

Propriétés physico-chimiques et comportement mécaniques des matériaux cimentaires sous irradiation gamma

M. Robira^{1,2,3}

¹ Tractebel Engineering – Le Delage, 5 rue du 19 Mars 1962 92622 Gennevilliers CEDEX France

² Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, GeM UMR 6183, Centrale Nantes – Université de Nantes - CNRS, 1 rue de la Noe, 44321 Nantes.

³ Laboratoire SUBATECH – IMT Atlantique, CNRS/IN2P3, Université de Nantes, 4 rue Alfred Kastler 44307 Nantes cedex 3 France

maxime.robira@gmail.com

RÉSUMÉ. Le projet du Centre Industriel de stockage Géologique ou CIGEO porté par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) permettra de stocker les déchets de moyenne activité à vie longue et haute activité à 500 mètres de profondeur dans des galeries en béton construites dans une couche d'argilite. L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les effets des rayonnements gamma de faible débit de dose sur le comportement physico-chimique et hydro-thermo-mécanique du béton. Des expériences à différentes échelles ont donc été réalisées au cours de cette thèse. Des mortiers et des pâtes de ciment ont été irradiés dans un irradiateur gamma ($E = 0,667 \text{ MeV}$, $LET = 0,23 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) sur le site du cyclotron Arronax (Saint-Herblain, France). La variation des résistances en flexion et en compression a été déterminée pour différents types de matériaux (mortier humide, sec et carbonaté et pâte cimentaire sèche et carbonatée) montrant une importante diminution des propriétés mécaniques. Ces variations ont été expliquées par des études physico-chimiques (MET, indentation, DRX, RMN ...) de silicates de calcium hydratés (C-S-H), phase prédominante du béton, montrant une modification sous rayonnement gamma. Les résultats microscopiques et macroscopiques ont ainsi été comparés afin de comprendre l'évolution d'un matériau cimentaire sous rayonnement gamma de faible débit de dose.

ABSTRACT. The project of Centre Industriel de stockage Géologique or CIGEO supported by Andra (French Agency for Radioactive Waste Management) will allow storing long-lived intermediate-level and high-level wastes at 500 meters deep in concrete galleries built in an impermeable argillaceous rock. The main objective of this study is to understand the effects of lower dose rate external gamma irradiations on the physical-chemical and hydro-thermo-mechanical behavior of concrete which could be used in the CIGEO structures and elements. A multiscale and multi-physics experimental protocol has been established during this PhD work. Mortar and cement paste specimens have been irradiated in a gamma irradiator ($E = 0.667 \text{ MeV}$, $LET = 0.23 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) and subsequently subjected to bending and compressive mechanical stress tests. These irradiations have been performed at the ARRONAX cyclotron facility (Saint-Herblain, France). The variations of compressive and bending strength after irradiation have been measured for different materials (humid, dried and carbonated mortar and cement pastes) showing a high decrease of mechanical properties. Mechanical variations have been explained by the study of physical-chemical evolution (TEM, NMR, XRD, indentation ...) of calcium silicate hydrates (C-S-H), the major phase composing the concrete which can be modified under gamma radiation. Microscopic and macroscopic results were successfully compared to explain the evolution of the cementitious materials under low dose rate of gamma radiation.

MOTS-CLÉS : mortier, irradiation, propriétés mécaniques, gamma, C-S-H, CIGEO

KEY WORDS: mortar, irradiation, mechanical properties, gamma irradiation, CSH, CIGEO

1. Introduction

Le projet du Centre industriel de stockage Géologique ou CIGEO [AND 17] porté par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) permettra, s'il est autorisé, de stocker les déchets MA/VL (Moyenne Activité Vie Longue) et HA (Haute activité) à 500 mètres de profondeur dans une couche d'argilite grâce à un réseau de galeries en béton. A 500 mètres de profondeur le béton de la structure sera donc soumis à des contraintes mécaniques telles que la pression du milieu géologique (20 MPa) ainsi que des contraintes physico-chimiques dues aux radiations émises par les containers de déchets radioactifs dont le débit de dose a été déterminé par l'Andra équivalent à environ 1 Gy/h au contact de la structure [AND 05]. La figure 1 résume la structure d'une galerie de stockage du complexe Cigéo, les différents états possibles du béton (carbonaté/sain) ainsi que les conditions d'utilisations prévues.

