Formulation et caractérisation de bétons bas pH

Maud Codina[*,*], Céline Cau-dit-Coumes[**], Jérôme Verdier[***], Patrick Le Bescop[****]**

[*]*Andra, Service Colis et Matériaux, Parc de la Croix Blanche, 1/7 Rue Jean Monnet, 92298 Châtenay Malabry,*

maud.codina@cea.fr

[**]*CEA Marcoule, DTCD/SPDE/L2ED, BP 17171, 30270 Bagnols sur Cèze cedex*

celine.cau-dit-coumes@cea.fr

[***]*INSA-UPS Toulouse, LMDC, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex*

verdier@insa-toulouse.fr

[****]*CEA, Saclay, DPC/SCCME/LECBA, 91191 Gif sur Yvette*

patrick.le-bescop@cea.fr

RÉSUMÉ. *Des études sont menées pour mettre au point et caractériser un béton peu réactif dans un environnement argileux, utilisable dans la construction de structures pour le stockage en profondeur de déchets radioactifs. Des pouzzolanes (constituants riches en silice telles que les cendres volantes et la fumée de silice) et du laitier sont ajoutés au ciment Portland pour diminuer le pH de la solution interstitielle du matériau à 11. Les liants binaires et ternaires étudiés présentent des concentrations alcalines dans la solution porale très faibles (1 à 5 mmol/L), ce qui diminue le pH d'au moins une unité comparé à un témoin de CEM I. Ils ont des échauffements inférieurs à 20°C (en conditions semi adiabatiques). Les bétons mis en œuvre ont une résistance en compression supérieure à 70 MPa après un an de cure, un retrait total courant (de -350 à -500 µm/m) et ils présentent une ouvrabilité plastique.*

ABSTRACT. *Investigations are carried out to formulate and characterize low-alkalinity and low-heat cements which would be compatible with an underground waste repository environment. Pozzolans (high-silica product as fly ash and silica fume) and blast furnace slag are added to Portland cement to decrease cement pore solution pH to 11. The alkali content of the interstitial solution (≈ 1 to 5 mmol/L) of blends is strongly reduced which decreases the pH by more than one unity as compared with control samples. The blends exhibit a low heat output (inferior to 20°C). Concrete designed have a compressive strength superior to 70 MPa after one year of curing in 100% RH, a low shrinkage (-350 to -500µm/m) and it is possible to prepare workable concrete despite very high amounts of pozzolans in the blends.*

MOTS-CLÉS : *ciments bas pH, pouzzolanes, formulation, stockage profond.*

KEYWORDS: *low-alkalinity cement, pozzolans, formulation, underground waste repository.*

1. Contexte et objectifs

L'une des options à l'étude pour la gestion des déchets nucléaires de moyenne et haute activité à vie longue est le stockage en formation géologique profonde (Andra , 2005). L'Andra (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs) a implanté un laboratoire souterrain à -500m de profondeur dans une formation argileuse du Callovo-Oxfordien à Bure dans la Meuse. Les concepts de stockage aujourd'hui envisagés reposent sur un système modulaire permettant la gestion distincte de divers types de colis disposés dans des alvéoles accessibles par des galeries de manutention. La fermeture des galeries s'effectuerait à l'aide de bouchons d'argile gonflante s'appuyant sur des ouvrages massifs de béton. L'une des principales préoccupations, dans le contexte d'un scellement mixte béton / argile, est la dégradation chimique et physique de l'argile sous l'effet du pH élevé de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire classique (type Portland) et de la forte augmentation de température engendrée par l'hydratation du ciment au sein d'éléments très massifs. Des recherches ont donc été engagées pour mettre au point un béton présentant une meilleure compatibilité avec l'argile. Une alternative pourrait consister à utiliser des bétons dits « bas pH » (pH de la solution interstitielle inférieur à 11 afin de limiter les perturbations chimiques induites par un fluide alcalin dans des matériaux argileux), à faible chaleur d'hydratation (échauffement sur mortier inférieur à 20°C) et à haute résistance mécanique, facteur de pérennité des ouvrages.

