitre 1, des différences expérimentales peuvent conduire à des vitesses de lixiviation différentes.

Il convient toutefois de vérifier l'approche de la mesure visuelle de l'épaisseur dégradée par des techniques plus sophistiquées comme le MEB.

#### ➤ **Observations MEB**

La figure 3.15 montre que la concentration en calcium baisse globalement dans la partie externe des monolithes ce qui confirme bien que cette partie est dégradée. Les rapports C/S des C-S-H des échantillons « sans échange », calculés à l'aide des analyses EDS, indiquent des valeurs de 2 au cœur des échantillons (zone saine), celles-ci baissent dans la zone dégradée (elles sont d'environ 1,6).

Cependant, à la périphérie des échantillons (au niveau des sommets des cubes), ces rapports baissent encore puisque des analyses à la sonde EDS ont permis d'estimer des valeurs C/S allant de 1,2 à 0,6. Ceci est cohérent avec une lixiviation plus forte au niveau des arêtes du cube (à ce niveau la diffusion est bidirectionnelle) et ainsi laisse supposer qu'une deuxième zone, encore plus dégradée, commence à apparaître au bout d'un mois de lixiviation.



**Figure 3.15 – Micrographie par MEB du front de dissolution entre le cœur sain (à gauche sur chaque figure) et la zone altérée (à droite sur chaque figure) – Cartographie EDS des concentrations en calcium (image en couleur verte à gauche de la micrographie)**

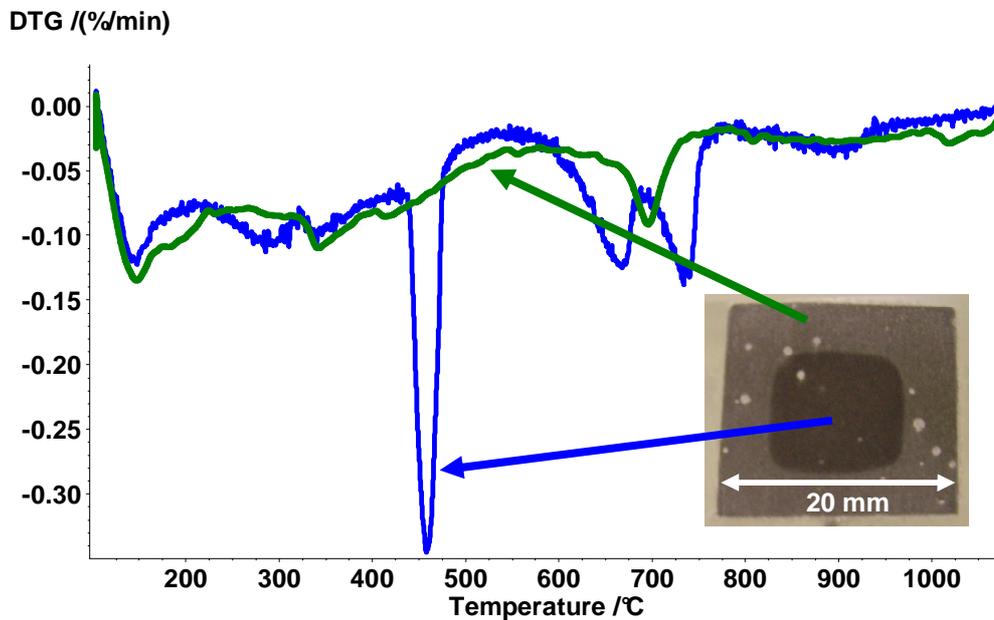
### ➤ Analyses thermiques et diffraction des rayons X

Les analyses en diffraction des rayons X confirment la persistance des principales phases observées après maturation au niveau de la zone saine (portlandite, katoïte, C-S-H, phases non hydratées du ciment), ainsi que l'absence de portlandite dans la zone dégradée. Les analyses thermogravimétriques confirment l'absence de portlandite dans la zone externe.

Le cœur de l'échantillon contient de la portlandite à une teneur d'environ 20 % en masse (figure 3.16), cette valeur est semblable à celle calculée après maturation pour ce type d'échantillons et confirme donc bien que le cœur n'a pas été altéré. Les pics situés entre 650°C et 750°C correspondent aux pics de plusieurs polymorphes de carbonate de calcium. En effet Thiery [THI,05] a déterminé trois modes de décomposition du carbonate de calcium, entre 500°C et 900°C. Le mode I, entre 780°C et 990°C, le mode II entre 680°C et 780°C, et le mode III entre 550°C et 680°C :

- Le mode I correspond à la forme cristalline la plus stable des carbonates de calcium, la calcite.
- Le mode II serait associé à la décarbonatation des formes métastables à température et pression atmosphérique, vaterite et aragonite, qui ont parfois été observées en DRX.
- Le mode III correspondrait à un état ultime de décomposition des phases amorphes de  $\text{CaCO}_3$ .

Les pics situés vers 800°C sur les courbes DTG correspondraient à la calcite sous sa forme la plus stable, tandis que les pics situés vers 680 – 700°C correspondraient à la décomposition d'autres formes de carbonate de calcium que la calcite telle que l'aragonite. Toutefois ces minéraux sont présents en faible teneur : entre 3 et 7 % en masse.

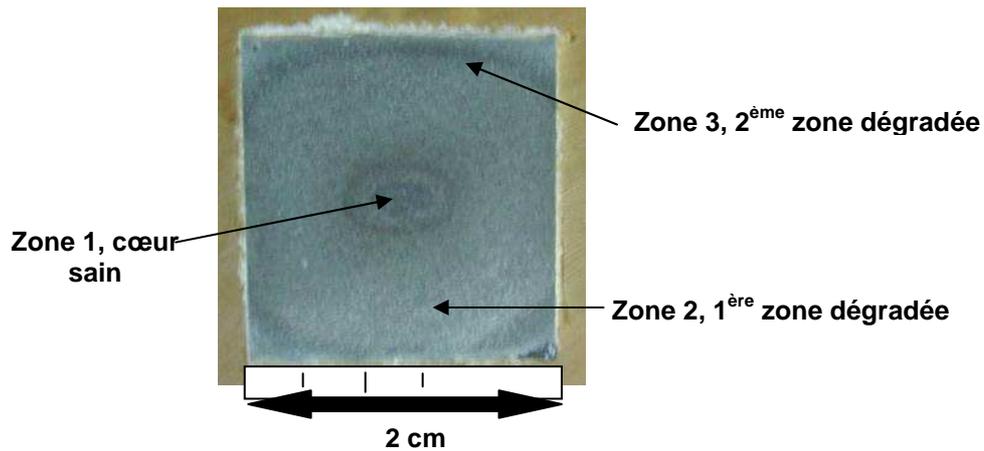


**Figure 3.16 – Courbes DTG de la zone saine (bleue) et de la zone dégradée d'une pâte de ciment (E/C = 0,44) maturée « sans échange » et lixiviée un mois à 80°C et pression atmosphérique**

### 3.3.1.2 Echantillons « sans échange » lixiviés trois mois

L'observation à l'œil nu sur section polie des échantillons « sans échange » lixiviés trois mois à 80°C permet de distinguer plusieurs fronts concentriques, délimitant trois zones et non deux comme cela avait été observé sur les échantillons lixiviés un mois (figure 3.17).

