
Durabilité des interfaces béton Portland/mortier de géopolymère

Catherine A. Davy^{1,2}, Sandy Lanier^{1,2}, Marie-Claude Willemetz¹, Thierry Dubois¹, C. Cau-Dit-Coumes³, D. Lambertin³

¹ Ecole Centrale de Lille, CS20048, 59651 Villeneuve d'Ascq, auteur correspondant : catherine.davy@centralelille.fr

² UCCS UMR CNRS 8181, Cité Scientifique, 59650 Villeneuve d'Ascq

³ Commissariat à L'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), Direction de l'Energie Nucléaire, Département de recherche sur les technologies pour l'Enrichissement, le Démantèlement et les Déchets, Service d'Etude des technologies pour l'Assainissement-Démantèlement et l'Etanchéité, Laboratoire d'étude des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement, Centre de Marcoule, 30207 Bagnols sur Cèze Cedex

RÉSUMÉ. Cette étude présente les résultats d'un essai de durabilité accéléré, qui quantifie la perméabilité à l'eau cimentaire des bétons Portland et de géopolymères, et son évolution temporelle. L'essai impose un gradient de pression d'eau à un échantillon pluri-centimétrique. Il est appliqué à (1) un béton à hautes performances à base de ciment Portland composé (CEMV) de référence, à (2) un mortier de géopolymère (GP) avec ou sans NaF testé seul ou (3) en interface avec le béton CEMV. Les interfaces béton/mortier GP sont perpendiculaires ou parallèles au flux d'eau imposé. Le béton et le mortier de GP testés seuls ont des perméabilités du même ordre de grandeur (10^{-18} m²). Le NaF stabilise la perméabilité à l'eau du mortier de GP dans le temps, et améliore la répétabilité des mesures. Pour les interfaces, on constate une chute de la perméabilité dans le temps, attribuée à la formation de phases composées de carbonates de sodium et potassium hydratés, correspondant aux ions Na⁺ et K⁺ présents dans l'eau cimentaire et probablement carbonatés au contact de l'air ambiant.

ABSTRACT. This experimental study quantifies the water permeability of various cement-based materials, when subjected to a given pressure gradient of the typical pore water of Portland cement (pH=13). It is an accelerated durability test applied to (1) High Performance Concrete (HPC) based on composed CEMV Portland cement, used as a reference, to (2) a mortar based on geopolymer with or without NaF (used as a corrosion inhibitor in situ), and (3) to interfaces between HPC and GP mortar. These interfaces are either perpendicular or parallel to the water flow. GP mortar and HPC tested alone have similar permeabilities (on the order of 10^{-18} m²). NaF stabilizes water permeability of GP mortar, and improves measurement repeatability. For the interfaces, water permeability decreases significantly over time (i.e. over several days injection), attributed to the formation of potassium and/or sodium carbonate hydrates. The latter are related to Na⁺ and K⁺ ions present in the injected pore water, which probably sustain carbonation upon contact with ambient air.

....
....
....
....
....
....
....
....

MOTS-CLÉS : durabilité, perméabilité, eau cimentaire, béton à hautes performances, géopolymère, interfaces
KEY WORDS : durability, permeability, cement pore water, high performance concrete, geopolymer, interfaces

1. Introduction – Contexte et objectifs

Dans le contexte du stockage à long terme de déchets radioactifs (projet CIGEO et stockage de surface) géré par l'Andra, certains déchets ne permettront pas une encapsulation dans des bétons à base de ciment Portland pur ou composé. En particulier, les alliages de magnésium ou d'aluminium sortent de leur domaine de passivation électro-chimique dans l'environnement imposé par l'eau porale des ciments Portland (pH de l'ordre de 13), ce qui génère de la corrosion et une formation significative de dihydrogène. Dans ce contexte, différentes matrices cimentaires d'encapsulation ont été proposées. Parmi elles, les géopolymères (GP) sont bien adaptés aux déchets d'alliages de magnésium métallique [ROO-13]. Un scénario de confinement de ce type de déchets consisterait à déposer les déchets dans un sur-conteneur en béton au ciment Portland, et à le remplir avec un mortier de GP pour éviter le contact entre le déchet et le béton Portland. A l'heure actuelle, la durabilité des interfaces entre le béton Portland et ces nouveaux mortiers n'est pas connue, d'autant que le pH typique de l'eau porale des GP est de l'ordre de 9-11, c'est-à-dire 2 à 4 degrés de pH de moins que l'eau porale typique du béton Portland.