2. Solution envisagée

Le paramètre le plus difficile à atteindre est un pH inférieur à 11 pour la solution porale d'un matériau cimentaire. Le pH est imposé par la phase la plus soluble jusqu'à sa dissolution totale (Berner, 1992). La dégradation du matériau peut être décrite par la séquence suivante (Snellman, 2005) : dissolution des hydroxydes alcalins (NaOH et KOH) : pH ≈ 13,5 puis de la portlandite (pH ≈ 12,5) ensuite dissolution incongruente des C-S-H : pH décroissant de 12,5 à 10 puis dissolution congruente des C-S-H : pH décroissant de 10 à 9 et enfin dissolution de la silice.

Pour obtenir un pH de 11, il faut donc limiter autant que possible la teneur en alcalins dans la solution interstitielle, consommer la portlandite de sorte que le pH soit contrôlé par l'équilibre de dissolution des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et diminuer le rapport CaO/SiO_2 (C/S) des C-S-H. Les mélanges de ciments silico-calciques et de pouzzolanes (constituants riches en silice) ont été sélectionnés pour cette étude car l'ajout de pouzzolanes à des ciments Portland classiques présente plusieurs avantages. La portlandite ($Ca(OH)_2$), formée lors de l'hydratation du ciment Portland, présente une faible résistance mécanique et est en partie responsable du pH élevé de la solution interstitielle (tampon à pH ~12,5). La réaction pouzzolanique la convertit en C-S-H secondaires ($CaO\text{-}H_2O + SiO_2 \rightarrow CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$). De plus le rapport C/S des C-S-H diminue, ce qui réduit leur pH

d'équilibre et accroît leur capacité de sorption des alcalins (Hong *et al.*, 1999 ; Brouwers *et al.*, 2002), très solubles et responsables des valeurs les plus élevées du pH des solutions interstitielles. Enfin, le ciment est dilué par les ajouts ce qui favorise une faible chaleur d'hydratation.

3. Matériel utilisé et Méthodes

3.1. *Compositions des matières premières*

Le Tableau 1 récapitule les compositions des produits utilisés lors de cette étude.

	CEM I[a]	CEM V[b]	FS[c]	CV[d]	Laitier[e]
CaO	67,41	46,42	0,40	5,52	42,3
SiO_2	22,84	29,44	95,00	49,48	36,2
Al_2O_3	2,7	11,36	0,60	29,17	11,1
Fe_2O_3	1,84	3,20	< 0,05	6,23	0,97
MgO	0,81	3,02	0,30	2,08	7,6
MnO	non mesuré	0,11	non mesuré	0,08	0,15
Na_2O	0,14	0,21	<0,20	0,58	< 0,20
K_2O	0,23	1,06	0,29	1,22	0,34
SO_3	2,23	2,81	< 0,20	0,64	non mesuré
S^{2-}	< 0,01	0,16	< 0,10	non mesuré	0,9
P_2O_5	non mesuré	0,58	non mesuré	0,70	<0,70
TiO_2	non mesuré	0,64	non mesuré	1,61	0,51
Perte au feu	1,72	1,48	3,10	2,20	< 0,10

Tableau 1. *Compositions des produits utilisés ([a]ciment Portland CEM I 52,5 PM ES CP2 (Lafarge, Le Teil), [b]CEM V/A 42,5 N CE PM ES CP1 NF (Calcia, Airvault), [c]fumée de silice densifiée ChrysoSilica, [d]cendres volantes, [e]laitier moulu (Calcia, Ranville)).*

Les granulats sont des calcaires (pas de réaction alcali-silice) concassés de coupures 0/5 mm, 5/8 mm et 8/12 mm. Un superplastifiant (SP) haut réducteur d'eau est utilisé (ChrysoFluid Optima 175).

3.2. *Etudes sur pâtes de ciment*

Des extractions de solutions interstitielles sont effectuées sur des pâtes de ciment âgées de 6 mois confectionnées avec un rapport E/L (masse d'eau / masse de liant) = 0,5. L'extraction de solutions interstitielles se fait sur des éprouvettes cylindriques de 10 cm de haut et 6,7 cm de diamètre, par enfoncement d'un piston d'extrémité conique. L'appareil utilisé est une presse d'une force maximale de 3000 kN (WALTER BAI 102/3000-HK4). Après extraction sous vide, la solution porale est

transportée dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote pour mesurer son pH à l'abri du CO_2 atmosphérique. Les pH sont mesurés avec un Titroline étalonné entre pH 7 et 12,45 avec correction de température.