Il convient d'expliquer la logique de l'appellation des différentes zones : la numérotation des zones est à mettre en parallèle avec leur ordre d'apparition. Ainsi, le cœur sain est la zone 1, suivie de la première zone de dégradation (zone 2) déjà observée à 1 mois de lixiviation puis de la zone 3 qui apparaît après 3 mois de lixiviation. Donc quand on passe du bord au cœur de l'échantillon, les numéros des zones sont décroissants et *vice-versa*.



**Figure 3.17 – Photographie de la section polie de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique par la solution saline**

L'épaisseur totale dégradée serait donc d'environ 7 mm en fonction du côté choisi pour faire la mesure. En effet la diffusion bidirectionnelle au niveau des arêtes du cube induit des fronts concentriques qui sont plus des ellipsoïdes que des cercles, certainement à cause du positionnement du cube vis-à-vis du flux de la solution lixivante.

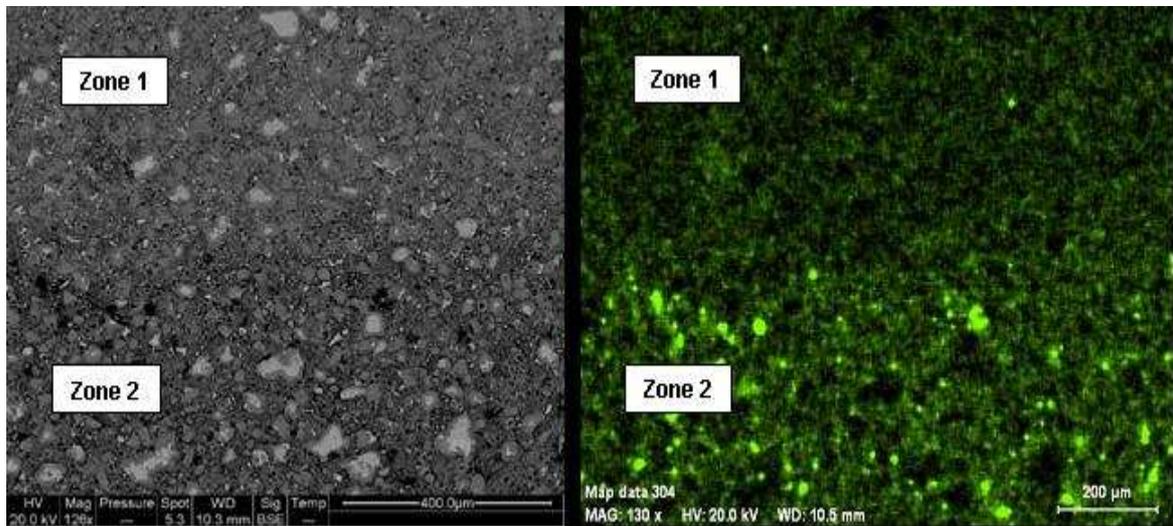
Les observations au MEB ainsi que différentes analyses effectuées dans chaque zone vont permettre de comprendre les processus physico-chimiques à l'origine de ces différences.

### ➤ **Analyses au MEB/EDS**

Le cœur de l'échantillon a toujours la même minéralogie que l'échantillon avant lixiviation (C-S-H, portlandite, katoïte, phases non hydratées du clinker). Les C-S-H et les grains non hydratés du clinker se retrouvent également dans les deux zones dégradées, ce qui n'est pas le cas pour la portlandite présente uniquement dans la seule zone saine.

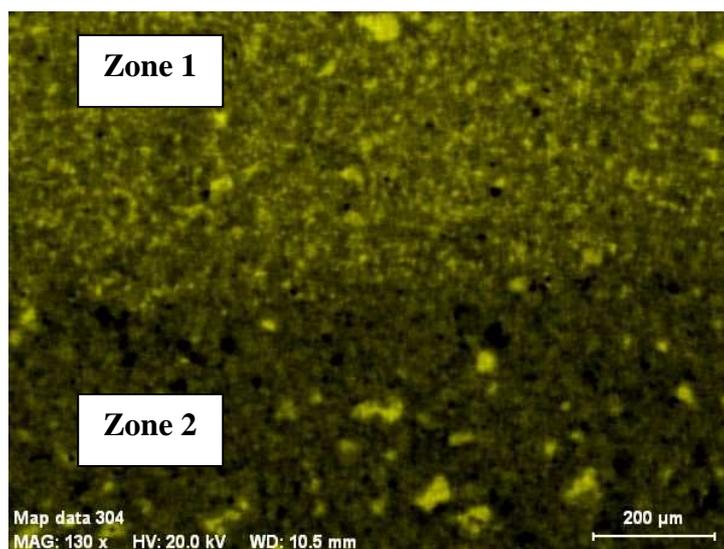
Le cœur sain (zone 1) et la première zone altérée (zone 2) sont séparés par un premier front qui est bien mis en évidence lors des observations au MEB en mode électrons rétrodiffusés à travers une différence de niveau de gris de l'image. Une cartographie EDS de l'élément carbone permet aussi de délimiter ces deux zones (figure 3.18). La plus forte quantité de carbone dans la zone 2 peut avoir une double origine complémentaire du mécanisme de lixiviation : d'une part la dissolution des phases augmente la porosité qui est remplie de résine

et d'autre part, il se peut qu'il y ait une précipitation de carbone de calcium. Cette dernière hypothèse peut être testée avec une cartographie EDS de l'élément calcium.



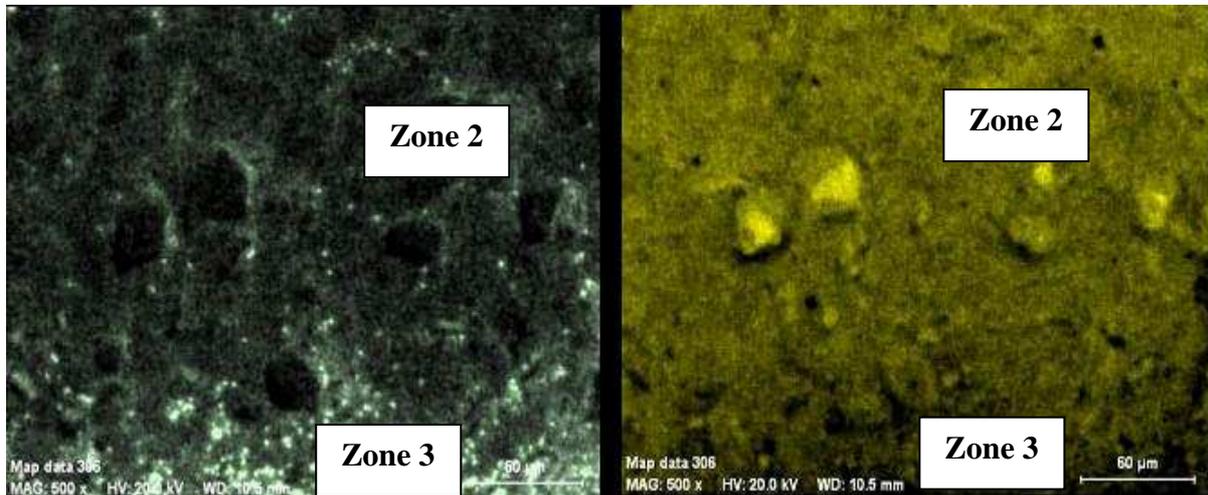
**Figure 3.18 – Micrographie MEB du front de dissolution entre le cœur sain (zone 1) et la première zone altérée (zone 2) – Cartographie des concentrations en carbone, la porosité au front est bien visible (à droite)**

La cartographie EDS de l'élément calcium indique que la première partie altérée (zone 2) fait aussi apparaître un déficit pour cet élément (figure 3.19), qui laisse supposer que l'on se trouve au niveau du front de dissolution de la portlandite qui a conduit à une plus grande porosité.