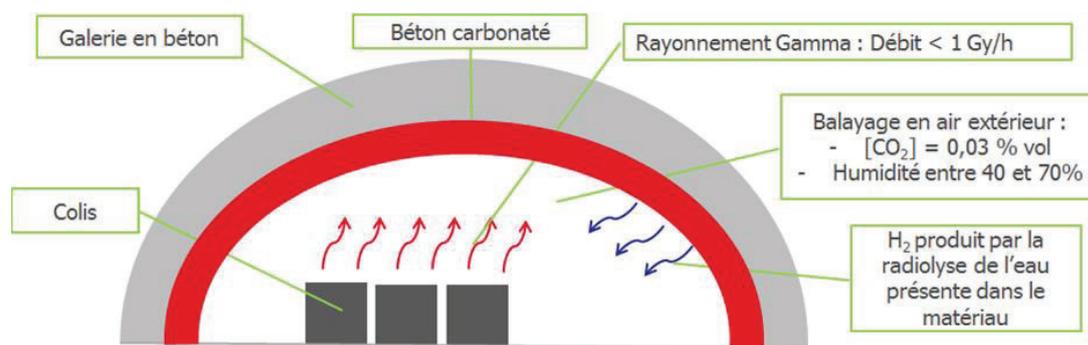


Figure 1. Représentation schématique de la coupe d'une galerie de stockage avec en rouge la zone de béton carbonaté et en gris la zone de béton sain.

L'un des premiers mécanismes concernant la dégradation des bétons sous rayonnement gamma implique la production d'hydrogène à la suite de la radiolyse de l'eau présente au sein du matériau [BOU 08] [KON 13]. La radiolyse de l'eau est un phénomène connu mais les résultats physiques qui en découlent sont rarement étudiés. Récemment, une compilation des données de la littérature démontre une modification du comportement mécanique des matériaux cimentaires lors d'une irradiation neutronique [FIE 15]. En effet, la littérature montre une dégradation des résistances en compression et en flexion sous irradiation. De plus, bien que les études sous rayonnement gamma soient moins nombreuses, certains auteurs confirment ces observations. Il est cependant important de noter que ces études ont été menées sous des débits de dose extrêmement importants (neutron : 10^{20} n.cm⁻², gamma : 10⁸ Gy) [HIL 78]. Peu d'études traitent des effets des rayonnements gamma sur les matériaux cimentaires et encore moins à faible débit de dose. Ces études ont toutefois tendance à révéler les mêmes diminutions des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires irradiés [MAR 18].

L'objectif principal de cette thèse était donc de déterminer et comprendre les effets des irradiations gamma de faible débit de dose sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de matériaux cimentaires, des mortiers aux hydrates purs, utilisés dans la construction du complexe Cigéo grâce à des techniques expérimentales innovantes à plusieurs échelles. L'analyse multi-échelle inédite qui a pu être menée a ensuite permis d'identifier certains des paramètres influençant les différents mécanismes de dégradation mis en jeu [ROB 18].

2. Protocole expérimental

2.1. Matériaux d'étude

Dans un souci de dimensionnement et de représentativité, des échantillons de mortier ont été irradiés en remplacement du béton réellement utilisé dans la structure du complexe. Ces échantillons ont été préparés à

l'aide d'un ciment CEM I (ULTRACEM 52,5 N SR3PM) mélangé à du sable calcaire 0/4 mm. La composition (tableau 1) a été déterminée afin d'être la plus représentative d'un béton à haute performance type utilisé pour le stockage de déchets radioactive et possédant une résistance en compression à 28 jours de 70 MPa. La préparation des pâtes cimentaire est identique à celle des mortiers en supprimant le sable présent.

Ciment (kg/m ³)	Sable calcaire 0/4 mm (kg/m ³)	Eau (kg/m ³)	E/C	Air (L/m ³)
566	1344	270	0,43	20

Tableau 1. Composition des mortiers.

Trois séries de mortiers (sec, carbonaté et humide) et deux séries de pâtes cimentaires (sèche et carbonatée) composées de 6 échantillons ont ainsi été préparées sous la forme d'éprouvettes prismatiques de dimensions $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. Pour chaque série, 3 échantillons ont été exposés à des irradiations gamma à l'aide d'une source Cs¹³⁷ de 661 keV, 123,4 TBq. Les 3 éprouvettes restantes ont été entreposées en chambre tempérée afin de servir de référence. Les doses cumulées reçues par les éprouvettes de mortiers ont été déterminées égales à 257 kGy et à 85,7 kGy dans le cas des éprouvettes de pâtes cimentaires. Les différents cycles de préparation sont résumés sur la figure 2.