3.3. *Etudes sur mortiers*

La chaleur dégagée lors de l'hydratation des ciments est suivie par calorimétrie semi-adiabatique de Langavant en mesurant à intervalles de temps réguliers la température au cœur de mortiers (rapports massiques E/L = eau/liant = 0,5 et S/L : sable/liant = 3). Le cahier des charges du béton fixe en effet ce mode de mesure pour la valeur de l'échauffement maximum (20°C).

3.4. *Etudes sur bétons*

3.4.1. *Etat frais*

Trois mesures sont effectuées sur le béton à l'état frais : le pourcentage d'air occlus, la masse volumique apparente et l'affaissement mesuré au cône d'Abrams.

3.4.2. *Etat durci*

Après le gâchage, les éprouvettes sont conservées dans une salle humide (100% HR et 20°C) pendant 24h puis démoulées. Les stabilités dimensionnelles des bétons conservés à 20°C sous air (50% HR) sont étudiées par suivi longitudinal d'éprouvettes 7*7*28 cm pendant 1 an. Les caractéristiques mécaniques des bétons sont mesurées à l'échéance d'un an sur des éprouvettes cylindriques 11*22 cm conservées dans une salle humide (100% HR). Les porosités accessibles à l'eau sont mesurées par pesée hydrostatique sur des tranches de 5cm d'épaisseur, issues d'éprouvettes 11*22 cm conservées à 20°C et 100% d'humidité durant un minimum d'un an.

4. Recherche exploratoire de liants bas pH - Hydratations accélérées

Une sélection de formulations satisfaisant au critère suivant : le pH de la solution en équilibre avec le matériau hydraté est inférieur à 11, est effectuée à l'aide d'un protocole expérimental permettant l'hydratation totale du matériau cimentaire. Les mesures de pH sont alors réalisées sur des suspensions cimentaires de rapport massique eau/liant égal à 9. Des billes d'alumine sont ajoutées au réacteur contenant la suspension et fermé ultérieurement de façon hermétique, dans le but d'éroder, sous l'effet de l'agitation, la couche d'hydrates se formant autour des grains anhydres. La surface de ces derniers est ainsi réexposée à l'eau, ce qui favorise l'hydratation en éliminant la couche d'hydrates isolant les réactifs de la solution. Différentes formules sont étudiées : des mélanges binaires constitués d'une pouzzolane à cinétique rapide (FS ou métakaolin) et de CEM I (la proportion de pouzzolanes dans le liant varie de 30 à 60%), des mélanges ternaires constitués

d'une pouzzolane à cinétique rapide (FS ou métakaolin), d'une pouzzolane à cinétique lente (CV) et de CEM I et d'un mélange ternaire constitué de FS, de laitier et de CEM I. Le Tableau 2 regroupe les résultats obtenus lors de cette étude et exploités grâce à la Méthodologie de la Recherche Expérimentale (Mathieu, 1997). Sur une courbe le pH est constant.