**Figure 3.19 – Cartographie des concentrations en calcium, entre le cœur sain (zone 1) et la première zone altérée (zone 2)**

La partie dégradée la plus externe de l'échantillon (zone 3), semble encore plus poreuse à travers l'estimation de la quantité de l'élément carbone avec une cartographie EDS entre les zones 2 et 3 (figure 3.20). D'autre part, la teneur en calcium dans la zone 3 continue de décroître par rapport à la zone 2.

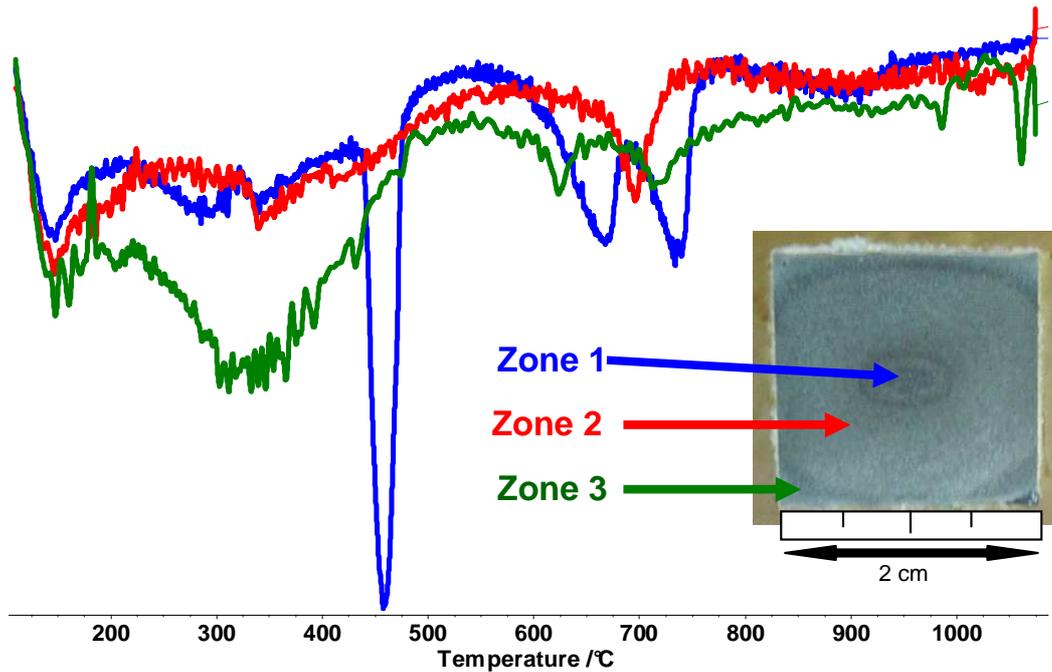


**Figure 3.20 – Cartographie des concentrations en carbone (à gauche) et en calcium (à droite) dans les zones 2 et 3 (les deux parties dégradées)**

Outre un déficit en calcium dans les deux zones dégradées, les analyses à la sonde EDS ont permis de mettre en évidence des rapports C/S des C-S-H décroissants du cœur vers le bord des monolithes de ciment. Les rapports C/S sont en moyenne de 2 dans la zone saine (zone 1), de 1,75 dans la première zone dégradée (zone 2) et de 0,8 dans la deuxième zone dégradée (zone 3). Ces valeurs montrent bien que les différentes zones représentent différents degrés d'altération au sein des monolithes de pâte de ciment.

### ➤ Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques montrent que la portlandite est encore présente à une teneur d'environ 20 % en masse dans la zone 1 de l'échantillon : cette zone n'a donc pas été atteinte par la lixiviation. La portlandite est par contre absente dans les deux autres zones du monolithe (zone 2 et 3). Les pics situés entre 650°C et 750°C correspondent aux pics de carbonates de calcium (figure 3.21) qui restent présents en faible teneur dans toutes les zones (entre 3 et 7 % en masse).



**Figure 3.21 – Courbes DTG des pâtes de ciment (E/C = 0,44) « sans échange » lixiviées trois mois à 80°C et pression atmosphérique**

➤ **Analyses en RMN du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{27}\text{Al}$**

La figure 3.22 montre les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour chaque zone. Les phases anhydres ( $Q^0$ ) sont en plus faibles quantités dans les deux zones dégradées. Ceci indique une poursuite de l'hydratation du ciment dans les zones dégradées associée à un plus grand taux d'hydratation (tableau 3.6).

Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  indiquent également une augmentation de la taille des pics pour les tétraèdres  $Q^2$  par rapport aux tétraèdres  $Q^1$  dans les deux zones dégradées, correspondant à une augmentation de la longueur moyenne des chaînes de silicates de C-S-H qui est certainement associée à la diminution du C/S de C-S-H. La longueur moyenne des chaînes de silicate passe de 4 à 10 tétraèdres de silice (tableau 3.6). Le taux d'hydratation augmente également dans les zones dégradées puisque les quantités de tétraèdres  $Q^0$  diminuent au fur et à mesure que l'on s'approche du bord des cubes de pâtes de ciment.

Un pic vers -90 ppm a été identifié dans la zone la plus dégradée et correspond certainement à des tétraèdres  $Q^3$  [SAO,06a]. Ces pics sont observés lors des processus de

formation de phases dont la structure se rapproche de celle de la tobermorite. Ceci est cohérent avec le rapport C/S voisin de 0,8 trouvé dans la zone 3.