L'objectif de cette étude, effectuée dans le cadre du programme fédérateur NEEDS Déchets et gérée par l'Andra, est d'analyser la durabilité des interfaces entre béton usuel (au ciment Portland composé CEMV) et mortier de GP, sous l'effet de l'eau porale imposée par le béton (pH de l'ordre de 13.3). Pour cela, un essai accéléré de durabilité a été conçu et mis en œuvre au laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille (affilié à l'ex-laboratoire LML UMR CNRS 8107). Il est utilisé pour imposer un gradient de pression d'eau cimentaire aux interfaces placées parallèlement ou perpendiculairement au flux de l'eau (Fig. 1).

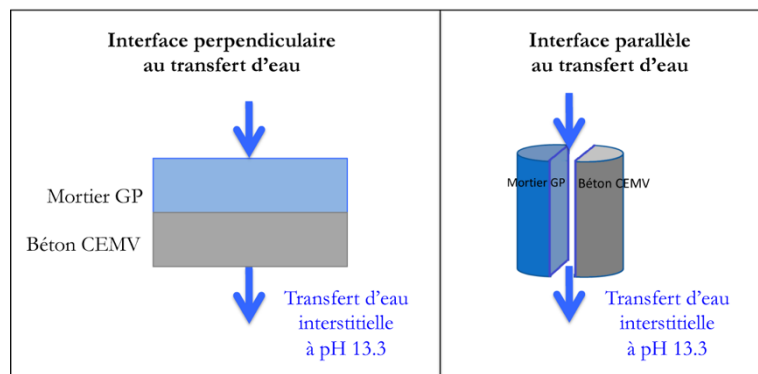


Figure 1. Principe des échantillons d'interface de mortier GP/béton CEMV soumis au flux d'eau cimentaire typique du béton CEMV.

2. Matériaux et méthodes

Les mortiers de GP pour cette étude ont été confectionnés selon [LAM-13] afin d'obtenir une formulation molaire pour le GP de $(1 \text{ Na}_2\text{O}; 3,8 \text{ SiO}_2; 1 \text{ Al}_2\text{O}_3; 12 \text{ H}_2\text{O})$, avec un rapport massique sable/métakaolin de 1,5 (Tableau 1). Pour certaines gâchées, un inhibiteur de corrosion NaF (fluorure de sodium) est rajouté au mélange dans une proportion de 31,8 g/l mortier. Pour chaque gâchée, la moitié du mortier à l'état frais est versée dans des moules de 37 mm de diamètre et de hauteur comprise entre 10 et 20 mm, et scellée pendant au moins 28 jours. Au terme de ces 28 jours, on suppose que le GP est complètement mûré.

Tableau 1. Composition du mortier de géopolymère utilisé (pour 1 sac de sable normalisé).

Nature du composant	Sable siliceux normalisé de Leucate	Métakaolin	Silicate de soude	Soude NaOH en paillettes	Eau déminéralisée
Masse (g)	1350	900	1025,3	161,3	76,7

Les échantillons de béton à hautes performances (BHP) font partie d'une gâchée réalisée pour des études antérieures au laboratoire [BRU-12 ; BRU-17], à partir de ciment Portland composé CEM V/A 42.5 N. Le matériau a été carotté à 7 jours à un diamètre de 37mm et conservé en piscine, dans une eau saturée en chaux, pendant au moins 2 ans. Au début de l'étude, les carottes sont sciées à une longueur de 10-15mm. La moitié des échantillons cylindriques fabriqués a ensuite été découpée en deux (demi-cylindres). L'autre moitié de la pâte de mortier de GP est versée dans des moules de diamètre 37mm au-dessus d'un cylindre de béton CEMV, ou à côté d'un demi-cylindre de béton pour réaliser les échantillons d'interfaces (Fig.1). Comme pour les échantillons de mortier de GP seul, les moules contenant les interfaces sont scellés pendant au moins 28 jours avant d'être testés.

