

**Collège des Sciences et Technologiques pour l'Énergie et
L'Environnement - STEE**
Campus de la Côte Basque
Licence Physique-Chimie

Résistance à l'attaque sulfatique et la carbonatation de bétons bas-pH : application au stockage profond de déchets radioactifs

HEULS Lucas

**Stage L3 effectué du 3 avril au 1^{er} juin 2018 au
Laboratoire SIAME, Allée du parc Montauray, Anglet (64)
Sous la direction scientifique de Mme. PERLOT-BASCOULÈS**



« Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil »

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. ABADIE pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire SIAME ainsi que ma tutrice de stage Mme. Céline PERLOT-BASCOULÈS pour son aide et ses précieux conseils tout au long du stage et sa gentillesse.

Je remercie également toute l'équipe du SIAME qui m'a bien accueilli et mis en confiance pour ce stage.

Un grand merci à ma doctorante, Delphine Lesquerbault , pour ses multiples conseils, son aide dans la réalisation des essais, son implication dans mon stage ainsi que sa gentillesse.

Table des matières

Introduction.....	4
Unité de recherche	5
1) Généralités sur le matériau béton.....	6
1.1) Le ciment et l'eau	6
1.1.a) Fabrication du ciment	6
1.1.b) Hydratation du ciment	7
1.2) Les granulats	8
1.3) Les adjuvants.....	8
2) Notions de durabilité du béton.....	9
3) Bétons bas-pH	10
3.1) Projet Cigéo de l'ANDRA	10
3.2) Réaction pouzzolaniques.....	11
a) Fumée de silice (FS)	11
b) Laitier de haut fourneau	12
4) Sollicitations chimiques des matériaux cimentaires	12
4.1) L'attaque sulfatique externe (ASE)	13
4.1.a) Mécanisme réactionnel de l'attaque sulfatique.....	13
4.1.b) Impact de l'attaque sulfatique externe	13
4.1.c) Mesure de la dégradation.....	14
4.2) Le phénomène de carbonatation	14
4.2.a) Mécanisme de carbonatation	15
4.2.b) Impact de la carbonatation	15
4.2.c) Mesure de la dégradation.....	15
Partie 2 : Étude Expérimentale	16
1) Protocole de fabrication des éprouvettes : norme NF EN 196-1.....	17
1.a) Pesée des constituants.....	17
1.b) Malaxage des ingrédients.....	17
1.c) Moulage des éprouvettes.....	18
2) Dégradations.....	19
2.a) Carbonatation.....	19
2.b) Attaque sulfatique	20
2.c) Mise au point des solutions.....	21
3) Essais mécaniques	24
3.1) Résistance en flexion.....	24
3.2) Résistance en compression	26
Conclusion	31
Bibliographie	32
ANNEXES	33

Introduction

Le béton est le matériau manufacturé le plus utilisé au monde. Il est présent dans deux tiers des habitations et dans de nombreux ouvrages de génie civil.

Dans le cadre du projet Cigéo (Centre Industriel de stockage GÉOlogique), mené par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs), qui concerne l'enfouissement profond (500 m) de déchets radioactifs, il convient d'utiliser des matériaux cimentaires adaptés.

Pour cela, l'ANDRA a énoncé certains critères, exprimés plus tard dans ce rapport, auprès de laboratoires de recherches. La condition principale est la durabilité du béton : en effet, elle doit être assez importante pour que le béton ne soit pas trop dégradé pendant une période d'au moins 300 ans. Le problème ici est que le béton « classique » possède une durée de vie qui se compte en cinquantaine d'années. Cela étant dû aux multiples agressions qu'il subit au cours de son existence : carbonatation, attaque sulfatique, diffusion de chlorures... qui altèrent ses propriétés physico-chimiques et de rétention.

Dans ce contexte particulier, les chercheurs ont mis au point un béton dit « bas-pH » qui permet de réduire la cinétique des réactions chimiques précédemment citées - et donc améliorer sa durabilité. Le principe de base est de diminuer le pH de la solution interstitielle des bétons pour augmenter leur résistance aux attaques chimiques et notamment de lixiviation.

Durant ce stage effectué au laboratoire SIAME du 3 avril au 1^{er} juin 2018, mon travail de recherche a porté sur la mise au point et le suivi d'essais accélérés de carbonatation et d'attaque sulfatique sur des pâtes bas-pH, permettant de retranscrire un environnement chimiquement agressif. Pour cela, des solutions de carbonates et de sulfates ont été préparées afin d'y plonger les pâtes préalablement formulées. L'objectif étant la réalisation d'un banc de dégradation chimique à plus grande échelle pour une durée d'immersion de 18 mois.

En premier lieu, après une brève présentation du laboratoire SIAME, vous trouverez une description du matériau béton et des bétons bas-pH, de leurs différences de propriétés et de l'impact de l'attaque sulfatique et de la carbonatation sur celles-ci. Seront ensuite détaillés les matériaux d'essais et la méthode utilisée pour suivre l'évolution des dégradations effectuées sur les échantillons. Pour finir, les résultats et leur analyse seront exposés.

Unité de recherche

Laboratoire des sciences pour l'ingénieur appliquées à la mécanique et au génie électrique

Le laboratoire SIAME est membre de la fédération de recherche CNRS IPRA (Institut Pluridisciplinaire de Recherche Appliquée), de l'institut Carnot ISIFOR et participe activement à deux laboratoires de recherche communs.

Le SIAME est né en 2009 de la fusion de plusieurs unités de recherche de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour : le Laboratoire de Génie Électrique (LGE), le Laboratoire de Sciences Appliquées au Génie Civil et Côtier (LaSAGeC) et une partie du Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés (LATEP).

Une partie de ses effectifs est également membre de la fédération MIRA (Milieux et Ressources Aquatiques). De plus, le laboratoire possède des liens avec cinq départements d'enseignement :

- l'ISA-BTP (École d'ingénieurs en génie civil)
- le département Génie Thermique et Énergie de l'IUT des Pays de l'Adour
- l'UFR sciences et techniques de Pau
- le département Génie Industriel et Maintenance de l'IUT de Bayonne
- l'ENSGTI (École d'ingénieurs en procédés énergétique)

Le laboratoire SIAME, dirigé par M. ABADIE, est constitué de quatre équipes, traitant de plusieurs axes de recherche, installées à cheval sur le campus d'Anglet et le campus de Pau. Les équipes de recherche sont détaillées dans l'organigramme ci-dessous :

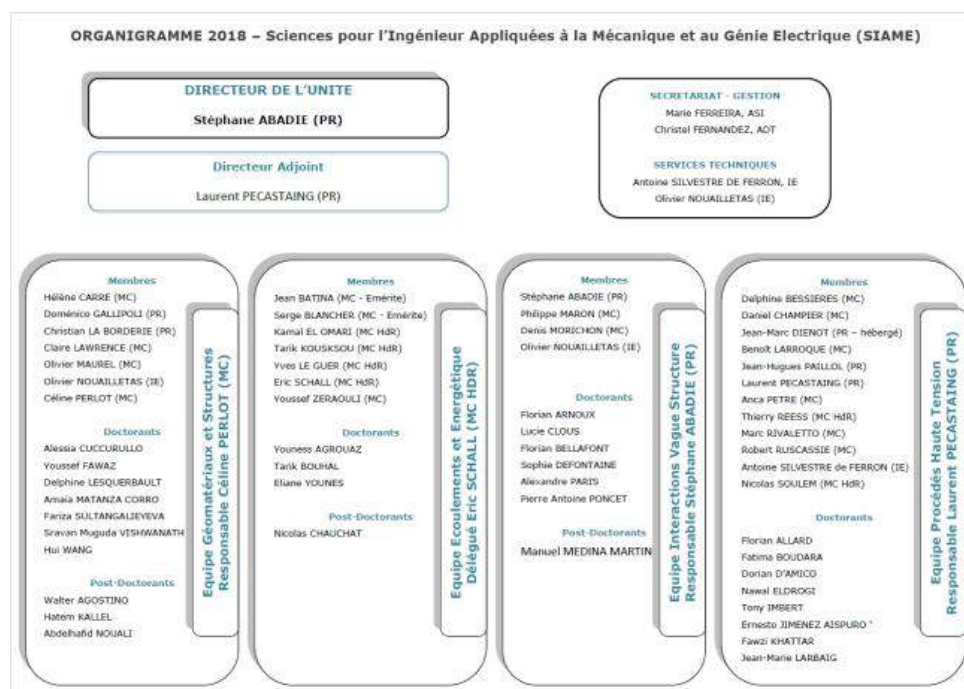


Figure 1 : Organigramme du laboratoire SIAME

Remarque : mon stage s'est déroulé au sein de l'équipe Géomatériaux et Structures, dirigé par Mme Perlot, qui est elle-même mon maître de stage. Les expériences réalisées ont aussi eu pour but d'aider Delphine Lesquerbault (doctorante) à établir son plan expérimental pour sa thèse intitulée : Modifications des propriétés mécaniques et de transfert aux interfaces de bétons bas-pH induites par les attaques sulfatiques et la carbonatation.