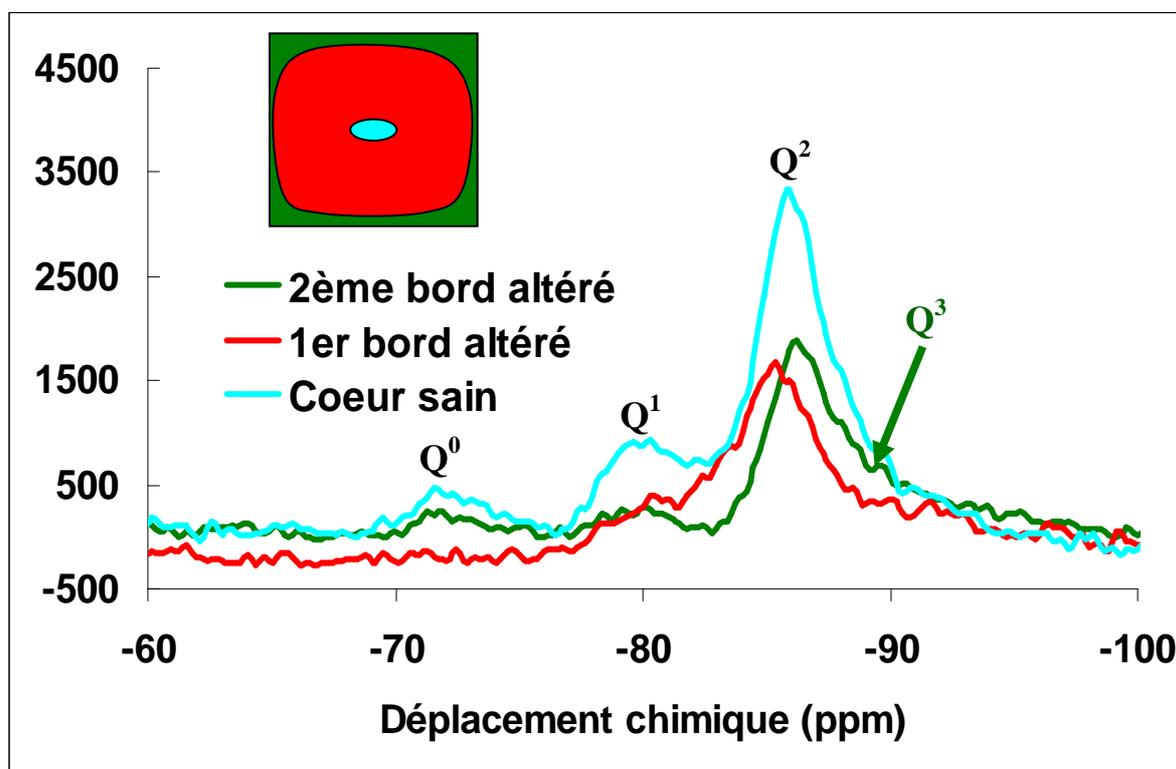


Figure 3.22 – Spectres RMN de  $^{29}\text{Si}$  des différentes zones de la pâte de ciment sans échange lixiviée 3 mois à  $80^\circ\text{C}$  et pression atmosphérique

	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Estimation de la longueur $l$ des chaînes silicatés	4,5	10,2	10,6
Taux d'hydratation	0,88	0,90	0,98

Tableau 3.6 – Tableau comparatif de la longueur des chaînes silicatées et du taux d'hydratation dans chaque zone de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à  $80^\circ\text{C}$  et pression atmosphérique

Le tableau 3.7 décrit la répartition de l'aluminium dans les phases présentes dans les trois zones des échantillons à partir des spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$ . Les spectres révèlent des substitutions du silicium par l'aluminium dans les C-S-H avec le pic vers 66 ppm qui devient très important dans la zone la plus dégradée (Figure 3.23). Ce pic pourrait correspondre, en partie, à l'incorporation d'Al dans la tobermorite qui commence à se former dans cette zone

dégradée (apparition des tétraèdres  $Q^3$  sur les spectres du silicium). Des observations similaires ont été effectuées par Le Saout et al. [SAO,06b]. Ceci est également cohérent avec la dissolution partielle des autres phases porteuses d'aluminium et notamment l'hydrogrossulaire (Tableau 3.7). L'AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté) reste stable dans le cœur sain (zone 1) et la première zone dégradée (zone 2), mais est partiellement dissous dans la partie la plus externe de l'échantillon (zone 3) qui est la zone la plus dégradée.

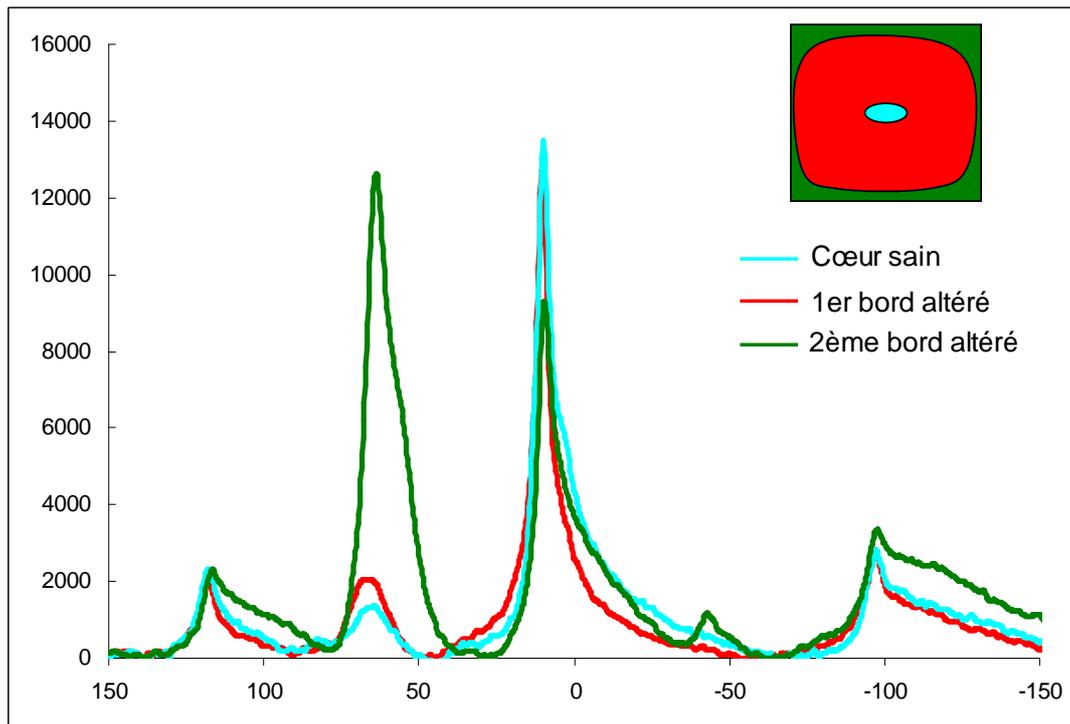


Figure 3.23 – Spectre RMN de  $^{27}\text{Al}$  des pâtes de ciment sans échange lixiviées 3 mois à  $80^\circ\text{C}$  et pression atmosphérique

Sans échange cœur sain			Sans échange 1er bord altéré			Sans échange 2ème bord altéré		
ppm	phases	%	ppm	phases	%	ppm	phases	%
80,69	Al(IV) : C2S-C3S	3,5	80,69	Al(IV) : C2S-C3S	1,1	80,69	Al(IV) : C2S-C3S	1,2
66,82	Al(IV) : C-S-H	12,1	66,82	Al(IV) : C-S-H	22,2	66,82	Al(IV) : C-S-H + Tobermorite	54,2
35,51	Al(V) : C-S-H	0,5	35,51	Al(V) : C-S-H	1,7	35,51	Al(V) : C-S-H	2,0
10,5	AFm	22,0	10,5	AFm	24,8	10,5	AFm	13,7
5	Hydrogrossulaire	54,2	5	Hydrogrossulaire	38,6	5	Hydrogrossulaire	14,8
12,5	katoïte	8,8	12,5	katoïte	11,5	12,5	katoïte	11,3

Tableau 3.7 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition de l'aluminium dans les phases pour les trois zones de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à  $80^\circ\text{C}$  et pression atmosphérique

### 3.3.2 Echantillons « avec échange » lixiviés un et trois mois

Une observation à l'œil nu indique que les échantillons lixiviés durant un et trois mois présentent globalement les mêmes épaisseurs dégradées. Cette épaisseur moyenne de 250 micromètres est très faible comparativement à ce qui avait été observé pour les échantillons sans échange. Ce résultat est également surprenant puisqu'il aurait été logique d'observer des épaisseurs dégradées plus importantes après trois mois de lixiviation par rapport à un mois.