Pour évaluer la durabilité de l'échantillon d'interface, celui-ci est placé dans une cellule triaxiale [DAV-07] à une pression de confinement limitée de 3 MPa, et soumis à un gradient de pression d'eau constant (P_1-P_0) de 0.5 MPa au moyen d'une pompe GilsonTM. La perméabilité à l'eau K est calculée au sens de Darcy, en supposant un flux uniaxial de fluide incompressible de viscosité dynamique μ de 1.0 mPa.s, et en négligeant l'effet de la gravité, au moyen de l'équation :

$$K = \mu L Q_v^{\text{moyen}} / A (P_1 - P_0) \quad [1]$$

Où L est la longueur de l'échantillon, A est l'aire de sa section droite, et Q_v^{moyen} est le débit volumétrique moyen donné par la pompe en ml/min. L'eau injectée est une eau synthétique reproduisant l'eau porale du béton CEMV, obtenue en mélangeant (dans cet ordre) : 2.67 g/l NaOH, 7.48 g/l KOH and 0.074 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le pH de cette solution est vérifié avant injection à une valeur de 13.3 +/- 0.1 au moyen d'un pH-mètre Mettler-Toledo. La carbonatation de cette eau très basique est évitée en soumettant la surface du réservoir à un flux continu d'argon (débit vérifié au moyen d'un bulleur dédié).

3. Résultats et discussion

Deux échantillons de mortiers de GP, formulés sans ou avec inhibiteur de corrosion NaF, sont testés à l'eau cimentaire pour évaluer leur perméabilité (Fig. 2 gauche). Ces mesures montrent que la présence de NaF stabilise la perméabilité du mortier de GP. En effet, l'amplitude de variation autour de la moyenne est supérieure à la valeur moyenne pour le GP sans NaF, contrairement au GP avec NaF : on a une perméabilité moyenne de $1.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/- $0.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ (avec NaF, testés sur 11 à 18 jours) ou $2,6 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/- $3,6 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ (sans NaF, tests entre 6 et 14 jours). Pour les deux échantillons de mortier GP sans NaF testés (entre 6 et 14 jours), la perméabilité à l'eau cimentaire chute significativement dans le temps (sur 6 à 14 jours), mais ce n'est pas le cas du mortier GP avec NaF. Dans les deux cas, de la matière solide est récupérée en sortie de cellule triaxiale. La DRX qualitative montre qu'il s'agit d'hydrogène-carbonate de potassium H K (CO_3) et de trona $\text{Na}_3 \text{H} (\text{CO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pour le GP sans NaF, et de villiamite NaF (parfois assortie de thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) pour le mortier de GP avec NaF.

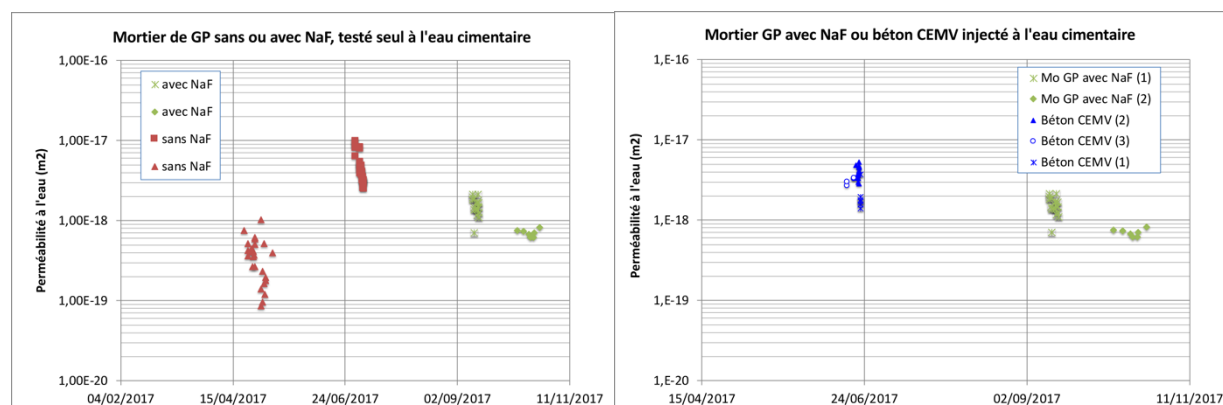


Figure 2. Perméabilité à l'eau cimentaire (gauche) : des mortiers de GP sans ou avec NaF (deux échantillons pour chaque), testés séparément et (droite) : des bétons CEMV (trois échantillons) et des mortiers de GP (deux échantillons), testés séparément.