Partie 1 : Le béton, sa durabilité et l'influence de la carbonatation et l'attaque sulfatique sur ses caractéristiques.

1) Généralités sur le matériau béton

Cette étude porte sur le matériau béton. Il s'agit donc de faire une rapide présentation préliminaire du matériau béton et de son processus de fabrication.

Pour fabriquer un béton, il faut trois ingrédients indispensables : du ciment, de l'eau et des granulats (sable + gravier). On peut également y ajouter des adjuvants (plastifiant, accélérateur de prise, , ...) pour en améliorer l'ouvrabilité et certaines propriétés à l'état frais ou durci.

Dans la suite du rapport, la nomenclature suivante sera utilisée pour nommer les différents oxydes du béton (notation dite cimentaire) :

C=CaO, S= SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, H=H₂O, $\hat{C}$ =CO₂ et $\hat{S}$ =SO₃.

1.1) Le ciment et l'eau

Le mélange de ciment et d'eau, caractérisé par le rapport massique Eau/Ciment (E/C), forme, avec les additions éventuelles (fumée de silice, laitier de haut fourneau... (voir partie 3), la pâte de ciment. Dans cette étude, on utilisera un rapport E/C égal à 0,4, permettant de diminuer la porosité et d'assurer la durabilité préconisée par l'ANDRA.

Cette pâte constitue la phase liante du béton : elle va faire prise et durcir grâce au processus d'hydratation de ses constituants. Une fois durcie, cette phase peut représenter de 25 à 40% du volume et 15 à 30% de la masse du béton (Baroghel-Bouny, 1994).

1.1.a) Fabrication du ciment

Le ciment est un mélange de 80% de calcaire (CaCO₃) et de 20% d'argile (SiO₂, Al₂O₃) broyés puis mélangés afin d'obtenir un mélange homogène appelé le « cru ».

Le cru est ensuite chauffé à 1450°C dans un four rotatif puis refroidi rapidement jusqu'à température ambiante pour obtenir le « clinker ». Les quatre phases cristallines anhydres principales constitutives du clinker (plus de 90%) sont rapportées dans le tableau ci-dessous :

Constituants du clinker	Formule	Notation cimentaire	% massique dans le clinker
Silicate tricalcique (alite)	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	60 - 65
Silicate bicalcique (bélite)	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S	10 - 20
Aluminate tricalcique	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A	4 - 12
Aluminoferrite tétracalcique	Ca ₄ Al ₂ O ₁₀ Fe ₂	C ₄ AF	4 - 10

Tableau 1 : Proportions des constituants du clinker (Lueng Pah Hang, 2015)

Le clinker est ensuite mélangé avec du gypse (CaSO₄, 2H₂O) et/ou du calcaire pour éviter entre autres un phénomène de prise rapide lors de l'hydratation.

Lors de cette étape on peut également ajouter au ciment divers ajouts comme des laitiers de haut fourneau (sous-produits de l'industrie sidérurgique), des cendres volantes (issues des centrales thermiques) ou encore des fumées de silice (sous-produit de la production du silicium).

Ses ajouts possèdent d'importantes propriétés pouzzolaniques (ils réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂, appelé Portlandite, pour former des

composés possédant des propriétés liantes) voire hydrauliques, et confèrent ainsi au béton des propriétés particulières de durabilité supérieures à celles d'un ciment classique. Les étapes de fabrication du ciment sont résumées sur la Figure 2 ci-dessous :

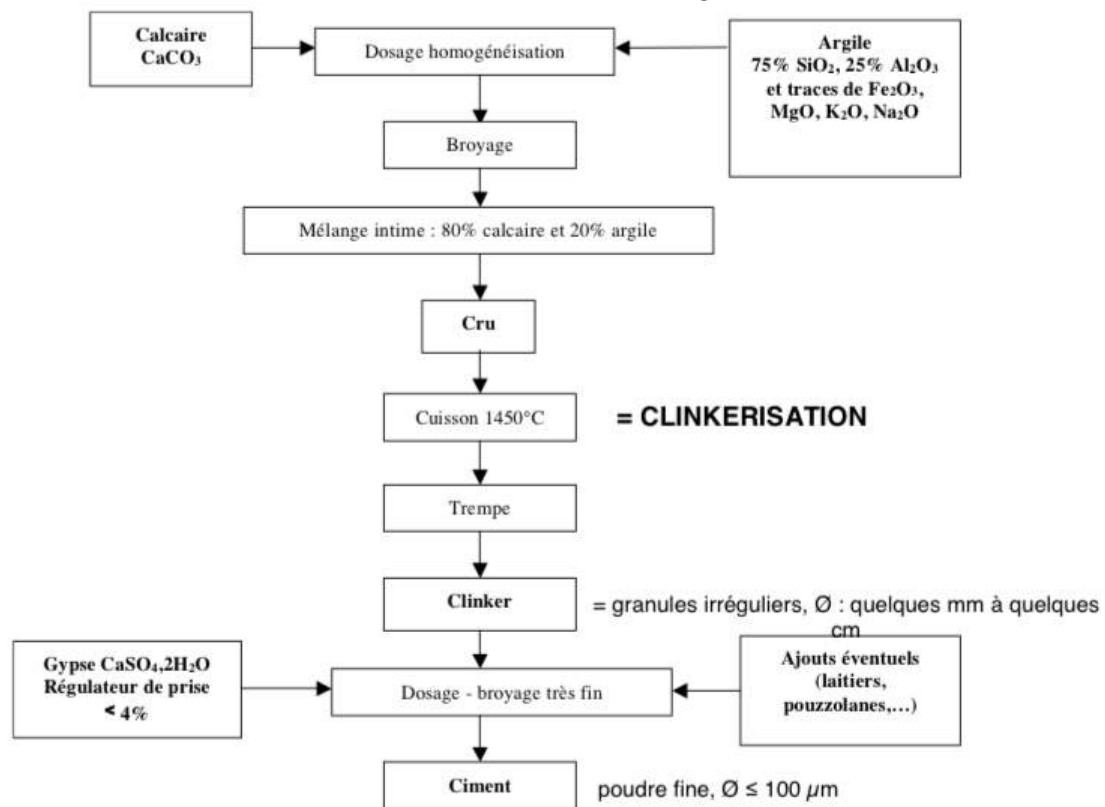


Figure 2 : Procédé de fabrication du ciment Portland (Codina, 2007)

Le ciment Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux CaO avec la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde de fer Fe_2O_3 . La chaux nécessaire est apportée par des roches carbonatées ; l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par des argiles.

1.1.b) Hydratation du ciment

Les composants du ciment (C_3S , C_2S , ...) forment en présence d'eau des hydrates qui précipitent et forment la structure du matériau. L'ensemble de ses réactions chimiques entre le ciment et l'eau est appelée hydratation.

L'eau utilisée doit être pure au maximum pour éviter les interactions chimiques non désirées avec le ciment.

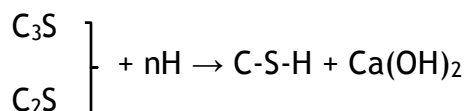
Lors de l'hydratation, les phases anhydres du ciment passent en solution. Lorsque les concentrations ioniques dépassent les produits de solubilité, les ions se combinent en composés hydratés : les hydrates (Baroghel-Bouny, 1994).

D'après Lemarignier (Lemarignier, 1996), pour le ciment Portland (sans ajouts : Annexe 1), les deux principaux hydrates formés sont :

- la Portlandite (ou hydroxyde de calcium) : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (de 20 à 25%)
- les silicates de calcium hydratés : C-S-H (de 50 à 75%)

Ils représentent entre 75 et 95% de la pâte de ciment.

Selon la réaction :



Les C-S-H sont la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment hydratée, elle s'apparente à un gel (Souchu, 2009). Les C-S-H se développent à la surface des grains de ciment non hydratés et comblent progressivement les interstices entre les grains, ce qui donne sa solidité au ciment. Ils sont majoritairement amorphes.

La dissolution de la Portlandite dans l'eau des pores (solution interstitielle) donne sa basicité au béton (pH entre 12,4 et 13,5) qui induit la passivation des armatures du béton armé (Baroghel-Bouny, 1994).

1.2) Les granulats

Les granulats sont un ensemble de minéraux (sable, gravier, ...) qui forment la partie inerte du béton. Ils sont liés par la phase cimentaire pour former une pierre artificielle qui confère au béton sa compacité et contribue à sa résistance mécanique.

Les granulats sont obtenus en exploitant des gisements de sable et de gravier, en concassant des roches massives ou également par le recyclage de matériaux de démolition. Ils peuvent être de différentes natures chimiques : calcaires, silico-calcaires, siliceux, argileux...