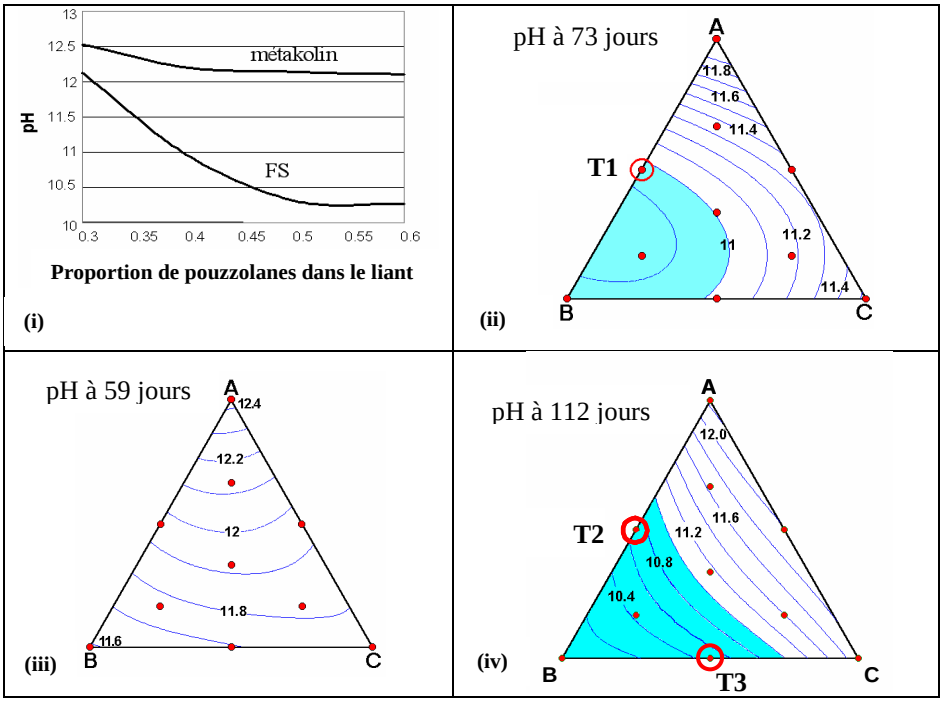

Tableau 2. *pH en fonction de la quantité de pouzzolane à cinétique rapide (FS ou métakaolin) dans un mélange binaire (i) et variation au cours du temps du pH de la suspension cimentaire pour le ternaire CEM I – FS – CV (ii), CEM I – métakaolin – CV (iii) et CEM I – FS – Laitier (iv), (A = 55% CEM I – 15% FS ou métakaolin – 30% CV ou laitier, B = 20% CEM I – 50% FS ou métakaolin – 30% CV ou laitier, C = 20% CEM I – 15% FS ou métakaolin – 65% CV ou laitier)*

Ces recherches préalables permettent de sélectionner différents liants : ***B (60% CEM I et 40% FS)*** issu de l'étude du mélange binaire (i) où 40% de FS suffit à obtenir un pH inférieur à 11 ; ***T1 (37,5% CEM I, 32,5% FS et 30% CV)*** qui est sélectionné sur la base de différents critères : pH de la solution en équilibre avec le matériau hydraté inférieur à 11 (figure (ii)), teneur limitée en FS afin de réduire le coût du matériau, les problèmes de mise en œuvre et le retrait endogène, présence de CV pour limiter la demande en eau, réduire la chaleur d'hydratation et améliorer les résistance à long terme et teneur significative en CEM I pour obtenir des résistances

mécaniques élevées ; ***T2 (37,5% CEM I, 32,5% FS et 30% laitier)*** issu de l'étude du mélange ternaire (iv) dans lequel le laitier remplace les CV en comparaison avec T1, il s'agit de comparer l'influence des CV et du laitier ; ***T3 (20% CEM I, 32,5% FS et 47,5% laitier)***, extension de la formule T2, dans laquelle la teneur en CEM I est diminuée de 37,5% à 20% pour limiter l'échauffement et la production de portlandite et la teneur en laitier est augmentée pour conserver des résistances mécaniques correctes ; ***Q (60% CEM V et 40% FS)*** est choisi pour étudier les interactions entre les quatre composés utilisés : le CEM I, les CV, la FS et le laitier.

5. Etude de la solution interstitielle de pâtes de ciment

L'évolution chimique n'est contrôlée que par celle du liant dans la mesure où les granulats ne sont pas alcali-réactifs. Comme par ailleurs l'extraction de la solution interstitielle est plus aisée que sur béton, il a été choisi de caractériser la solution interstitielle des différentes pâtes de ciment.

Le Tableau 3 présente une synthèse des différents pH mesurés sur les solutions extraites par compression.

Liant	CEM I	CEM V	B	T1	T2	T3	Q
pH mesurés sur les solutions extraites	13,2 13,1	13,4	12,6	12,2 12,2	12,4	12,0 11,9	12,5

Tableau 3. *pH des solutions porales extraites par compression sur plusieurs pâtes de ciment âgés de 6 mois*