Il est donc important de comprendre l'origine de ces résultats et notamment de savoir si la couche de calcite observée sur le pourtour de ces échantillons après maturation joue un rôle.

#### 3.3.2.1 Observations au MEB et analyses à la sonde EDS

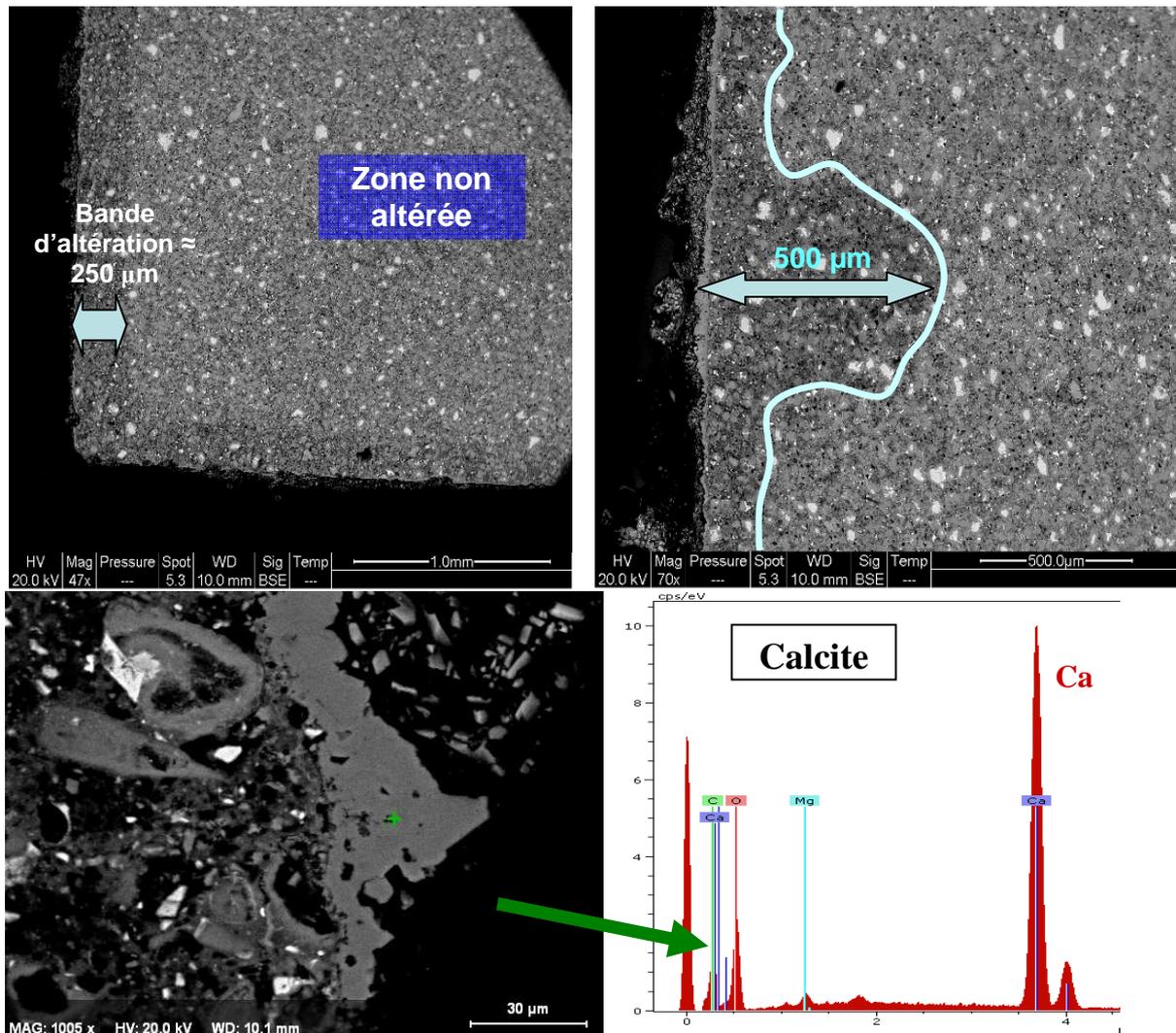
Les observations au MEB indiquent que la couche de calcite formée lors de la phase de maturation est toujours présente. En effet, nous avons observé tout autour de l'échantillon, une croûte minérale, épaisse de 10 à 60 micromètres. Les analyses chimiques par sonde EDS nous ont permis d'identifier la calcite (tableau 3.8) comme majoritairement constitutive de cette couche.

Eléments	Pourcentage atomique	Oxydes	Pourcentage - Poids d'oxyde
Carbone	19,16	CO <sub>2</sub>	42,08
Magnésium	0,75	MgO	1,50
Calcium	19,69	CaO	55,11
Oxygène	60,40	O	1,30

**Tableau 3.8 – Composition chimique de la couche située sur le pourtour des échantillons « avec échange » lixiviés 1 et 3 mois**

Nous retrouvons ainsi la couche de calcite formée lors de la maturation après un et trois mois de lixiviation des échantillons « avec échange » et son épaisseur a légèrement augmenté. Toutefois cette dernière ne s'est pas développée de manière homogène durant la lixiviation. Ceci pourrait expliquer que la dégradation plus importante à certains endroits de l'échantillon (Figure 3.24).

Les observations aux MEB confirment que l'épaisseur moyenne dégradée après lixiviation est comprise entre 200 et 250 micromètres en dehors des zones de contact avec le grillage (figure 3.24). L'épaisseur maximale dégradée s'élève à 500 micromètres et correspond aux endroits où les monolithes de pâtes de ciment étaient en contact avec le grillage en inox lors servant de support à ces derniers. La présence du grillage a ainsi certainement perturbé la formation de la couche de calcite ce qui a conduit à une zone lixiviée plus importante.



**Figure 3.24 – Couche de calcite formée durant la lixiviation (à gauche) et épaisseur dégradée (à droite) des échantillons « avec échange » après 3 mois**

### 3.3.2.2 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermiques réalisées sur les solides des deux zones indiquent que la portlandite est absente dans la zone dégradée. Par contre le centre des échantillons comporte environ 20 % en masse de portlandite ce qui indique que cette zone n'a pas été altérée.

Un pic important correspondant à la calcite est également observé dans cette zone dégradée (figure 3.25). La quantité est plus élevée qu'après maturation de l'échantillon puisque la teneur en calcite est d'environ 39 % en masse dans cette zone. Une teneur minime en carbonate de calcium d'environ 3 % (figure 3.25) est également trouvée comme précédemment au niveau de la zone non dégradée. L'hypothèse la plus probable sur la présence de calcite dans le cœur sain, est de considérer que le ciment contenait cette faible quantité de calcite.