L'évolution temporelle de la perméabilité à l'eau cimentaire est présentée en Fig. 2 (droite) pour les matériaux (béton CEMV et mortier de GP) testés séparément. Dans les deux cas, la perméabilité est du même ordre de grandeur (10^{-18} m^2), et elle est même légèrement inférieure pour le mortier de GP (au NaF), avec une moyenne de $1.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/- $0.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2$, voir ci-dessus, contre $3.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/- $1.9 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ pour trois échantillons de béton CEMV.

Pour une première interface perpendiculaire béton CEMV/mortier GP sans NaF (Fig. 3 gauche), K diminue d'un facteur 2,4 en 3 jours, avec une moyenne de $1.6 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ +/- $6.0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ mesurée pendant les trois premières heures d'injection, et une valeur moyenne de $6.6 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ +/- $3.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ mesurée au bout de trois jours (pendant dix minutes). Après ces trois jours d'injection, de la matière solide est observée en sortie de cellule triaxiale (et venant de l'échantillon injecté), mais aucun liquide n'est récupéré. La DRX qualitative montre qu'il s'agit de d'une seule phase, la thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire un carbonate de sodium hydraté. La présence de cette phase est attribuée à la recristallisation d'ions Na^+ en excès en solution, au contact de l'air ambiant en sortie de cellule (carbonatation). Potentiellement, cette matière est à l'origine de la chute de perméabilité à l'eau de l'échantillon d'interface. Des analyses (au MEB) sont en cours pour déterminer si la thermonatrite a aussi cristallisé dans l'échantillon d'interface ou seulement en sortie. En tout état de cause, la

perméabilité de l'échantillon étant plus faible qu'au départ de l'essai, aucune détérioration (ex. : fissuration due à la formation de cristaux de thermonatrite) n'est à déplorer. Cet essai montre donc la très bonne durabilité de l'interface perpendiculaire béton CEMV/mortier de GP.

Une interface de béton CEMV/mortier au GP a également été testée dans le sens parallèle au flux d'eau pendant 7 jours (Fig. 3 droite). Comme attendu, la perméabilité est supérieure à celle de l'échantillon perpendiculaire (Fig. 3 gauche), mais elle reste raisonnable avec une moyenne de $4.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \pm 2.1 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ mesurée pendant les dix premières minutes d'injection, et elle chute significativement au bout de 7 jours avec une valeur de $1.6 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \pm 4.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ (mesurée pendant la dernière demi-heure d'injection). La DRX qualitative montre que les matières récupérées en sortie de cellule sont un mélange d'hydrate d'hydrogéné-carbonate de sodium et potassium $\text{H K}_2 \text{Na} (\text{CO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ et de trona $\text{Na}_3 \text{H} (\text{CO}_3)_2 2 \text{H}_2\text{O}$.