Ils sont classés en fonction de leur granulométrie, c'est-à-dire selon la distribution dimensionnelle de leurs grains, exprimée par le rapport d/D avec d = dimension inférieure du granulat et D = dimension supérieure du granulat. Par exemple, un granulat dont très peu de grains passent au travers d'un tamis de 4 mm (d), et dont la majorité passent au travers d'un tamis de 12 mm (D), est dénommée : « granulat 4/12 »

Grâce à cela on peut déterminer des familles ou classes granulaires (cf. tableau 2) :

Famille	Dimensions	Caractéristiques
Fillers	0/D	$D < 2 \text{ mm}$ avec au moins 70% $< 0,063 \text{ nm}$
Sables	0/D	$D < 4 \text{ mm}$
Graves	0/D	$D > 6,3 \text{ mm}$
Gravillons	d/D	$d > 2 \text{ mm}$ et $D < 63 \text{ mm}$
Ballasts	d/D	$D > 31,5 \text{ mm}$ et $D < 50$ ou 63 mm

Tableau 2 : Classes granulaires usuelles (CIMBéton, 2005)

1.3) Les adjuvants

La norme NF EN 934-2 (CIMBéton, 2005) classe les adjuvants pour béton, mortiers et coulis, suivant leur fonction principale. On peut distinguer trois grandes catégories d'adjuvants :

- ceux qui modifient l'ouvrabilité du béton: plastifiants-réducteurs d'eau, superplastifiants (anciennement fluidifiants);
- ceux qui modifient la prise et le durcissement: accélérateurs de prise, accélérateurs de durcissement, retardateurs de prise;
- ceux qui modifient certaines propriétés particulières : entraîneurs d'air, générateurs de gaz, hydrofuges de masse.

Dans notre étude le superplastifiant est le seul adjuvant utilisé.

Superplastifiant (polymère hydrosoluble)

L'objectif du superplastifiant est de permettre la diminution de la quantité d'eau de gâchage tout en maintenant la maniabilité du béton (facilité de mise en œuvre). Le fait de réduire la quantité d'eau à utiliser permet l'augmentation des résistances mécaniques ainsi que la durabilité du béton durci, mais peuvent réduire sa perméabilité. Les superplastifiants peuvent aussi ralentir le temps d'hydratation du ciment.

Il y est généralement introduit de 0,5 à 3% de la masse de ciment, dans notre cas il ne doit pas dépasser 1,5% en masse de liant total selon critère de l'ANDRA(Annexe 3).

Remarque : dans notre cas, nous allons étudier les pâtes (ciment + eau : appelé aussi liant) bas-pH (additions de pouzzolanes : fumée de silice + laitier de haut fourneau). Le ciment et les pouzzolanes constitue ce qu'on appelle le liant total. Nous fabriquerons aussi des mortiers de formulation classique (ciment + sable + eau). La principale différence entre les pâtes et mortiers réside dans la présence du sable pour les mortiers qui est inerte vis-à-vis de la pâte. En effet, sa présence diminue la porosité, la réactivité envers le milieu chimique extérieur, et augmente donc la durabilité de l'échantillon.

2) Notions de durabilité du béton

Lorsqu'un ouvrage est construit, le béton doit faire face, au cours du temps, aux diverses agressions ou sollicitations de son environnement.

La durabilité d'un ouvrage caractérise sa capacité à conserver les fonctions d'usage pour lesquelles il a été conçu (fonctionnement structurel, sécurité, confort des usagers, esthétique...) avec des frais de maintenance et d'entretien aussi réduits que possible.

Cependant, en fonction de son usage ou de sa localisation, un ouvrage subit des agressions du milieu extérieur et plusieurs phénomènes peuvent influencer sa durabilité (CIMBéton, 2008) :

- les mécanismes de corrosion des armatures en acier dans le béton avec la carbonatation et l'action des ions chlorures qui corrodent les armatures par oxydoréduction.
- l'action des eaux agressives avec par exemple la lixiviation (dissolution des hydrates dans l'eau qui pénètre par les pores) qui fragilisent la matrice cimentaire du béton.
- les mécanismes de gel/dégel qui peuvent provoquer des microfissurations ou l'écaillage de la surface du béton due à l'augmentation de volume lors de la transformation de l'eau en glace.
- le phénomène d'alcali-réaction qui correspond à un ensemble de réactions chimiques entre certains granulats (siliceux) et la solution interstitielle du béton entraînant une diminution des propriétés mécaniques du béton.

Afin de prédire la durée de vie d'un ouvrage ou de déterminer l'avancement de ses phénomènes, il existe des indicateurs de durabilité. Ce sont des paramètres qui apparaissent fondamentaux dans l'évaluation et la prédiction de la durabilité du matériau et de la structure. Ces paramètres doivent être facilement déterminables en laboratoire de façon fiable et reproductible.

Les principaux indicateurs de durabilité sont les suivants (AFGC, 2004) :

- porosité accessible à l'eau

- coefficient de diffusion (apparent ou effectif) des ions chlorure
- perméabilité aux gaz
- perméabilité à l'eau liquide
- teneur en Portlandite Ca(OH)_2

La détermination des indicateurs de durabilité est donc indispensable pour connaître la durée pendant laquelle l'ouvrage est utilisable dans de bonnes conditions et sans risques pour les usagers. La prise en compte de la durabilité permet ainsi de valider et de justifier la rentabilité de l'investissement.

3) Bétons bas-pH

Un béton bas-pH possède un pH de solution interstitielle inférieur à celui du béton traditionnel qui se situe entre 12,5 et 13. Selon les critères de l'ANDRA, il doit être inférieur à 11. Cette diminution du pH est possible par l'addition de pouzzolanes qui vont réagir avec la Portlandite, composé qui tamponne la solution interstitielle à sa valeur de pK_a , et éviter la libération d'ions hydroxydes qui tendent à augmenter le pH.

Le travail effectué lors de ce stage repose sur la conception de pâtes bas-pH et la réalisation d'essais accélérés simulant ce qu'il se passe dans la réalité.

3.1) Projet Cigéo de l'ANDRA

Depuis plusieurs décennies, des recherches sont effectuées afin de déterminer un site géologique profond qui répond aux critères retenus par l'ANDRA afin d'accueillir les déchets des activités radioactives. L'épaisseur de la couche, la profondeur, l'absence de ressource naturelle à l'aplomb du site, la stabilité de la zone géologique (zone non-sismique), une très faible perméabilité (propriétés de transfert) ainsi qu'une composition chimique peu agressive pour l'ouvrage sont caractéristiques de cette zone.

C'est le bassin Parisien qui a été retenu pour sa stabilité, et plus particulièrement la couche d'argile du Callovo-Oxfordien (COx en blanc sur la Figure 3) pour ses propriétés chimiques et de transfert. Enfin, la zone du Cox à 500 m de profondeur sous la commune de Bure, à la limite de la Meuse (55) et de la Haute-Marne (52) répond au critère de profondeur de l'ANDRA. C'est avec l'accord de la commune de Bure que la décision d'implanter le futur centre de stockage, une fois le projet validé, sur le site de la commune (Figure 3).

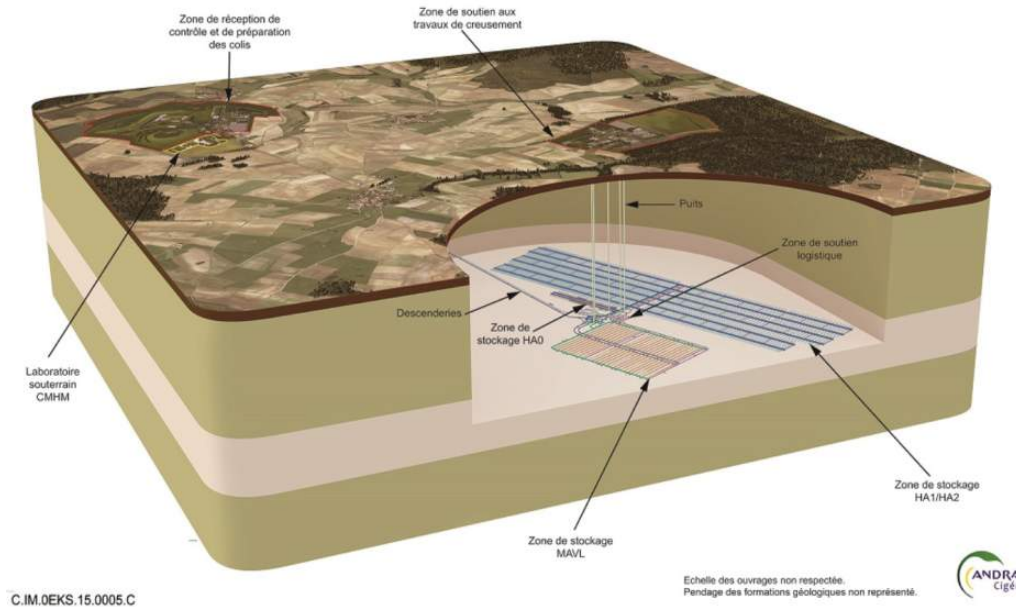


Figure 3 : Modélisation 3D du centre de stockage du projet Cigéo.

3.2) Réaction pouzzolaniques

D'après la norme (NF EN 197-1, 2012), les pouzzolanes sont des matériaux siliceux qui ne possèdent pas de propriétés liantes, mais qui réagissent avec l'hydroxyde de calcium en présence d'eau. Les C-S-H formés présentent des propriétés liantes :



Il existe différents types de matériaux pouzzolaniques :

- les cendres volantes,
- la fumée de silice,
- les métakaolins,
- les laitiers de haut-fourneau
- les pouzzolanes naturelles.