Certains essais (CEM I, T1 et T3) sont doublés afin d'apprécier la répétabilité de la méthode d'extraction. Cette dernière est bonne, les pH mesurés sur des pâtes de ciment similaires sont semblables. Les mesures de pH des différentes solutions porales des liants bas pH montrent qu'après 6 mois de cure les valeurs de pH sont comprises entre 12,2 et 12,6. Ces pH sont certes supérieurs à 11 mais restent inférieurs d'une unité au pH d'une solution interstitielle d'un CEM I ou d'un CEM V. L'analyse cationique de ces solutions met en évidence leurs très faibles teneurs en alcalins : $[Na^+]$ = 3 à 4 mmol/L et $[K^+]$ = 1 à 3 mmol/L. Ces concentrations sont de 20 à 200 fois plus faibles que celles d'un ciment Portland peu dosé en alcalins (Taylor, 1997). Moins de 1% des alcalins initialement introduits dans le matériau subsistent dans la solution interstitielle ce qui explique en partie la baisse de pH.

6. Formulation de bétons

Dans les sites de stockage profond des déchets nucléaires, les liants bas pH pourraient entrer dans la composition de bétons à haute résistance et faible chaleur d'hydratation. Les essais présentés dans cette section ont donc pour objectif de

formuler de tels matériaux sur la base du cahier des charges suivant : ouvrabilité plastique, résistance à la compression du matériau hydraté supérieure à 70 MPa à long terme, faible retrait et échauffement inférieur à 20°C sur mortiers en conditions semi adiabatiques. La méthode de formulation classique basée sur la méthode de Dreux pour un ciment Portland est ici modifiée compte tenu de la nature du liant (fortement dosé en pouzzolanes) et du cahier des charges. Le squelette granulaire (proportions de sable, de petits et gros gravillons) est déterminé par la méthode de Dreux. Le dosage en liant résulte d'un compromis entre la résistance souhaitée et un faible échauffement. Le rapport E/L est fixé à 0,4. Ce dosage en eau est a priori compatible avec la résistance en compression visée et entraînerait un affaissement plastique du béton. Cependant, les formulations subissent par la suite un double ajustement du rapport E/L et du pourcentage de SP en fonction de leur composition et de l'ouvrabilité souhaitée. Le pourcentage de SP doit rester inférieur à 1,5 car la présence et l'impact de matière organique à long terme dans les ouvrages de stockage n'est pas clairement identifié pour le moment. Le rapport E/L doit lui rester inférieur à 0,45 en vue d'atteindre une résistance élevée. La composition des bétons formulés à partir des liants sélectionnés plus haut est récapitulée dans le Tableau 4. Les gâchées se font dans un malaxeur humide de 60L.

	CEM I	B	T1	T2	Q4
E/L	0,4	0,42	0,4	0,42	0,45
%superplastifiant	0,75	1,4	1,3	1,3	1,45
E (kg/m^3)	160	168	160	168	180
L (kg/m^3)	400	400	400	400	400
Sable (0/5) (kg/m^3)	823	823	823	823	823
Petits gravillons (5/8) (kg/m^3)	187	187	187	187	187
Gros gravillons (8/12) (kg/m^3)	861	861	861	861	861

Tableau 4. *Composition des bétons étudiés*

6.1. *Caractérisation de l'état frais*

Le Tableau 5 regroupe les caractéristiques des matériaux cimentaires à l'état frais.

Référence liants	Masse volumique apparente (kg/m^3)	Air occlus (%)	Affaissement en cm	Echauffements (°C)
CEM I	2447	1,8	10	21,1
B	2476	2,5	8,5 puis 11,5 après re malaxage	15,9
T1	2391	2,1	12,5	10,9
T2	2406	1,9	13 à T0 et 16 à T+30'	13,2
Q	2339	2,6	10	14,5

Tableau 5. *Caractéristiques des différents bétons à l'état frais et échauffements mesurés sur mortiers normalisés*

La quantité d'air occlus est voisine de celle retenue dans la phase de formulation (20L/m^3). Elle est maximale pour les compositions (B et Q) contenant le dosage en SP le plus élevé. Les affaissements sont tous supérieurs à 10 cm, respectant l'ouvrabilité demandée dans le cahier des charges Dans les mortiers, la fraction volumique de liant est supérieure à celle des bétons, les échauffements obtenus avec les mortiers sont donc majorants. A l'exception du témoin, ils sont tous inférieurs à 20°C et diminuent avec la teneur en clinker.

6.2. *Caractérisation de l'état durci*

Le Tableau 6 regroupe les caractéristiques des bétons durcis.