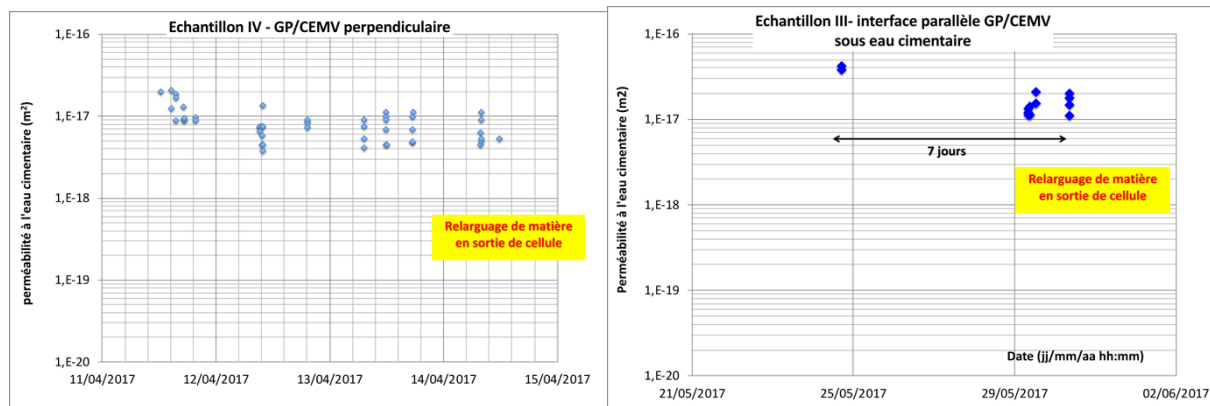


Figure 3. Perméabilité à l'eau cimentaire d'un échantillon d'interface entre béton CEMV et mortier de GP sans NaF, (gauche) : perpendiculaire au flux ; (droite) : parallèle au flux.

4. Conclusion

Cette étude expérimentale a montré que le mortier de GP et le béton à hautes performances à base de CEMV testés séparément ont des perméabilités similaires lorsqu'ils sont soumis à un gradient d'eau cimentaire typique du béton CEMV ($\text{pH}=13,3 \pm 0,1$). Sous forme d'un échantillon d'interface perpendiculaire au flux d'eau cimentaire, la perméabilité à l'eau est du même ordre de grandeur que celle des matériaux pris séparément, et elle décroît significativement dans le temps, d'un facteur 2,4 en trois jours d'essai. Cette chute est attribuée à la formation de carbonate de sodium hydraté en sortie de cellule d'essai. Pour une interface CEMV/GP parallèle au flux d'eau, la perméabilité est 2,5 fois supérieure à celle de l'interface parallèle, mais elle reste du même ordre de grandeur que la perméabilité initiale de l'interface perpendiculaire. En outre, la perméabilité de l'interface parallèle chute significativement dans le temps, en étant divisée par 2,5 en 7 jours. Ces résultats attestent de la très bonne durabilité des mortiers de GP dans l'environnement typique d'un béton Portland à hautes performances. Des recherches complémentaires sont en cours pour déterminer la répétabilité de ces premiers résultats sur les interfaces, et pour investiguer les modifications minéralogiques à l'origine de la chute de perméabilité observées.

Remerciements : Ce projet a fait l'objet d'un financement par le Grand défi interdisciplinaire NEEDS (Nucléaire: Energie, Environnement, Déchets, Société), financé par le CNRS, le CEA, EDF, ANDRA, AREVA, IRSN, BRGM, sous la référence NMC-2017.

Bibliographie

- [ROO 13] A. Rooses, P. Steins, A. Dannoux-Papin, D. Lambertin, A. Poulesquen, F. Frizon, « Encapsulation of Mg–Zr alloy in metakaolin-based geopolymer », *Appl Clay Sci*, vol. 73, p. 86-92, 2013.
- [LAM 13] D. Lambertin, C. Boher, A. Dannoux-Papin, K. Galliez, A. Rooses, F. Frizon, « Influence of gamma ray irradiation on metakaolin based sodium geopolymer », *J Nucl Mater*, vol. 443, p. 311-315, 2013.
- [BRU 12] F. G. N. Brue, C. A. Davy, F. Skoczylas, N. Burlion, X. Bourbon, « Effect of temperature on the water retention properties of two high performance concretes », *Cem Concr Res*, vol. 42, p. 384-396, 2012.
- [BRU 17] F. G. N. Brue, C. A. Davy, N. Burlion, F. Skoczylas, X. Bourbon, « Five year drying of high performance concretes: Effect of temperature and cement-type on shrinkage », *Cem Concr Res*, vol. 99, p. 70-85, 2017.
- [DAV 07] C. A. Davy, F. Skoczylas, J.-D. Barnichon, P. Lebon, « Permeability of macro-cracked argillite under confinement: Gas and water testing », *Phys Chem Earth*, vol. 32, p. 667-680, 2007.