Je caractériserai succinctement ci-dessous les deux principales pouzzolanes utilisées, dont le laitier de haut fourneau qui présente un comportement particulier.

a) Fumée de silice (FS)

La fumée de silice (FS) est une addition pouzzolanique reconnue pour son efficacité vis-à-vis des résistances mécaniques. Elle est un coproduit recueilli sur les filtres du processus de fusion permettant de produire du silicium métal et des alliages de ferrosilicium.

Avantages	Inconvénients
• Accroissement des résistances mécaniques [SEL 83] • Affinement de la structure poreuse [DUR 95, HOO 92] • Fort indice pouzzolanique (= masse de chaux consommée par gramme de pouzzolane) • Diminution des coefficients de diffusion [BEN 00, OH 02] • Diminution du pH et des concentrations en alcalins de la solution interstitielle [AND 89]	• Allongement du temps de malaxage afin d'assurer une dispersion homogène de la fumée de silice • Accroissement de la demande en eau [KHA 92] • Accroissement du retrait endogène [LAR 92]

Tableau 3 : Influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires (Codina, 2007)

b) Laitier de haut fourneau

Le laitier de hauts fourneaux (LHF) est un sous-produit de fabrication de la fonte brusquement refroidie par aspersion d'eau. Cette trempe provoque la vitrification du matériau. En plus d'être pouzzolanique, c'est un matériau hydraulique latent (constitué majoritairement de 4 oxydes : CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et MgO), c'est-à-dire qui réagit avec l'eau lorsqu'il subit une alcali-activation convenable. Il est le plus souvent utilisé en mélange avec du ciment Portland, et c'est la basicité de la Portlandite formée par l'hydratation du clinker qui active l'hydratation du laitier.

Avantages	Inconvénients
• Affinement de la structure poreuse [RAS 91, XI 97, GLA 91] • Réduction de la chaleur d'hydratation • Diminution de la perméabilité [GLA 91]	• Retard de prise [JAV 68] • Augmentation du retrait endogène [LEE 06]

Tableau 4 : Influence du laitier sur les propriétés des matériaux cimentaires (Codina, 2007)

4) Sollicitations chimiques des matériaux cimentaires

Les structures en bétons sont soumises à diverses sollicitations chimiques :

La carbonatation : attaque due à la présence de CO_2 dans l'air, elle modifie le pH de la solution interstitielle des bétons et peut provoquer la dégradation des armatures des bétons armés.

L'attaque sulfatique interne : cette attaque chimique provient plusieurs années après la mise en place du béton et n'est possible que si la chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment a dépassé les 85°C . La conséquence de cette attaque est une expansion du béton qui peut aller jusqu'à la destruction des structures.

L'attaque sulfatique externe : la cause de cette attaque est souvent la pollution, mais il est aussi possible que ce soit l'eau environnant le béton qui possède trop de sulfates et que ceux-ci pénètrent dans le béton. Comme pour l'attaque sulfatique interne, les résultats de cette attaque est un gonflement qui peut aller jusqu'à la destruction des structures.

Les attaques qui sont intéressantes dans ce projet sont les attaques sulfatiques externe et la carbonatation.

4.1) L'attaque sulfatique externe (ASE)

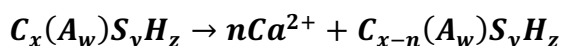
L'attaque sulfatique externe ne se produit que lors d'un apport suffisant en sulfates. Ces sulfates, sous forme liquide ou gazeuse, proviennent souvent de pollutions industrielles ou urbaines. Ils peuvent réagir avec certains composés du béton (notamment les aluminates), pour produire de l'ettringite, également appelée sel de Candlot ou trisulfoaluminate de calcium de formule : $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_{32}$ en notation cimentaire) ou bien du gypse de formule $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$.

Lorsqu'ils sont produits en quantité importante, ces sels à caractère expansif conduisent à un gonflement du béton, à un ramollissement de sa surface au contact de la solution d'attaque ainsi qu'à sa fissuration. Les fissures produites sont généralement assez fines et surtout sont organisées en un réseau de mailles, on parle de faïençage.

4.1.a) Mécanisme réactionnel de l'attaque sulfatique

Les recherches menées sur les attaques sulfatiques ont permis de définir le mécanisme de la dégradation des matériaux cimentaires induit par les attaques sulfatiques :

- dissolution de la Portlandite et décalcification des C-(A)-S-H : libération des ions calcium et augmentation de la porosité, facilitant ainsi la diffusion des ions sulfates :



- formation d'ettringite : parfois accompagnée de la formation de gypse. Gonflement et fissuration du matériau sont possibles car cette ettringite est plus volumineuse que les hydrates. De plus elle se forme dans la porosité des matériaux cimentaires et exerce une pression dans le matériau lorsqu'elle n'a plus de place pour se former qui finit par induire une expansion du matériaux (Scherer 2004).

4.1.b) Impact de l'attaque sulfatique externe

Le principal produit des réactions sulfatiques étant l'ettringite, réaliser un suivi de cet élément chimique selon le front de pénétration des sulfates permet de suivre l'évolution de la dégradation des matériaux.

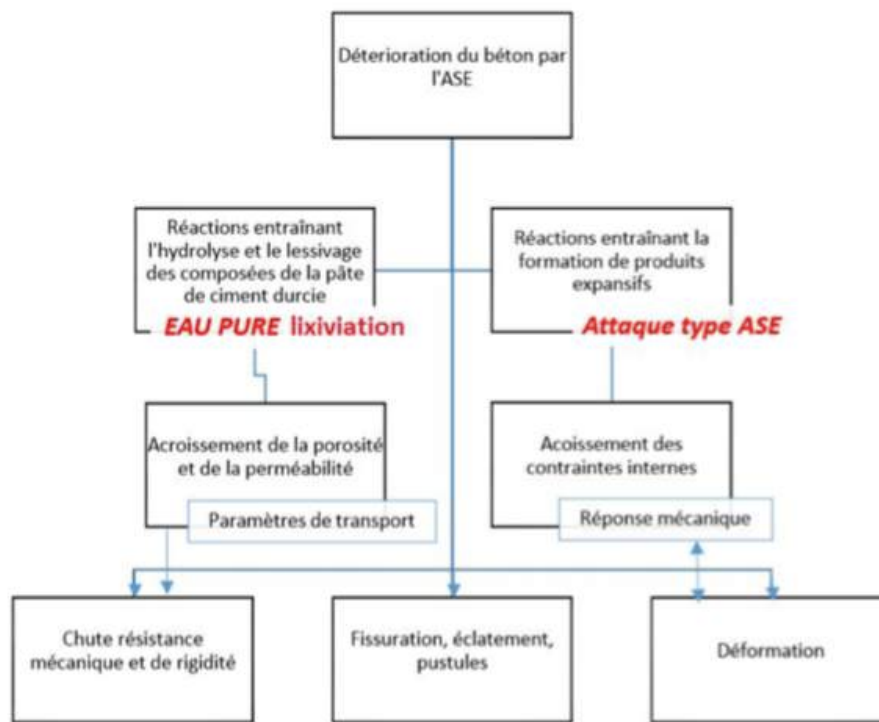


Figure 4 : Schéma simplifié des processus de détérioration du béton lors de l'ASE en comparaison avec une dégradation par l'eau pure (Mehta, 1968)

4.1.c) Mesure de la dégradation

Selon Khelifa (2009) les principales techniques d'analyses expérimentales utilisées pour suivre une dégradation liée aux sulfates sont les suivantes :

- Variation de la masse : un gonflement se traduit par un gain de masse tandis qu'une perte de matière par ruine fait chuter brutalement la masse.
- La mesure de la résistance à la compression et à la traction : mesure les propriétés mécaniques des bétons et des mortiers,
- Contrôle visuel de la fissuration : évalue le degré d'endommagement de l'échantillon testé.
- La diffraction aux rayons X (DRX) : analyse des différents minéraux qui composent les bétons La DRX reste assez limitée en quantitatif, elle permet d'identifier les phases bien cristallisées comme la portlandite, le gypse, l'ettringite et d'autres phases minérales hydratées de la pâte de ciment.

4.2) Le phénomène de carbonatation

La carbonatation du béton correspond à l'ensemble des réactions physico-chimiques des hydrates du ciment avec le CO_2 contenu dans l'air et dissout dans la solution interstitielle pour une carbonatation atmosphérique. C'est un phénomène naturel qui s'effectue de la surface vers l'intérieur du béton et qui modifie progressivement la composition chimique et la microstructure interne des matériaux cimentaires.

Dans notre cas, la carbonatation provient des ions CO_3^{2-} dissouts dans les eaux souterraines autour de la barrière ouvragée de stockage. Leur présence dans l'eau induit une cinétique plus rapide que celle liée au CO_2 de l'air qui se dissout dans l'eau. Les ions carbonates réagissent avec les hydrates du béton pour former Ca_2CO_3 (calcite) et deux ions HO^- . La Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, quant à elle, joue un rôle majeur dans le phénomène de

carbonatation qui influence sur la durabilité du matériau.