Référence liant	Résistance en compression à un an (MPa)	Retrait total à un an (µm/m)	Porosité (à l'eau) (%)
CEM I	72	- 373	10,7
B	80	- 479	14,4
T1	77	- 400	14,5
T2	85	-506	15,0
Q	70	- 422	16,1

Tableau 6. *Résistances en compression, retrait total et porosité des bétons bas pH à l'échéance d'un an*

Les valeurs des résistances en compression sont toutes supérieures à 70 MPa après un an de cure. Les bétons élaborés entrent donc dans la catégorie des bétons haute performance. T2 présente la résistance la plus importante (85MPa), c'est le béton contenant le maximum de liant hydraulique (67,5%). Les retraits se stabilisent au bout d'une centaine de jours. C'est T2 qui présente l'instabilité dimensionnelle la plus importante avec -506 µm/m, due peut être à la présence de laitier (Lee *et al.*, 2006). Les ajouts engendrent des retraits plus importants que le témoin de CEM I, cependant aucun critère n'a réellement été établi dans le cahier des charges concernant cet aspect. Les liants bas pH présentent des porosités plus élevées que le ciment Portland, ces résultats ont déjà été observés sur des bétons contenant une grande quantité d'ajouts (Carcasses *et al*, 2005). Cependant, d'après la littérature, les coefficients de diffusion restent faibles dans les ciments avec de fortes teneurs en ajouts dû à une porosité fine.

7. Conclusions, perspectives

Par rapport au cahier des charges initial, les premiers résultats de l'étude sont encourageants. La très faible concentration en alcalins obtenue dans la solution porale est un atout important qui permettra une diffusion plus lente du panache alcalin dans le milieu géologique, et réduira son potentiel agressif. Des essais sont

engagés afin de préciser l'action de la fumée de silice et/ou des C-S-H sur la rétention des alcalins.

La méthodologie mise en œuvre a permis d'atteindre les objectifs fixés. Les bétons formulés présentent un faible échauffement, une haute résistance mécanique et une ouvrabilité plastique malgré des dosages en pouzzolanes très supérieurs à ceux habituellement pratiqués. Afin d'évaluer leur durabilité, le comportement chimique à long terme de pâtes de ciment sera étudié à l'aide d'expériences de lixiviation par de l'eau pure. L'analyse expérimentale (étude des éléments lixiviés, de l'épaisseur dégradée,…) fournira les données d'entrée à une modélisation couplant chimie et transport. L'objectif sera d'identifier les mécanismes de dégradation mis en jeu.

Remerciements

Ce travail entrant dans le cadre d'une collaboration entre plusieurs organismes de recherche, nous remercions Mr Jean-Pierre Ollivier (INSA), Mr Xavier Bourbon (Andra) et Mr Laurent Petit (EDF) pour leur soutien scientifique.

Andra, "*Report on Clay – Evaluating the Feasibility of a Geological Repository in Clay Formation*", ISBN 2-951-0108-8-5, 2005, p.238

Berner U.R., "Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment", *Waste Management*, vol. 12, 1992, p. 201-219

Brouwers H.J.H., Van Eijk R.J., "Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC", *Cement and Concrete Research*, vol.33, 2003, p.191-196

Carcasses M., Julien S., Schiettekate M., « Conclusions on the performance of materials based on chlortest project », *European Project Chlortest*, Alicante, 1-2 Décembre 2005

Hong S-Y., Glasser F.P., "Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase", *Cement and Concrete Research*, vol.29, 1999, p.1893-1903

Lee K.M., Lee H.K., Lee S.H., Kim G.Y., "Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace", *Cement and Concrete Research*, 2006

Mathieu D., Phan Tan Luu R., « Approche Méthodologique des Mélanges » dans « Plans d'expériences, application à l'entreprise », *Ouvrage collectif édité par Droesbecke J.J., Fine J., Saporta G., Editions Technip*, Paris, 1997, p. 279-310

Snellman M. , Vieno T., "Long term safety aspects of the use of cement in a repository for spent fuel", Proceedings. "*R&D on low pH cement for a geological repository*",2nd Workshop, Madrid , 15-16 Juin 2005

Taylor H.F.W., "*Cement chemistry, 2nd ed*", Thomas Telford, Londre, 1997