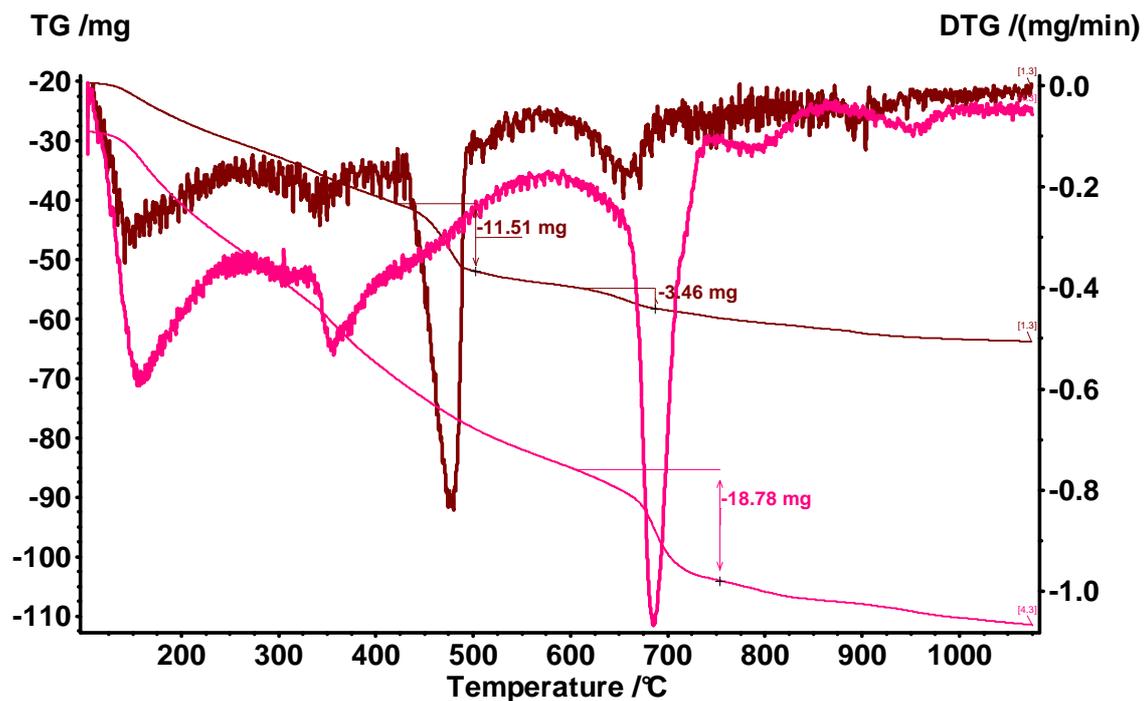


Figure 3.25 – Courbes DTG des pâtes de ciment (E/C = 0,44) « avec échange » lixiviées trois mois à 80°C et pression atmosphérique. Zone dégradée en rose – Zone saine en bordaux

### 3.3.2.3 RMN du $^{29}\text{Si}$ et du $^{27}\text{Al}$

La figure 3.26 montre les spectres de la RMN de l'aluminium qui sont quasiment identiques pour les deux zones des échantillons après trois mois de lixiviation à 80°C. Ceci

indique que la dégradation n'est pas significative au niveau de la fine couche dégradée en ce qui concerne les phases contenant l'Al (tableau 3.9).

De façon opposée, on peut dire à partir des résultats d'analyse thermique que la dégradation touche principalement la dissolution de la portlandite.

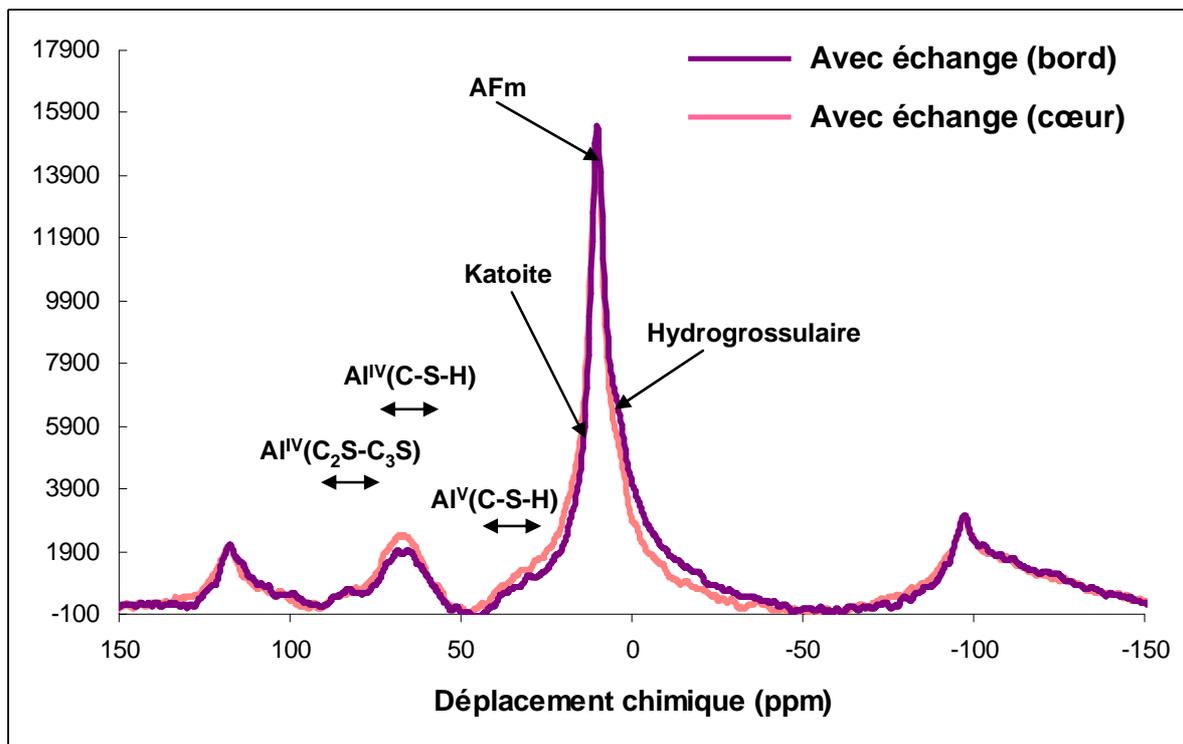


Figure 3.26 – Spectre de  $^{27}\text{Al}$  des pâtes de ciment « avec échange » lixiviées 3 mois à  $80^{\circ}\text{C}$  et pression atmosphérique

	Avec échange cœur sain			Avec échange bord altéré	
ppm	phases	%	ppm	phases	%
80,69	Al(IV) : C2S-C3S	2,88	80,69	Al(IV) : C2S-C3S	3,54
66,82	Al(IV) : C-S-H	14,98	66,82	Al(IV) : C-S-H	19,50
35,51	Al(V) : C-S-H	3,59	35,51	Al(V) : C-S-H	5,80
10,5	AFm	21,69	10,5	AFm	21,27
5	Hydrogrossulaire	48,59	5	Hydrogrossulaire	39,49
12,5	katoïte	8,27	12,5	katoïte	10,40

Tableau 3.9 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition de l'aluminium dans les deux zones de l'échantillon « avec échange » lixivié trois mois à  $80^{\circ}\text{C}$  et pression atmosphérique

### 3.3.3 La variation de porosité dans les deux types d'échantillon après lixiviation de trois mois à 80°C et pression atmosphérique

La porosité totale dans la zone non dégradée est semblable à celle de l'échantillon « avec échange ». Le tableau 3.10 indique des valeurs croissantes de la porosité totale dans la zone dégradée pour les échantillons « sans échange ».