4.2.a) Mécanisme de carbonatation

Ce processus s'effectue, de manière simplifiée, d'après les réactions suivantes (Drouet, 2010) :

- Portlandite: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{HO}^-$;
- L'altération chimique de la Portlandite par les ions carbonates conduit à un sel, le carbonate de calcium (CaCO_3);
- C-S-H: $\text{C}_x\text{-S}_y\text{-H}_z + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow x\text{CaCO}_3 + y\text{SiO}_4 \cdot t\text{H}_2\text{O} + (x-t+z)\text{H}_2\text{O}$

4.2.b) Impact de la carbonatation

Les réactions chimiques de carbonatation vont former une « zone carbonatée » au sein du béton, elle-même subdivisée en sous-zones selon l'avancée du front de carbonatation et la vitesse des processus de réactions chimiques avec les hydrates, comme présenté dans la figure suivante :

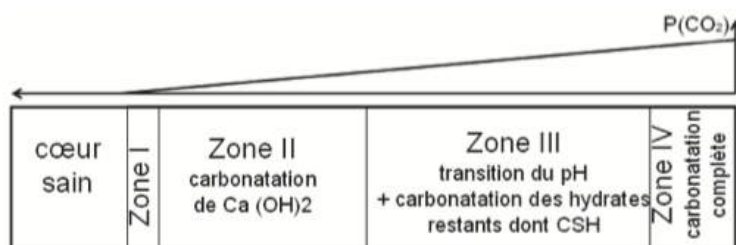


Figure 5 : Schéma d'une zone carbonatée (Drouet, 2010)

Cœur sain : zone non atteinte par la carbonatation, le pH de la solution interstitielle est de l'ordre de 12,5 grâce à la dissolution de la Portlandite dans l'eau des pores.

- Zone I : zone proche du cœur sain. Le pH est de l'ordre de 12,5 en accord avec le pouvoir tampon de la Portlandite.
- Zone II : Transformation de la Portlandite en calcite. Il reste toujours de la Portlandite, pH = 12,5.
- Zone III : Toute la Portlandite a disparu, début de la carbonatation des C-S-H, augmentation de la teneur en calcite. Le milieu est tamponné par les C-S-H, le pH diminue avec le rapport C/S de 12,5 à 9,9.
- Zone IV : Zone de carbonatation complète, il n'y a plus de Portlandite ou de C-S-H, le pH de la solution est inférieur à 8.

On constate qu'à l'état sain, le pH du béton est supérieur à 12. Pour ce pH, les armatures dans le béton (en acier) sont recouvertes d'une couche d'oxyde de fer qui les protège de la corrosion : on dit que l'acier est passivé. Zone de carbonatation complète, lorsque toute la Portlandite a été consommée, le pH passe aux alentours de 8. Si l'armature se trouve dans cette zone, la couche protectrice perd sa stabilité et l'acier est dépassivé: il peut s'oxyder.

4.2.c) Mesure de la dégradation

Pour les bétons classiques où le pH de leur solution interstitielle est de 12,5, un test par l'indicateur coloré phénolphtaléine suffit pour déterminer l'avancement de la

carbonatation. Pour le cas des bétons bas-pH, la phénolphtaléine ne peut être utilisée comme indicateur coloré. En effet, l'absence de Portlandite dans ces bétons leur confère un pH en dessous de 11 à l'état sain. Il faut donc trouver d'autres solutions pour suivre l'avancer de la dégradation des échantillons.

Ils existent plusieurs méthodes pour suivre l'avance du front de dégradation, entre autres :

- l'observation de phases qui se forment et se décalcifient.
- la porosité qui diminue à cause de la formation de carbonates de calcium (calcite) dans les pores de la phase cimentaire.
- l'utilisation de la DRX pour repérer la formation de calcite.
- le dosage fréquent des solutions d'attaques pour suivre la consommation en carbonates par les échantillons.

Partie 2 : Étude Expérimentale

L'objectif de mon étude expérimentale est de suivre l'évolution des dégradations de pâtes bas-pH et mortiers de référence plongées dans différentes solutions concentrées en sulfates et carbonates ; cela revient à faire des essais accélérés simulant la réalité. Ensuite, on s'intéresse à la conséquence sur leur résistance mécanique : flexion et compression.

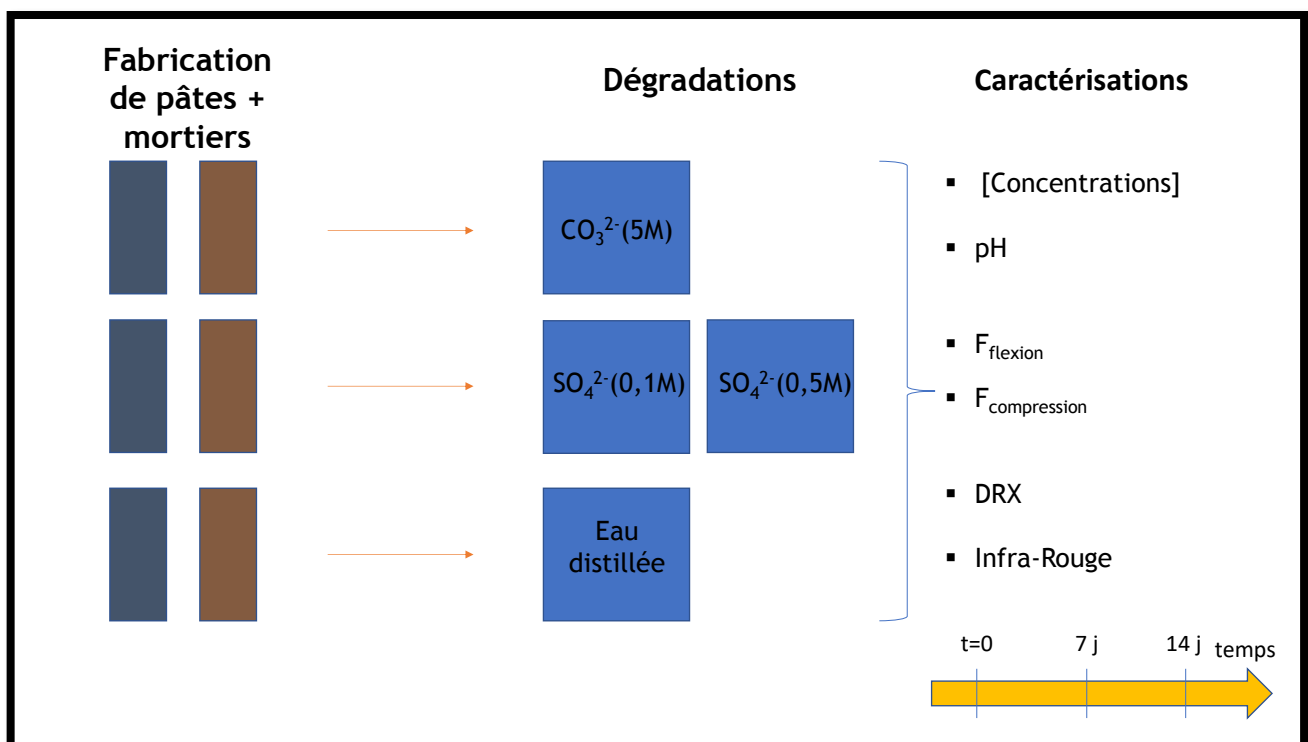


Figure 6 : Schéma résumé du projet de recherche

Remarque : les pâtes seront ensuite comparées avec les mortiers de référence. Ces derniers ont la formulation la plus classique :

- (450 ± 2) g de ciment
- (1350 ± 5) g de sable normalisé
- (225 ± 1) g d'eau

1) Protocole de fabrication des éprouvettes : norme NF EN 196-1

Le but ici est de tester la résistance mécanique en flexion et en compression de pâtes et de mortiers préalablement dégradés et de les comparer à des matériaux de référence non dégradés. Nous avons vu dans la partie généralité du béton que le mortier comporte du ciment, du sable, de l'eau et éventuellement du super plastifiant, des pouzzolanes... La première étape consiste à peser les différents ingrédients nécessaires à la fabrication d'une pâte.

1.a) Pesée des constituants

Selon le critère de l'ANDRA (Annexe 3) , le rapport E/L (masse d'eau sur masse de liant total) ne doit pas dépasser 0,5 et le pourcentage de super plastifiant ne doit pas dépasser 1,5% en masse de liant total. Dans notre cas, nous avons choisi une formulation avec un $E/L = 0,4$ et une quantité de superplastifiant égale à 1,2 % ainsi qu'un pourcentage de perte de 10%. Ainsi, après calcul, les quantités pesées doivent être les suivantes pour fabriquer 5 litres :

- $(216,4 \pm 2)$ g de ciment
- 351,6 g de fumée de silice
- 513,9 g de laitier
- $(423,7 \pm 1)$ g d'eau ajoutée
- 12,98 g de super plastifiant

Remarque : Nous avons également préparé des mortiers de références sans quelconques additions, pour comparer les résultats avec les pâtes bas-pH.