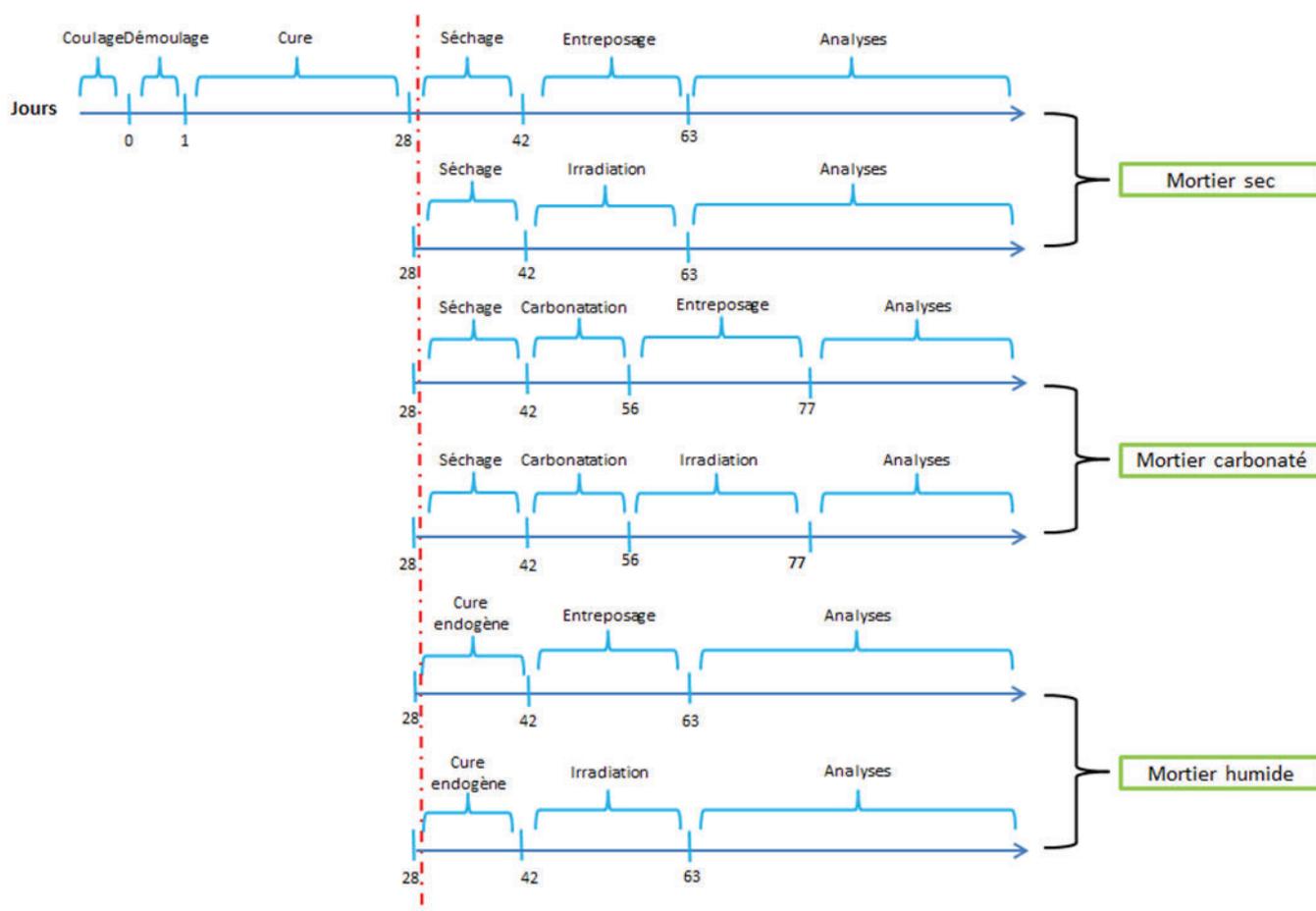


Figure 2. Description des différentes séries de mortiers étudiées.

Afin de bien comprendre le comportement de matériaux cimentaires sous rayonnement gamma de faible débit de dose, il est important de comprendre le comportement des phases le composant. Dans cette optique,

deux types de silicates de calcium hydratés ou C-S-H ont été synthétisés afin d'atteindre des rapports Calcium/Silicium de 0,8 et 1,2. Pour se faire, un mélange d'eau ultra pure, de CaO (préalablement calciné à 1000°C pendant 24 h afin d'éliminer toute trace de carbonates) et de fumées de silice (SiO₂) a été réalisé selon les proportions détaillées dans le tableau 2 [GRA 16].