Echantillons "avec échange" (valeur globale)	Cœur des échantillons "sans échange"	Bord des échantillons "sans échange"
30 %	32 %	38 %

Tableau 3.10 – Porosité totale des échantillons « avec échange » lixiviés un mois et « sans échange » lixiviés trois mois à 80°C

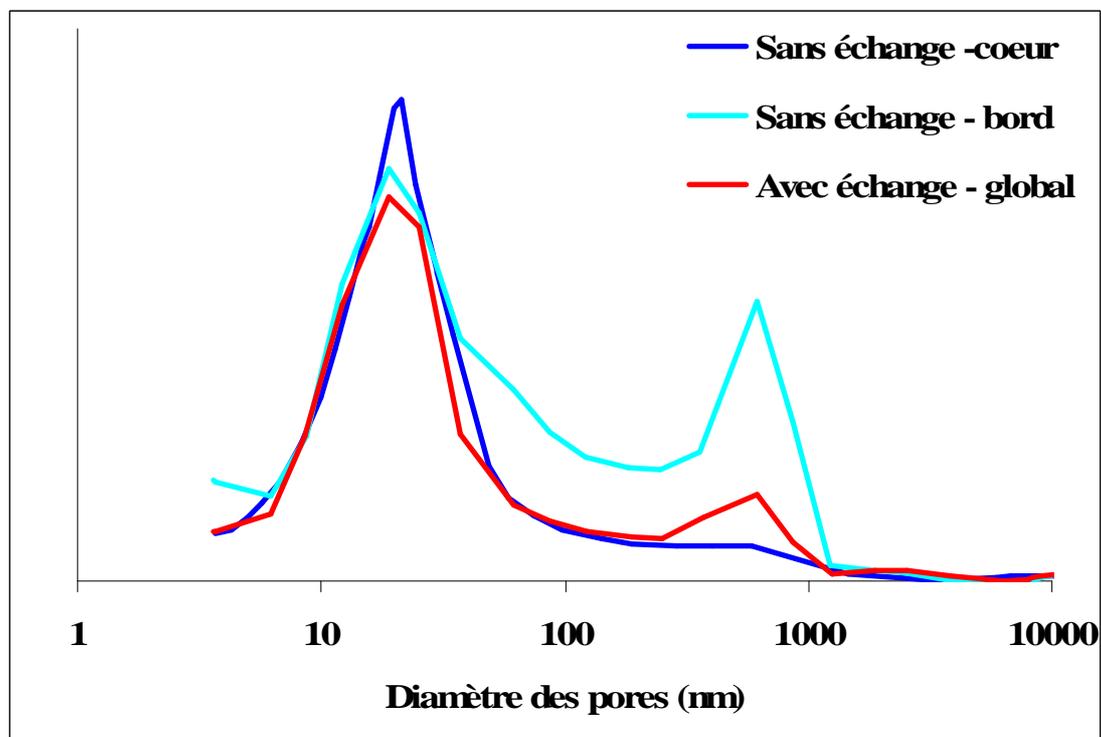


Figure 3.27 – Courbes de distribution poreuse pour les échantillons « avec » et « sans échange » lixiviés trois mois à 80°C et pression atmosphérique

L'augmentation de la porosité totale dans la zone dégradée est principalement due à l'apparition de macroporosité suite à la dissolution de la portlandite (Figure 3.27). Ce phénomène a certainement pour conséquence d'accroître la vitesse de transport de la saumure dans cette zone [BEN,92] [HAG,05b] [YAN,06].

### 3.3.4 pH des lixiviats pour les deux types d'échantillons

La figure 3.28 montre le pH en sortie de la cellule de lixiviation lors des essais à 80°C et pression atmosphérique pour les deux types d'échantillons. Logiquement, les valeurs de pH sont plus élevées pour les échantillons « sans échange », à cause d'une plus grande épaisseur lixiviée conduisant à de plus grandes quantités de portlandite dissoute.

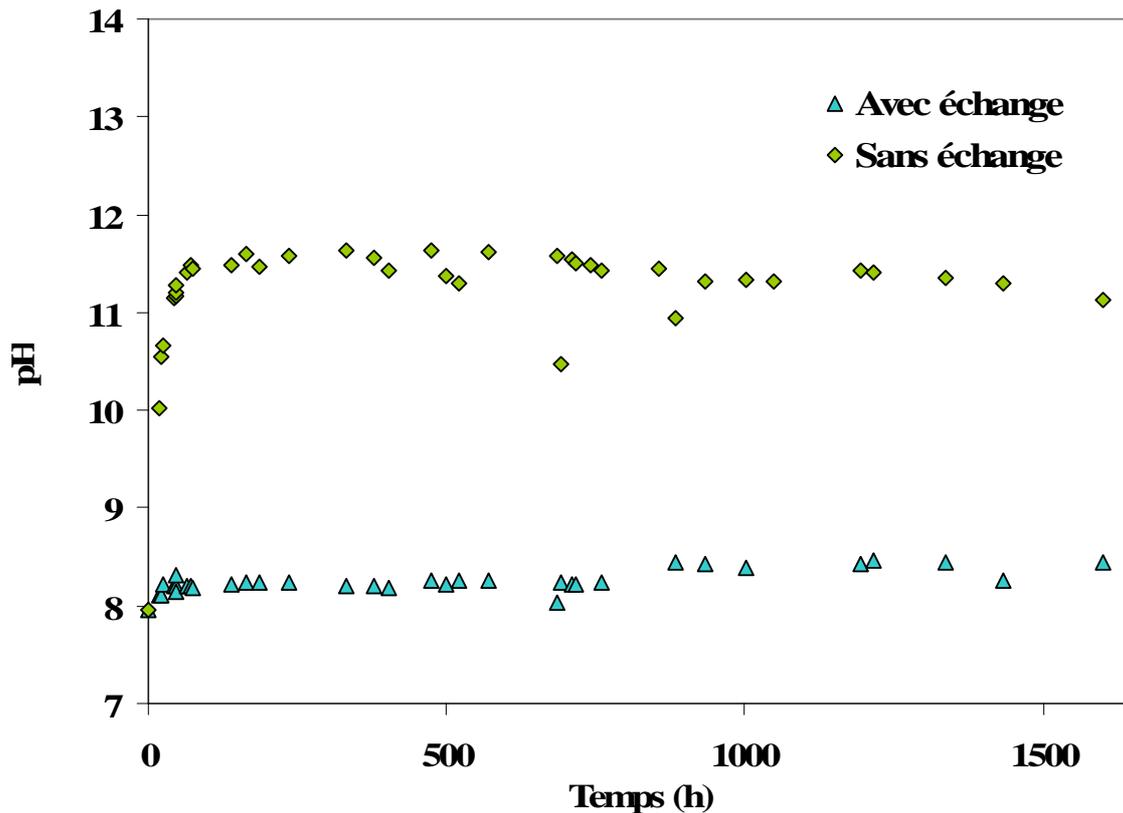


Figure 3.28 – pH des lixiviats en sortie de la cellule de lixiviation lors des essais à 80°C et pression atmosphérique pour les deux types d'échantillons