1.b) Malaxage des ingrédients

Le principe ici est de mélanger tous les composants de la pâte à l'aide d'un malaxeur à mortier (image ci-dessous) composé d'une cuve humidifiée et d'une pale en acier inoxydable :



Figure 7 : malaxeur à mortier

Les étapes du malaxage sont résumées dans le tableau suivant (pour la pâte bas-pH) :

Opération	Ciment + Fumée de silice + laitier	Ajout eau (+ Super plastifiant)		Raclage de la cuve		
Durée	30s	30s	30s	15s	1min 15s	60s
État du malaxeur	Vitesse lente	Vitesse lente	Vitesse rapide	Arrêt	Arrêt	Vitesse rapide

Tableau 5 : Les étapes du malaxage

1.c) Moulage des éprouvettes

Lors de cette manipulation nous avons introduit, directement après malaxage du mortier, notre gâchée dans un moule de dimension 3*40mm*40mm*160mm. préalablement huilé (avec du **CHRYSO®Dem Oleo 51**). Le tout étant fixé à l'aide d'une réhausse sur un appareil à chocs permettant d'éliminer les bulles d'air contenues la pâte. L'appareil va ensuite effectuer 60 chocs. On fait cette manipulation lorsque le moule est rempli à moitié puis plein.

Les moules sont ensuite disposés sur une table à niveau pendant 24 heures avant le démoulage.



Figure 8 : Machine à chocs



Figure 9 : Moule rempli de pâtes bas-pH

On démoule pour obtenir des éprouvettes :



Figure 10 : Mortier de référence



Figure 11 : Pâtes bas-pH

Lorsque les éprouvettes sont moulées, il faut attendre 24h ($\pm$ 2h) avant de les démouler (temps de prise suffisamment long). Ensuite les échantillons sont placés dans des seaux remplis d'eau pour effectuer une cure. La présence d'eau permet d'assurer une hydratation optimale des anhydres du ciment. Le temps de cure des pâtes est fixé réglementairement à 28 jours (durée pour laquelle un échantillon développe environ 90% de ses résistances mécaniques). La réflexion et l'élaboration des solutions d'attaques (carbonates et sulfates) sont décrites dans les parties suivantes.

Remarque : Dans notre cas, l'utilisation de 1,2% de superplastifiant a rendu la pâte très liquide. Il fallait donc veiller à bien serrer le moule avant de le fixer sur la machine à chocs. Toutefois, nous avons eu un problème de planéité et certaines faces des éprouvettes étaient incurvées .

2) Dégradations

2.a) Carbonatation

Il a été décrit dans la première partie de ce rapport en quoi la carbonatation est un phénomène dégradant pour le béton. Cependant la cinétique de cette réaction étant plutôt lente (cinquantaine d'années dans des conditions normales pour atteindre environ 5 cm), il faut accélérer cette dégradation en utilisant des solutions à fortes concentrations en carbonates. Il faut cependant veiller à ne pas induire de réactions parasites, c'est-à-dire que ne se produisent pas dans le milieu naturel, en se plaçant sur des plages de concentrations trop importantes ou en introduisant des ions non représentatifs de l'environnement d'utilisation.

Pour définir quelle concentration utiliser, les solubilités à saturation des différents sels de carbonates, le pourcentage de pureté ainsi que le cation associé (éviter qu'il puisse réagir avec le ciment) ont été déterminant pour choisir quel produit préconiser. Le sel retenu pour les ions carbonates est le K_2CO_3 (carbonate de potassium).

En effet sa constante de solubilité vaut à 20° C $K_{s1} = 2125,764$.

On a donc la réaction suivante :

Équation de la réaction		$K_2CO_3 \rightarrow 2K^+ + CO_3^{2-}$		
État du système	Avancement (mol/L)	$[K_2CO_3]$	$[K^+]$	$[CO_3^{2-}]$
État initial	$s = 0$	s	0	0
État final	$s = [K_2CO_3]$	0	$2s$	s

Tableau 5 : dissolution du carbonate de potassium

Le produit ionique donne: $K_{s1} = [K^+][CO_3^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$.

$\Rightarrow s(CO_3^{2-}) = \left(\frac{K_{s1}}{4}\right)^{(1/3)} = 8,1 \text{ mol/L}$ donc $s_m(CO_3^{2-}) = 1120 \text{ g/L}$ (avec $M(K_2CO_3) = 138,21 \text{ g/mol}$).

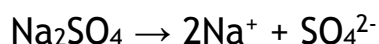
La concentration retenue pour les solutions de carbonates sera de 5 mol/L .

Pour un litre de solution il faut donc $697,5 \text{ g}$ de sel de K_2CO_3 (en considérant la pureté du produit, 99%). Par conséquent, 4 éprouvettes de pâtes et deux de mortier de référence, de volume $0,256 \text{ L}$ environ, seront placées séparément dans des bouteilles en PET de volume $1,5 \text{ L}$.

En partant du principe que la réaction de carbonatation peut être suivie au cours des expériences fixées, ; nous allons doser les ions carbonates par de l'acide chlorhydrique (protocole en Annexe 5) pour suivre l'évolution de la consommation en CO_3^{2-} au cours du temps. La dégradation étant fonction de la racine du temps car suivant une loi diffusive (important vers $t=0$), les suivis seront plus fréquents au début de l'immersion puis espacés.

2.b) Attaque sulfatique

De manière analogue à la carbonatation, l'attaque sulfatique est un phénomène dégradant pour le béton et cette réaction est plutôt lente. De la même manière que pour ions carbonates, nous avons déterminé quel sel est à préconiser pour la réalisation de solution concentrée en sulfates. Nous avons donc retenu le Na_2SO_4 de constante de solubilité $K_{s2} = 10,29$.



On en déduit donc que $s(SO_4^{2-}) = 1,37 \text{ mol/L}$ et donc que $s_m(SO_4^{2-}) = 195 \text{ g/L}$. (avec $M(Na_2SO_4) = 142,04 \text{ g/mol}$). Les eaux du Callovo-Oxfordien présentent des concentrations en sulfates de $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (Vinsot et al. 2008).

Pour le cas des sulfates, la réaction peut-être beaucoup plus significative, des essais ont été fait à 44 g/L ($3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$) et les tests de compression n'ont pu être mené du fait du délitement des échantillons. Afin d'observer l'effet de la concentration sur la dégradation, deux concentrations sont retenues pour nos expériences : $0,1 \text{ mol/L}$ et $0,5 \text{ mol/L}$. Il faut donc peser $14,2 \text{ g}$ et 72 g pour obtenir ces concentrations dans 1 litre de solution.

Dans notre cas nous avons suivi l'évolution des résistances mécaniques pour ces deux concentrations en fonction du temps. Des essais ont été menés à 7, 15 et 21 jours.

De même que pour les carbonates, il faudra s'assurer que la concentration en sulfates reste au maximum constante afin que l'attaque reste homogène dans le temps. Pour cela on dosera les SO_4^{2-} par la méthode conductimétrie détaillée selon le protocole en (annexe 6) que j'ai moi-même établi.

2.c) Mise au point des solutions

Lors de la préparation des solutions carbonatées, nous avons rencontré un problème. Nous avons ajouté l'eau après avoir introduit 500g environ de K_2CO_3 avant de verser l'eau distillée. La bouteille d'eau a alors commencé à fondre sous l'effet de la dissolution du carbonate de potassium très exothermique. Par conséquent les solutions ont été préparées de manière à verser 500 mL d'eau distillée ainsi que 352,25g de sel de carbonates (la moitié nécessaire pour faire 1L de solution).

Une fois les solutions homogénéisées, il a fallu attendre entre 5 et 10 minutes que la température diminue avant de les placer dans la bouteille. Un protocole de préparation a donc été élaboré pour les futurs tests dans le cadre de la thèse de Delphine.

Le résultat après préparation de toutes les solutions et échantillons est le suivant :



Figure 12 : de gauche à droite : CO_3^{2-} 5M ; SO_4^{2-} 0,1M ; SO_4^{2-} 0,5M ; eau distillée

Remarque : les échantillons sont attachés grâce à du fil de pêche maintenu par du ruban adhésif à la surface extérieure des bouteilles. Ces dernières sont recouvertes de manière hermétique par du cellophane lui-même tenu par un élastique. Le pH a été relevé tous les jours à partir du moment où les échantillons ont été mis en solution.

Mesure de la dégradation par la carbonatation

Comme exposé précédemment, le suivi des ions carbonates était réalisé par dosage pH-métrique avec de l'HCl. Nous avons donc décidé de doser à $t=0$ les solutions, puis 3 jours après puis 1 fois par semaine.

Le problème est qu'à $t=0$ les concentrations n'étaient déjà pas égales à 5 mol/l, comme prévu, mais aux alentours de 4,3 mol/l. Cela étant peut-être dû à une évaporation

importante lors des premiers jours, en effet le protocole pour recouvrir hermétiquement les bouteilles n'était pas encore au point.

Les concentrations ont par la suite légèrement augmentées ce qui est totalement incohérent. Cette incohérence s'est ajoutée à celle du suivi du pH. En effet, des valeurs très élevées de pH étaient relevées, en particulier pour les carbonates (environ 14,5).