	C-S-H 1,2	C-S-H 0,8
m (H ₂ O)	400g	400g
m (CaO)	4,8022 g	3,886 g
m (SiO ₂)	4,2017 g	5,205 g

Tableau 2. Masse d'eau, de chaux et de fumée de silice utilisées pour la synthèse de C-S-H.

Une fois la solution prête, cette dernière a été agitée pendant un mois dans un flacon en polyéthylène. Le gel de C-S-H obtenu après filtration des solutions a ensuite été séché en présence de gel de silice pendant un mois afin d'obtenir une poudre de C-S-H contenant une teneur en eau minimale. Pour chaque C-S-H 400 mg de poudre ont été placés dans des cellules en PEEK (polyétheréthércétone) pour des doses cumulées de 13, 33, 87, 140 et 180 kGy dans le cas du C-S-H de C/S de 0,8 et de 22, 45, 78, 118, et 203 kGy dans le cas du C-S-H de C/S de 1,2. De la même manière de la portlandite pure, de la calcite et des mélanges C-S-H/portlandite ont été irradiés.

2.2. L'irradiateur gamma

Toutes les irradiations menées au cours de cette thèse ont été réalisées dans un irradiateur gamma GSM D1 (Gamma-Service Medical) sur le site du cyclotron Arronax (figure 3). L'irradiateur comprend une source ¹³⁷Cs (661 keV, activité : 123,4 TBq) dans sa partie inférieure ainsi que divers plateaux permettant l'irradiation des échantillons à différentes hauteurs. Chaque cellule d'irradiation est positionnée sur une plaque de plexiglas percée permettant d'obtenir une position fixe de débit de dose connu. Chaque débit de dose reçu par chaque échantillon a été déterminé par la méthode de Fricke [FRI 66] ainsi que par simulation via code Monte-Carlo-N-Particule transport (MCNP) [BRI 00]. Tous les échantillons ont été irradiés dans des cellules en PEEK permettant un contrôle de l'atmosphère au cours de l'irradiation, le PEEK étant un matériau ne réagissant pas face aux irradiations.

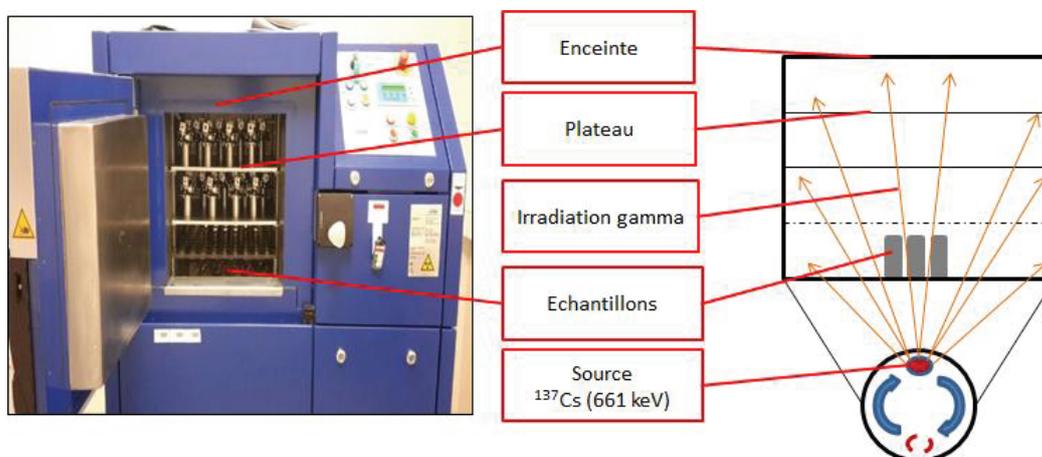


Figure 3. Photo et représentation schématique de l'irradiateur gamma.

2.3. Méthodes analytiques

A la suite des irradiations des études physico-chimiques telles que des analyses par spectroscopie Raman ou microscopie électronique à transmission ont été réalisées sur l'ensemble des C-S-H. Dans le cas des éprouvettes de mortiers et de pâtes cimentaires, des essais mécaniques ont été effectués dans l'optique de déterminer les résistances en flexion et en compression avant et après irradiation. Des études du comportement mécaniques ont également été réalisées sur l'ensemble des échantillons telles que la mesure de la porosité et la mesure de la dureté via une méthode de microindentation (figure 4) [HIL 18]. Afin de corréliser ces résultats a des évolutions physico-chimiques, des essais complémentaires ont également été réalisés tels que des analyses par diffraction des rayons X (DRX), de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la spectroscopie par réflectance totale atténuée (ATR), des analyses thermogravimétriques (ATG) ou encore la mesure du module d'Young. Ces résultats ne seront toutefois pas présentés ici.

