



HAL
open science

Effet d'une eau contenant du magnésium sur les propriétés chimiques et mécaniques d'une pâte de ciment à faible rapport C/S

Charlotte Dewitte, Laurie Lacarriere, Alexandra Bertron, Mejdj Neji,
Alexandre Dautères

► To cite this version:

Charlotte Dewitte, Laurie Lacarriere, Alexandra Bertron, Mejdj Neji, Alexandre Dautères. Effet d'une eau contenant du magnésium sur les propriétés chimiques et mécaniques d'une pâte de ciment à faible rapport C/S. NOMAD 2022 - 4e conférence internationale francophone Nouveaux Matériaux et Durabilité, IMT Mines Alès; LMGC; LIFAM, Nov 2022, Montpellier, France. hal-03880566

HAL Id: hal-03880566

<https://hal.science/hal-03880566v1>

Submitted on 1 Dec 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Effet d'une eau contenant du magnésium sur les propriétés chimiques et mécaniques d'une pâte de ciment à faible rapport C/S

Charlotte Dewitte^{1,2}, Laurie Lacarrière², Alexandra Bertron², Mejdj Neji¹, Alexandre Dauzères¹

¹ Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SEDRE/LETIS, Fontenay-aux-Roses 92260, France

² LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), Université de Toulouse, UPS, INSA, 135 Avenue de Rangueil, CEDEX 04, 31077 Toulouse

ABSTRACT Dans le contexte d'une installation de stockage géologique profond de déchets radioactifs, un enrichissement en magnésium peut se produire dans la matrice cimentaire à l'interface avec la roche argileuse, dont l'eau interstitielle contient du Mg. Cet enrichissement conduit à la formation de silicate de magnésium hydratés (M-S-H) et/ou de brucite (MH). La formation de M-S-H est susceptible d'altérer les propriétés de la matrice cimentaire car elle est liée à la décalcification du C-S-H. Cependant, relativement peu de données existent sur les M-S-H dans la littérature. Afin de caractériser les conséquences de l'attaque magnésienne, une pâte cimentaire modèle, avec un faible rapport atomique Ca/Si, comme dans les liants en contact avec la roche argileuse, a été fabriquée et immergée dans une solution magnésienne à 5 mmol/L de MgCl₂. Une analyse EDS couplée à de la DRX montre un enrichissement en Mg de la pâte se traduisant par la formation de M-S-H, associé à une décalcification. La zone enrichie en Mg possède des propriétés microstructurales similaires à celles déterminées précédemment sur des pâtes de M-S-H pures et montre un module de Young résiduel plus faible.

Keywords M-S-H, C-S-H, EDS, DRX, micro-indentation

I. INTRODUCTION

Les matériaux cimentaires utilisés dans les ouvrages de scellement d'un stockage géologique de déchets radioactifs sont conçus pour résister à diverses agressions ou sollicitations chimiques et mécaniques pendant plusieurs milliers d'années. Pour ces ouvrages aux durées de vies longues, l'exposition de la matrice cimentaire à de l'eau faiblement minéralisée conduit à une dégradation chimique, dont les effets, sur le comportement mécanique des structures, ne peuvent pas être négligés (Sellier et al., 2011). Au contact d'une eau contenant du magnésium, la lixiviation de la matrice cimentaire peut s'accompagner d'un enrichissement en magnésium conduisant à la formation de brucite (MH) (comblant la porosité en surface) et/ou de silicates de magnésium hydratés (M-S-H) (Dauzères et al., 2016;). Avec l'émergence de nouveaux liants, moins riches en calcium, la composition minéralogique des bétons hydratés change et les mécanismes d'altération, en présence de magnésium, sont susceptibles d'être différents de ceux rencontrés dans des matrices cimentaires riches en portlandite. Pour des liants bas-pH (sans portlandite, pH de la

solution interstitielle entre 11 et 12,5), aucune couche de brucite protectrice n'est observée (Dauzères et al., 2014), la dégradation conduit à une décalcification des C-S-H permettant la précipitation de M-S-H à partir du gel de silice restant. La littérature montre que la décalcification de la matrice cimentaire conduit à une diminution des propriétés mécaniques de la pâte et des C-S-H (Carde and François, 1997; Liu et al., 2019) mais on trouve peu de données concernant l'influence de l'enrichissement en Mg de la pâte et de la précipitation des M-S-H sur les propriétés physiques et mécaniques de la matrice cimentaire.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Afin d'étudier les mécanismes de dégradation des C-S-H en présence de magnésium et en particulier, l'influence de la précipitation des M-S-H sur la dégradation et ses conséquences sur les propriétés du matériau, une pâte cimentaire modèle a été fabriquée et immergée dans une solution magnésienne de concentration en $MgCl_2$ de 5 mmol/L (concentration de l'eau de site).

La pâte cimentaire modèle a été réalisée à partir de CEMI 52,5 N, de silice colloïdale, de superplastifiant et d'eau mili-Q. Le rapport eau/liant est de 0,65, le rapport superplastifiant/liant est de 0,04 et le rapport Ca/Si du mélange est de 0,94. La DRX effectuée sur le matériau sain a montré la présence d'ettringite et de C-S-H. La portlandite était absente.

Une caractérisation multi-physique des échantillons après 6 mois de dégradation a été réalisée. Elle couple une analyse chimique élémentaire (EDS et microsonde) à une analyse de la minéralogie (DRX), de la microstructure (MIP, Physisorption azote, Porosité à l'eau, Autoradiographie, μ -tomographie) et des propriétés élastiques en chaque point du matériau dégradé (micro-indentation). La figure 1 illustre les résultats principaux.