La tendance du pH était à l'augmentation pour toutes les solutions (plus importante pour les carbonates et les sulfates) au cours des 10 premiers jours, causée par la dissolution de la Portlandite. Puis une diminution pendant les 10 jours suivants a été constatée, peut être liée à la disparition de la Portlandite consommée par les réactions pouzzolaniques et donc limitant la quantité d'ions HO^- libérés.. Donc il n'y avait plus de HO^- libérés.

La précision du pH-mètre n'est pas à remettre en cause car après mesure du pH des solutions tampon, l'appareil indiquait des valeurs correctes.

La présence de composés encore inconnus (complexes, ions) reste l'hypothèse la plus probable pour expliquer ces valeurs importantes et anormales de pH obtenues lors du suivi et des dosages. Un suivi de la dégradation par mesure du pH de la solution d'attaque ne semble pas pertinent. Il en est de même pour le suivi par dosage des concentrations ioniques des solutions d'attaque. Un suivi par identification des phases minérales présentes dans l'échantillon à différentes échéances d'attaque semble le plus adéquat.

Mesure de la dégradation induite par l'attaque sulfatique

Les mesures de la dégradation des matériaux cimentaires peuvent se faire par mesure des modifications de leur composition chimique mais aussi de la variation de leurs propriétés suite aux attaques sulfatique.

Le problème rencontré durant ce stage a été le suivi des concentrations en sulfates. Comme dit précédemment, la stratégie était de doser par conductimétrie suivant le protocole décrit en annexe (annexe 6), 1 ml de chaque solution d'attaque à différentes échéances. Le résultat obtenu (Figure 12) en suivant ce protocole pour une solution d'attaque à 0,1 M en sulfates maximum (la consommation des ions sulfates diminue en effet sa concentration en solution) devait nous donner un volume à l'équivalence autour de 10 ml.

Nous ne pouvons pas identifier une équivalence sur une telle courbe.

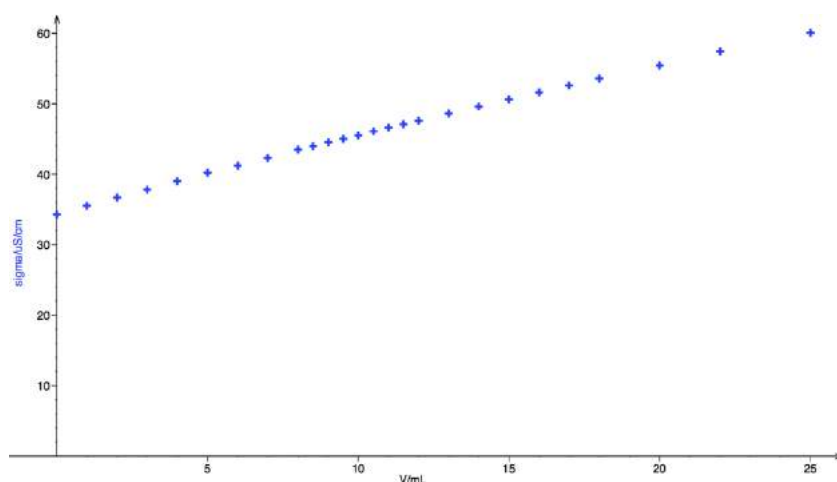


Figure 13 : Courbe conductimétrie obtenue en suivant le protocole en annexe 6

Cependant, après plusieurs vaines tentatives (explicitées ci-dessous), il a fallu renoncer à ce suivi par manque de temps.

- réaliser un dosage conductimétrique avec une solution connue en sulfate de sodium en suivant le protocole du site web : <http://www.chimix.com/an10/bts10/anabio05.html>. Ce dosage a en effet bien fonctionné et a permis d'enlever tous soupçons sur les manipulations, l'appareillage ainsi que les produits utilisés. Le résultat obtenu est le suivant :

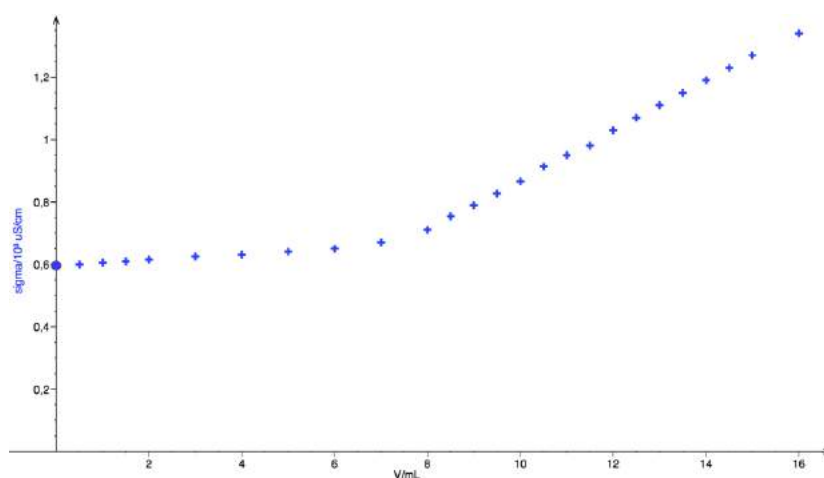


Figure 14 : Courbe conductimétrique obtenue en suivant un protocole de TP

- le problème vient donc de la solution d'attaque, les échantillons libèrent beaucoup d'ions issus du ciment et de son hydratation. Parmi ces ions, on peut penser que les anions hydroxydes (HO^-), fortement présent en solution (pH aux alentours 12 pour les sulfates à 0,1M), peuvent forcer la précipitation du Baryum en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ jusqu'à épuisement des HO^- , puis que les Ba^{2+} précipitent avec les sulfates. Cela expliquerait pourquoi l'allure de la courbe paraît être constante et droite (Figure 12).

Cependant, le fait de rajouter de l'eau distillée de l'ordre de la centaine pour 1 ml de solution d'attaque, le pH diminue radicalement et se rapproche de 8. Nous avons quand même essayé de passer en milieu acide en rajoutant de l' HCl (la même solution que pour

les dosages pH-métrique) : un ajout de 0,13 ml d'acide chlorhydrique a fait passer le pH à 1,5.

Le dosage n'ayant rien donné d'autre qu'une courbe semblable à la Figure 12, le problème ne vient donc pas des ions HO^- .

Le fait que la courbe reste constante en augmentation serait peut-être alors due à la précipitation des ions chlorures que l'on rajoute (leur conductivité reste nulle alors qu'elle devrait augmenter) puis ensuite à celle du BaSO_4 .

Pour cela, nous avons fait un test en rajoutant du NaCl de sorte que les ions Cl^- , s'ils doivent réagir, le fasse avant d'ajouter le BaCl_2 . En vain, une nouvelle fois les résultats n'ont pas été concluant et nous ne savons aujourd'hui toujours pas doser les sulfates par la méthode conductimétrique.

Après discussion, il a été retenu que sûrement beaucoup d'ions ou complexes présents en solution nous échappent. Ces derniers sont certainement les responsables de réactions parasites empêchant le bon fonctionnement du protocole. En effet la complexité de la chimie cimentaire ne nous a pas permis d'obtenir des résultats cohérents. Un dosage par méthode de chromatographie ionique semblerait plus adapté.

3) Essais mécaniques

Cette partie décrit les résultats obtenus lors des divers essais mécaniques effectués sur les échantillons après différentes durées de dégradation par les solutions d'attaques. Nous allons principalement nous intéresser à la résistance en flexion et en compression. Cette dernière étant encore plus intéressante et importante que la flexion dans le cas du béton et a fortiori concernant le projet Cigéo. En effet, un béton est soumis plus majoritairement à la compression lors de la construction de bâtiment et en génie civil en général.

Remarque : les pâtes carbonatées sont les seuls échantillons à avoir été mis en solution le vendredi 04/05 ; leurs essais ont été fait à 7 et 14 jours. Pour le reste, les mises en solution se sont faites le lundi 07/05 et leurs essais étaient à 7 et 15 jours (14 jours n'étant pas possible car le 21/05 était férié).

3.1) Résistance en flexion

Pour les essais en flexion, on place une éprouvette prismatique 4 x 4 x 16 cm sur les deux appuis horizontaux situés sous l'échantillon (Figure 14).

L'appareil va déterminer la force maximale en flexion, distribuée par la masse qui est dirigée en verticale descendante, que pourra supporter l'éprouvette.

Il est facile de comprendre que la partie supérieure d'un élément en béton à la flexion supportera parfaitement bien la contrainte alors que la partie inférieure, soumise à de la traction nettement moins.