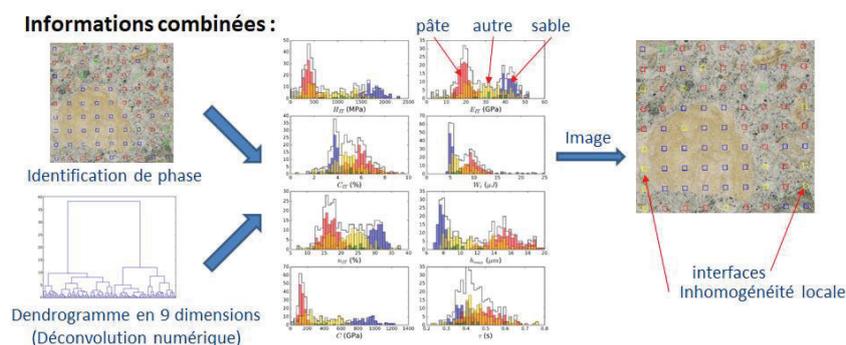


Figure 4. Méthode de déconvolution des données d'indentation obtenues sur des éprouvettes de mortiers. Couplage entre indentation et microscopie optique.

3. Analyse des résultats

3.1. Pâtes cimentaires et mortiers

Les résistances en flexion et en compression ont donc été déterminées dans le cas des pâtes cimentaires et des mortiers avant et après irradiation. Les résultats obtenus sur mortiers sont présentés figure 5.

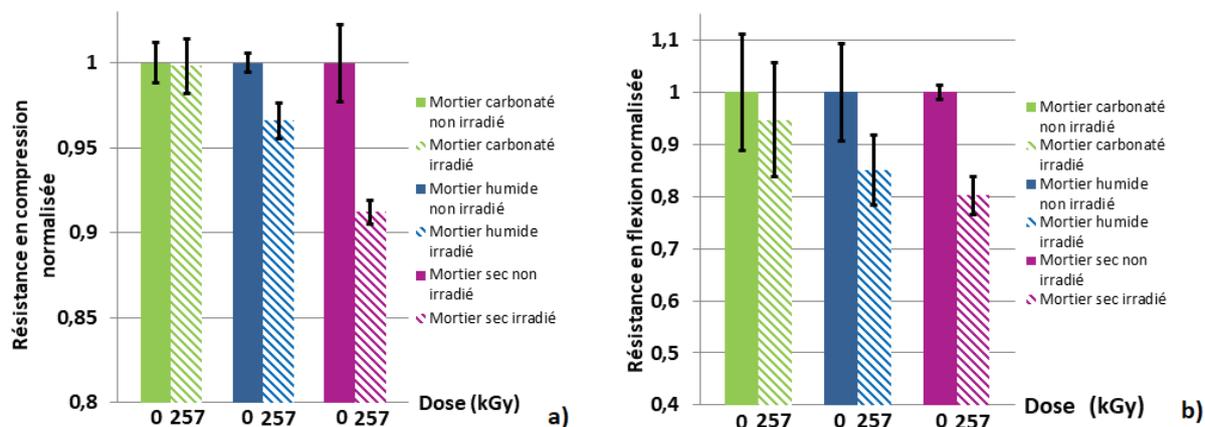


Figure 5. Résistances normalisées en compression a) et en flexion b) d'éprouvettes de mortier sec (violet), humide (bleu), carbonaté (vert), non irradiés (solide) et irradiés (hachuré).

Une diminution significative (t test < 1) des résistances en compression et en flexion des éprouvettes de mortier a été observée dans le cas des échantillons humides (resp. 4 % et 15 %) et secs (resp. 9 % et 20 %). Aucun changement n'a été observé dans le cas des éprouvettes de mortier carbonatées, la calcite ne semble donc pas être une phase sensible aux irradiations gamma de faible débit de dose. De plus la différence de comportement entre mortier humide et sec démontre une influence importante de la quantité d'eau sur le comportement mécanique sous irradiation. Des conclusions similaires peuvent être déduites des essais menés sur les pâtes de ciment même si la variabilité des résultats est plus importante. Aucune modification physico-chimique majeure n'a pu être observée (DRX, ATR, ATG) excepté une modification de la porosité (figure 6). En effet, la porosité montre une diminution du diamètre de pore médian révélant un décalage de la macroporosité vers la microporosité.