### 3.3.5 Synthèse des résultats

#### 3.3.5.1 La maturation à 80°C et 70 bar

Quel que soit le mode de maturation, avec ou sans échange, les pâtes de ciment sont fortement hydratées et contiennent les hydrates suivants : C-S-H dont le rapport C/S est d'environ 2 (donc supérieur à ce qui est mesuré à 25°C et 1 bar), portlandite, hydrogrenats (hydrogrossulaires et katoïte) et monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Les échantillons « sans échange » ne présentent pas d'altération chimique durant la maturation puisqu'ils sont maturés pratiquement en système clos (seul un trou de petit diamètre ayant été pratiqué dans les flacons pour maintenir l'échantillon en équilibre avec la vapeur d'eau saturante). Toutefois, ces échantillons qui ont été découpés après la maturation, présentent une zone altérée mais cette altération n'est pas chimique, elle doit être mécanique. Cette dernière, qui serait provoquée par la découpe des échantillons avant l'expérience de lixiviation, a une épaisseur d'environ 150 micromètres.

De façon opposée, les échantillons « avec échange » présentent une zone à la surface ayant commencé à se lixivier et qui a donné naissance à une couche de surface composée de calcite. Ce dernier point est certainement favorisé par les conditions statiques de maturation. Les diagrammes de diffraction ainsi que les courbes d'analyses thermiques indiquent que cette dégradation résulte de la dissolution partielle de la portlandite ainsi que de la décalcification partielle des C-S-H. Ce phénomène est lié au fait que le pH de la solution interstitielle de la pâte de ciment est d'environ 13 alors que celui de la saumure est de 7,7. Il y a donc un gradient de concentration en éléments (essentiellement de calcium et ions hydroxydes) qui induit une diffusion ionique entre la pâte de ciment et la solution agressive. Cette diffusion ionique crée des conditions de déséquilibre entre les phases présentes dans le matériau et la solution interstitielle de celui-ci. L'équilibre est donc rétabli par dissolution de certaines phases comme la portlandite dans ce cas précis, ou la précipitation d'autres phases [FAU,96] [ADE,92]. De plus, le dioxyde de carbone dissous dans la saumure peut également être responsable de la dissolution de la portlandite, conduisant à la formation de calcite selon l'équation suivante :



Cette carbonatation de la portlandite est en accord avec les analyses en DRX et en thermogravimétrie pour la surface de la pâte de ciment qui est constituée de calcite.

### 3.3.5.2 *Comportement en lixiviation à 80°C et pression atmosphérique*

#### **Echantillons « sans échange »**

Après trois mois de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique, les échantillons « sans échange » ont été fortement dégradés, avec une épaisseur totale lixiviée de 7 mm, qui correspond au front de dissolution de la portlandite. Cette épaisseur lixiviée est très importante comparativement à ce qui a été observé auparavant. Ainsi, Kamali [KAM-03] avait observé des épaisseurs dégradées seulement de 3,5 mm au bout de 114 jours de lixiviation pour des pâtes ciment ( $E/C = 0,4$ ) avec de l'eau pure. En dépit des conditions différentes de lixiviation, l'épaisseur de la zone dégradée des échantillons « sans échange » semble donc très importante. Une hypothèse pour expliquer ce résultat pourrait être basée sur l'impact de la découpe des échantillons qui, en créant une zone mécaniquement fragilisée sur les 150 premiers micromètres, pourrait accélérer la diffusion des ions.

La microstructure présente trois zones notées de 1 à 3 en passant respectivement du centre au bord des échantillons :

- Zone 1, située au cœur des monolithes contenant les hydrates observés avant la lixiviation avec notamment la présence de portlandite (20 %),
- Zone 2, correspondant à une première zone dégradée où la portlandite est absente et où le rapport C/S de C–S–H a diminué de 2 à 1,5,
- Zone 3, correspondant à une deuxième zone dégradée caractérisée par des rapports C/S faibles, d'environ 0,8, indiquant une structure proche de celle de la tobermorite, mais aussi par la disparition du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Les zones dégradées présentent également une augmentation de leur macroporosité liée à la dissolution des phases.

#### **Echantillons « avec échange »**

Après 3 mois de lixiviation, les échantillons « sans échange » ont été très faiblement dégradés sur une épaisseur d'environ 250  $\mu\text{m}$ . En effet, la couche de surface constituée de calcite formée lors de la maturation, s'est davantage développée durant la phase de lixiviation, formant ainsi une « croûte » à la surface des monolithes qui ralentit voire même stoppe la

diffusion, et donc, limite la dégradation. Ceci est parfaitement mis en évidence par le fait que l'épaisseur dégradée reste constante entre 1 et 3 mois de lixiviation contrairement aux échantillons « sans échange ». Ainsi, au début de l'expérience, avant que la couche de calcite soit efficace, la zone dégradée s'est accrue pour atteindre en moyenne une valeur de 250  $\mu\text{m}$ . La portlandite est totalement dissoute dans cette zone.

L'effet limitant de la couche de calcite est aussi mis indirectement en évidence au niveau des zones de contact entre le cube et son grillage support. En effet à ce niveau, on observe la présence de vacuoles épaisses de 500 micromètres, signe que la couche de calcite a eu plus de difficulté à faire une couche homogène et protectrice à ce niveau. La littérature renseigne bien l'effet de couche minérale limitant la diffusion, et ce phénomène a été observé lorsqu'une pâte de ciment est soumise à la lixiviation par les eaux minéralisées [VER,02] [KAM,03a]. Ainsi, cette précipitation à la surface de ces pâtes de ciment est due à la saturation locale en calcium vis-à-vis du carbonate de calcium à l'interface ciment/saumure.

### 3.3.5.3 Conclusion

Les conditions de cure sont donc des facteurs clés influençant ultérieurement le mécanisme et la cinétique de lixiviation des pâtes de ciment. Donc le comportement à long terme du matériau est tributaire des conditions d'hydratation et de maturation, spécifiquement si la solution lixiviante induit la formation d'une couche protectrice carbonatée à l'interface ciment/roche. Avec la saumure utilisée pour l'étude, une couche de calcite est apparue et a donc joué un rôle majeur sur le transport du fluide dans le matériau, et aussi sur le taux de lixiviation. Toutefois cette dernière a été générée en conditions statiques, et des conditions dynamiques certainement observées dans un environnement de puits pourraient conduire à un résultat différent. Il convient également d'ajouter que des précipités ont également été retrouvés au fond des flacons après lixiviation des pâtes de ciment, essentiellement pour les échantillons « sans échange ». Un diagramme de diffraction des rayons X est présenté dans l'annexe 3. Il met en évidence la présence d'halite, d'aragonite, de calcite magnésienne ainsi que de sylvite (KCl). La saumure devient donc légèrement sursaturée vis-à-vis de ces phases en température. Cependant ces précipitations n'ont presque pas modifié la composition de la saumure durant les essais de lixiviation à la vue du volume de solution utilisé lors des essais de lixiviation et la faible quantité de ces sels qui a été formée.