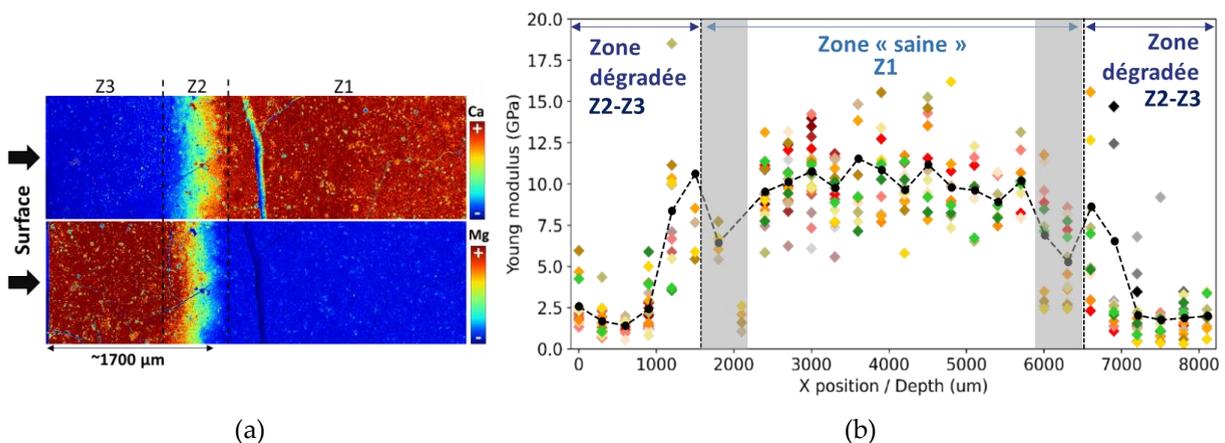


FIGURE 1. Cartographies élémentaires (EDS) en calcium et magnésium (a) et profil de module d'Young (b) après 6 mois de dégradation

La figure 1 (a) montre les cartographies élémentaires EDS en Mg et Ca d'un échantillon après 6 mois de dégradation. Parallèlement à une forte lixiviation du calcium, un enrichissement en magnésium a lieu dans le solide. Une analyse minéralogique (DRX) menée en parallèle a montré que la zone dégradée (Z3) est composée de M-S-H, la zone intermédiaire (Z2) de M-S-H et de C-S-H, et que la zone saine (Z1) est caractérisée par la présence d'ettringite et de C-S-H.

La caractérisation de la microstructure et de la porosité des échantillons montre une zone dégradée beaucoup plus poreuse que la zone saine (MIP). Les isothermes de sorption-désorption (physisorption de N₂) de la zone dégradée sont comparables à celles des pâtes M-S-H (Dewitte et al., 2022). Une densité plus faible de la zone dégradée par rapport à la zone saine est observée par μ -tomographie et autoradiographie. La formation de M-S-H ne semble pas compenser la formation de la porosité résultant de la décalcification de C-S-H. Globalement, la zone enrichie en magnésium, correspondant à la formation de M-S-H, présente une forte porosité. Un phénomène de fissuration a été observé lors du séchage par retrait différentiel entre la zone dégradée et la zone saine et est reporté sur la figure 1 (b) par les zones grisées.

Une diminution importante des propriétés mécaniques élastiques est observée dans la zone enrichie en magnésium (Z3) et le module d'Young atteint environ 3 GPa à la surface (modules d'Young évalués à partir des résultats de micro-indentation en considérant un coefficient de Poisson constant). Cette valeur est similaire aux résultats obtenus sur des pâtes durcies M-S-H pures (2,5 à 3 GPa). Comme observé en EDS, l'enrichissement en Mg et la décalcification sont progressifs à partir du cœur du matériau. A l'approche de la surface de l'échantillon, les ratios M/S et C/S atteignent une valeur stable (0.7 et 0.1 respectivement). La diminution du module d'Young suit cette évolution progressive. Le comportement mécanique observé pourrait être lié à la forte porosité associée à la décalcification ou aux propriétés mécaniques faibles et intrinsèques des M-S-H. Afin d'aller plus loin dans cette caractérisation, un test de lixiviation à l'eau pure de la pâte modèle est en cours de réalisation.

REFERENCES

- Carde, C., François, R., 1997. Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. *Cement and Concrete Research* 27, 539–550.
- Dauzères, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S., Lothenbach, B., 2016. Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment – solid characterizations and modeling. *Cement and Concrete Research* 79, 137–150.
- Dauzères, A., Le Bescop, P., Cau-Dit-Coumes, C., Brunet, F., Bourbon, X., Timonen, J., Voutilainen, M., Chomat, L., Sardini, P., 2014. On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO₂ partial pressure. *Cement and Concrete Research* 58, 76–88.
- Dewitte, C., Bertron, A., Neji, M., Lacarrière, L., Dauzères, A., 2022. Chemical and Microstructural Properties of Designed Cohesive M-S-H Pastes. *Materials* 15, 547.
- Liu, L., Sun, C., Geng, G., Feng, P., Li, J., Dähn, R., 2019. Influence of decalcification on structural and mechanical properties of synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research* 123, 105793.
- Sellier, A., Buffo-Lacarrière, L., Gonnouni, M.E., Bourbon, X., 2011. Behavior of HPC nuclear waste disposal structures in leaching environment. *Nuclear Engineering and Design* 241, 402–414.