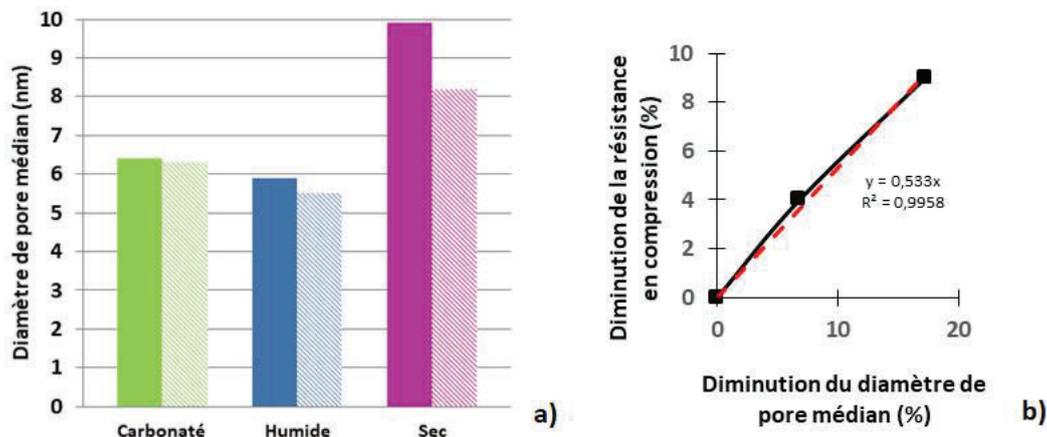


Figure 6. Diamètre de pore médian mesuré pour les différentes séries de mortier, carbonaté (vert), humide (bleu) et sec (violet). Mortier non irradié (solide) et mortier irradié (hachuré) a) et relation entre la résistance en compression et la variation du diamètre de pore médian b).

Enfin les diminutions mécaniques des propriétés des mortiers sont confirmées par des essais de micro-indentation qui révèlent aussi une évolution sensible des propriétés de fluage des mortiers irradiés non carbonatés.

3.2. Silicates de calcium hydratés

Les C-S-H ou silicates de calcium hydratés sont décrits comme des chaînes de tétraèdres de silice plus ou moins longues formant ainsi des feuillets liés par des couches de calcium. La quantité de calcium ainsi que la longueur des chaînes silicatées définissent le C-S-H, on parle alors de C/S ([calcium]/[silicium]) pouvant aller ainsi de 0,66 à 1,7, les faibles C/S correspondant à des chaînes longues et une concentration en calcium intermédiaire faible (inverse pour les C/S élevés). Dans le cas des phases pures, à une échelle macroscopique, les études d'indentation révèlent donc un comportement similaire pour les deux C-S-H (diminution importante de la dureté H_{IT}) après irradiation. A une échelle microscopique, le C-S-H de C/S 1,2 démontre une organisation à courte distance suite à un réarrangement des feuillets composant le C-S-H (augmentation de la cristallographie du C-S-H 1,2 révélée par microscopie électronique à transmission, figure 7) résultant en une modification de la longueur des chaînes silicatées et la création de tétraèdres pontant entre les feuillets (augmentation de la quantité de Q3 déterminée par spectroscopie Raman).

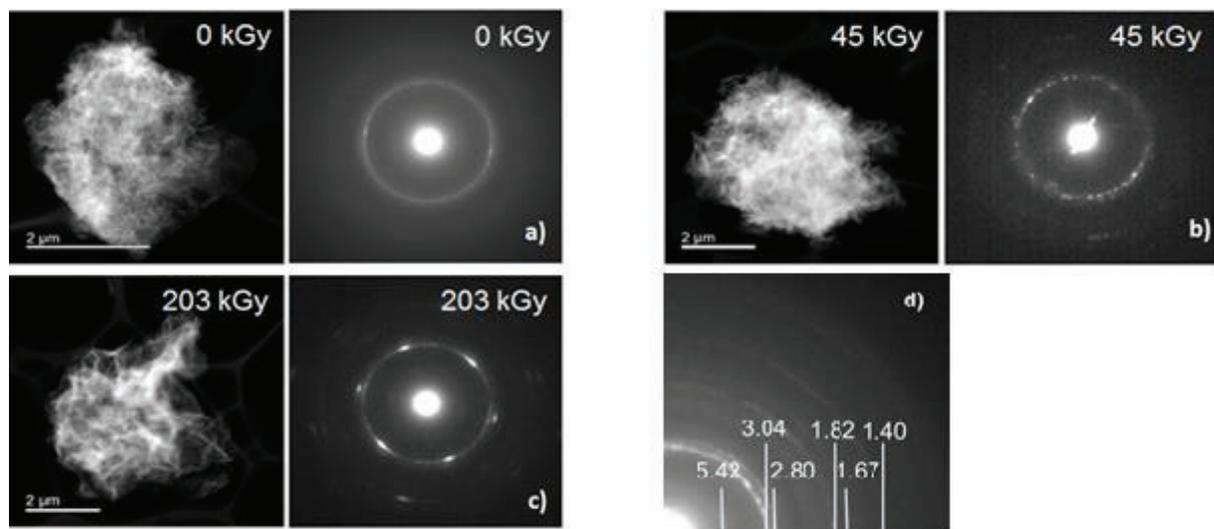


Figure 6. Analyse MET d'une poudre de C-S-H de C/S 1,2 ayant reçu une dose de 0 kGy a), 45 kGy b) et 203 kGy c). Image d'un grain de C-S-H (gauche) et anneaux de diffraction associés (droite) Modèle de la tobermorite confirmé par indexation d).

D'un autre côté, le C-S-H de C/S 0,8 démontre une augmentation du désordre initialement présent au sein du matériau suite à une dégradation des tétraèdres pontant Q3 résultant en une amorphisation du matériau. L'évolution des quantités des différentes espèces de tétraèdres Q1 (tétraèdre de fin de chaîne), Q2b et Q2p (tétraèdre composant la chaîne) et Q3 (tétraèdre pontant) composant les feuillets sont répertoriés sur la figure 8.

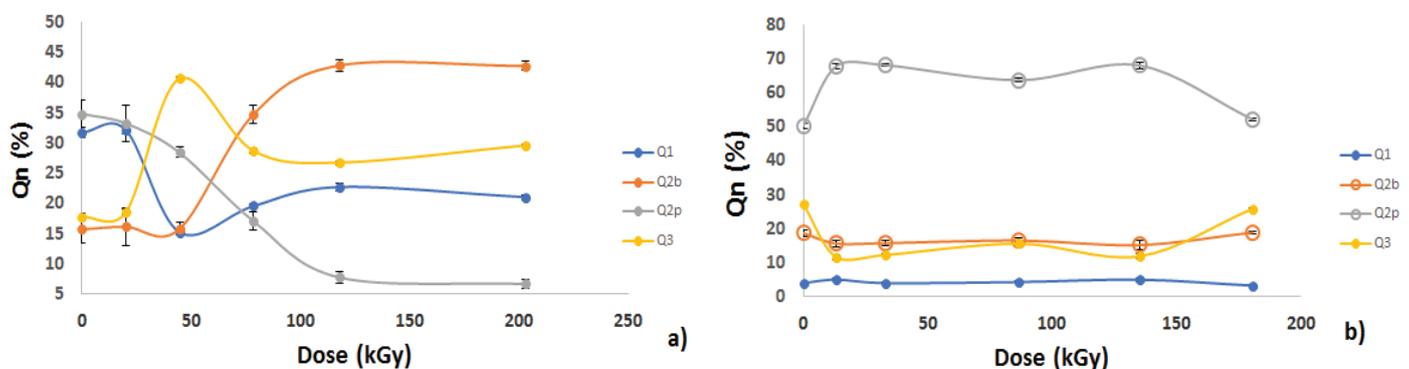


Figure 7. Evolution des quantités des espèces Q_n pour un C-S-H de C/S 1,2 a) et de C/S 0,8 b) après irradiation gamma d'après analyse des spectres Raman.

Ce changement de comportement a également été observé lors de la lixiviation de poudre de C-S-H (avant et après irradiation) dans de l'eau ultra pure révélant une modification des quantités de silicium et de calcium relâchés en solution. Les irradiations ont donc bien un impact au niveau des feuillets constituant le C-S-H.

De plus, bien que prédominante, la phase C-S-H n'est pas l'unique phase présente au sein du matériau. Les essais réalisés sur des mélanges de C-S-H et de portlandite dans les proportions observées au sein des matériaux cimentaires ont révélé des comportements complexes qui ne sont pas toujours la combinaison des comportements observés pour les phases individuelles seules. On note ainsi que l'effet des rayonnements gamma semble être atténué par la forte présence de calcium amené par la portlandite. Les variations cristallographiques ainsi que la variation des quantités des Q_n ne sont plus observable. De même on ne note aucune variation des caractéristiques mécaniques comme observé lors de l'irradiation des C-S-H seuls.

4. Conclusion

Des analyses physico-chimiques et mécaniques ont été réalisées sur des échantillons de mortier (sec, humide et carbonaté), de pâtes cimentaires (sèche et carbonatée), ainsi que sur deux types de silicates de calcium hydratés de C/S 0,8 et 1,2 après irradiation gamma de faible débit de dose. Les analyses mécaniques montrent un comportement identique à celui observé dans la littérature lors d'une irradiation gamma de fort débit de dose. En effet, une diminution des résistances en compression et en flexion ont été observées pour des éprouvettes de mortier après irradiation. Cette diminution semble être influencée par la teneur en eau au sein du matériau ainsi que la présence ou non de calcite. Cependant, aucun changement physico-chimique n'a pu être mis en évidence.

Dans le but d'expliquer ces variations mécaniques, une étude de différentes phases pures telles que les C-S-H, la portlandite ou encore un mélange des deux a été menée. Deux types de C-S-H ont ainsi été synthétisés, irradiés et analysés, avec des rapports C/S de 0,8 et 1,2. Il a ainsi été mis en évidence une diminution de la dureté dans les deux cas, corrélable avec une modification de l'agencement ainsi que de la longueur des chaînes composant le matériau. Cependant, le comportement d'une phase unique ne peut être attribué au comportement de cette même phase en présence d'autres comme le montrent les essais sur les mélanges de phase.

Les résultats obtenus mènent à une meilleure compréhension des phénomènes de dégradation des matériaux cimentaires par les rayonnements. Des études à plus long terme permettraient de mieux dimensionner les ouvrages sensibles et même estimer l'occurrence d'éventuels désordres tout au long de leur durée de vie.

Bibliographie

- [AND 17] ANDRA, "Projet Cigéo," p. 23, 2017.
- [AND 05] ANDRA, "Evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation," 2005.
- [BOU 08] P. BOUNIOL AND E. BJERGBAKKE, "A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium," *J. Nucl. Mater.*, vol. 372, pp. 1–15, 2008.
- [BRI 00] J. F. BRIESMEISTER, "MCNP TM – A General Monte Carlo N – Particle Transport Code Version 4C," no. Mars 2000.
- [FIE 15] K. G. FIELD, I. REMEC, AND Y. LE PAPE, "Radiation effects in concrete for nuclear power plants - Part I: Quantification of radiation exposure and radiation effects," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 282, pp. 126–143, 2015.
- [FRI 66] H. FRICKE AND E. J. HART, *Chemical Dosimetry, Radiation Dosimetry*. New York, 1966.
- [GRA 16] S. GRANGEON, F. CLARET, C. ROOSZ, T. SATO, S. GABOREAU, AND Y. LINARD, "Structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates: Insights from X-ray diffraction, synchrotron X-ray absorption and nuclear magnetic resonance," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, pp. 771–783, 2016.
- [HIL 18] B. HILLOULIN, M. ROBIRA, AND A. LOUKILI, "Coupling statistical indentation and microscopy to evaluate micromechanical properties of materials: Application to viscoelastic behavior of irradiated mortars," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 94, pp. 153–165, 2018.
- [HIL 78] H. HILSDORF, J. KROPP, AND H. KOCH, "The Effects of Nuclear Radiation on Materials Properties of Concrete," *ACI SP 55*, pp. 223–251, 1978.
- [KON 13] O. KONTANI, S. SAWADA, M. TAKIZAWA, AND O. SATO, "Evaluation of irradiation effects on concrete structure - Gamma-ray irradiation tests on cement paste," *Proc. ASME 2013 Power Conf.*, pp. 1–8, 2013.
- [MAR 18] I. MARUYAMA *ET AL.*, "Impact of gamma-ray irradiation on hardened white Portland cement pastes exposed to atmosphere," *Cem. Concr. Res.*, vol. 108, pp. 59–71, 2018.
- [ROB 18] M. ROBIRA, B. HILLOULIN, A. LOUKILI, G. POTIN, X. BOURBON, AND A. ABDELOUAS, "Multi-scale investigation of the effect of c irradiations on the mechanical properties of cementitious materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 186, pp. 484–494, 2018.