La Résistance mécanique liée à la force de flexion se calcule par :

$$R_f = \frac{1,5 * F_f * l}{b^3}$$

- R_f : résistance à la flexion (MPa)
- b : côté de section carrée du prisme (mm)

- F_f : charge appliquée au milieu du prisme à la rupture (N)
- l : distance entre les appuis (mm)

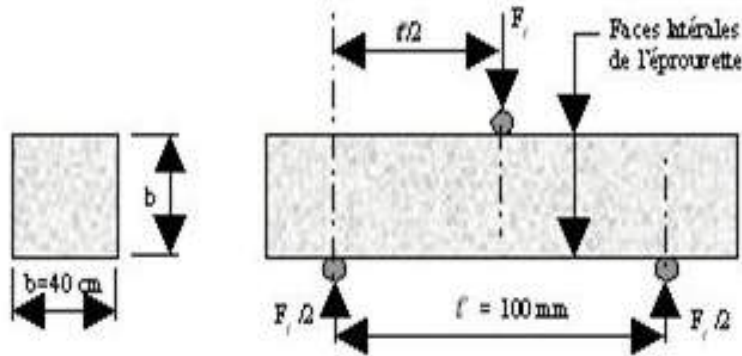
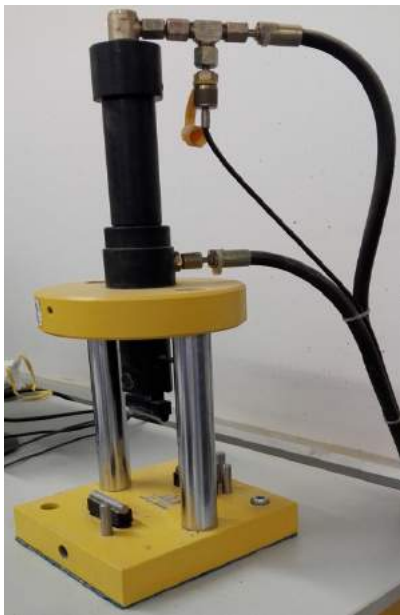


Figure 15 : machine d'essai de flexion

Résultats obtenus :

- les deux échantillons de pâtes carbonatées qui ont été cassés à 7 jours n'ont donné aucun résultat en flexion. En effet, il y avait de grandes fissures sur les faces et dès lors que l'éprouvette a été saisie, il y a eu rupture en deux de l'échantillon. Un essai a tout de même été tenté mais celle-ci s'était instantanément cassée dès lors qu'une force a été appliquée.

- pour les essais à 14 jours, le problème était similaire, il nous était impossible d'obtenir des résultats tangibles. Ces problèmes sont : la géométrie des échantillons non régulière (Figure 15) causée par le manque de planéité lors de la conservation des éprouvettes ainsi que leur texture très liquide, obtenue lors du gâchage, due au superplastifiant.

Cela a induit des effets mécaniques parasites comme de la torsion. Le béton étant très peu résistant en torsion et présentant de trop nombreuses fissures, on peut alors comprendre pourquoi les résultats ont été si peu convaincants.

- dans le cas des échantillons soumis aux sulfates à 0,1 M, les résultats n'ont pas donné de bons résultats que ce soit à 7 ou 15 jours, les soucis étant les mêmes que pour les carbonates.

- pour les sulfates à 0,5 M, on remarque (Figure 15) une légère augmentation de résistance maximale moyenne en flexion des échantillons malgré le fait que les barres d'erreurs montrent que les valeurs sont proches. Une possible présence d'ettringite formée lors de la réaction d'attaque pourrait expliquer l'augmentation de la résistance.

- concernant l'eau distillée, les résistances ont légèrement diminué entre 7 et 14 jours alors qu'elles auraient dû augmenter car cela revient à prolonger leur cure. Les réactions pouzzolaniques ont lieu jusqu'à 90 jours.

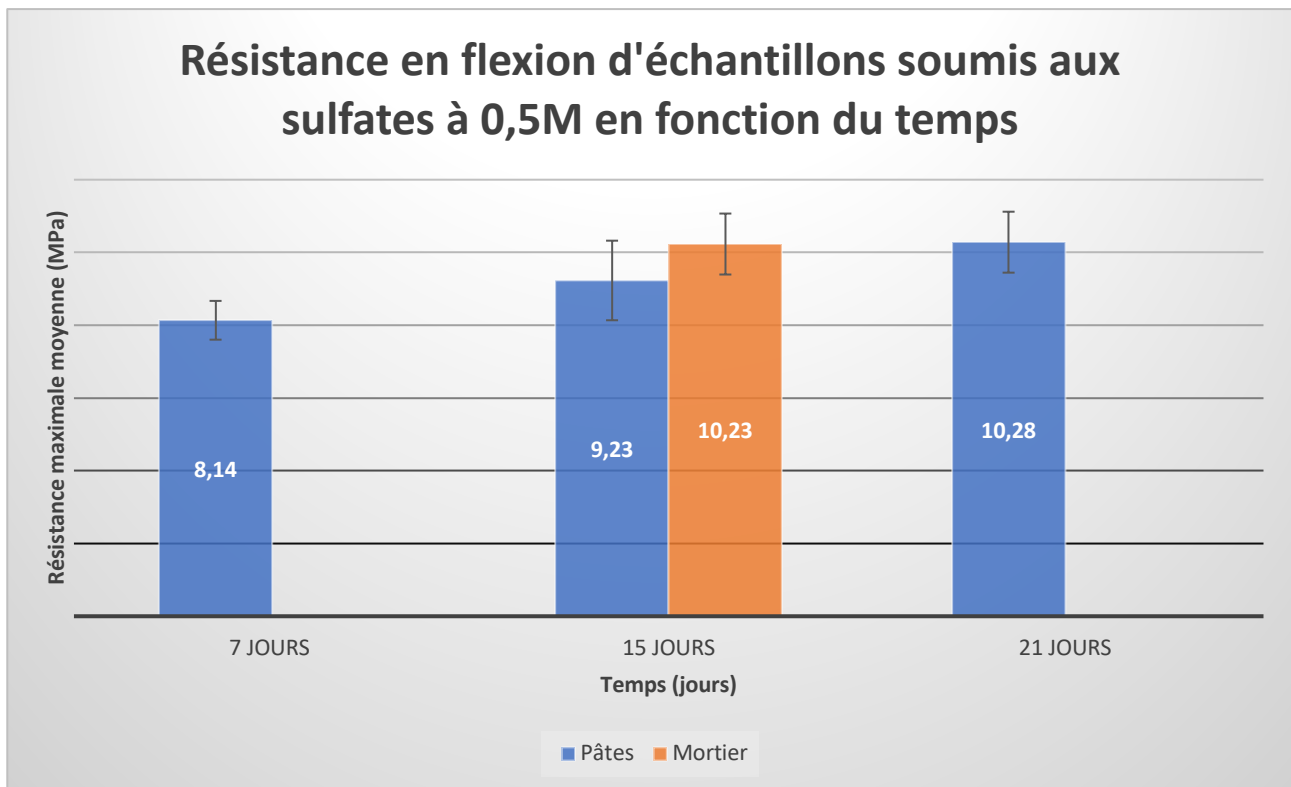


Figure 16 : Résistance en flexion des échantillons soumis aux sulfates à 0,5M en fonction du temps

Remarque : Les résultats obtenus lors des essais de flexion ne sont globalement pas convaincants pour les pâtes, le problème venant du moulage induisant une non uniformité des échantillons, qui, lors de la dessiccation (évaporation de l'eau du béton) a provoqué la fissuration de plusieurs éprouvettes. On notera quand même que pour tous les mortiers de référence, les résultats ont été cohérents, de valeur 9,5 MPa environ. La différence ici est liée à la présence de sable dans le mortier qui vient combler les vides possiblement présents dans les pâtes : la porosité étant diminuée, la résistance augmente.

3.2) Résistance en compression

La résistance à la compression est la capacité d'un matériau ou d'une structure à supporter les charges qui tendent à réduire sa taille par compression (écrasement), par opposition à la résistance à la traction qui est une résistance à l'allongement (éclatement) et à la résistance au cisaillement qui est principalement une résistance à la torsion (vrille).

Par définition, la résistance à la compression d'un matériau est l'effort de compression uniaxial atteint à la rupture complète du matériau.

La Résistance mécanique liée à la force de compression se calcule par :

$$R_c = \frac{F_{cmax}}{1600}$$

- R_c : Résistance à la compression (MPa)
- F_c : charge maximale à la rupture (N)
- 1600 : aire des plaques auxiliaires (40*40 mm²)

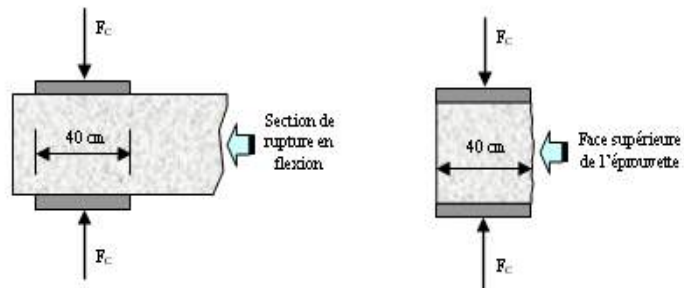


Figure 17 : machine d'essai de compression

Résultats obtenus :

- Concernant les carbonates à 7 jours, malgré la fissuration spontanée des deux éprouvettes lors de l'essai de flexion, nous avons pu effectuer l'essai de compression (Annexe 6) sur seulement une des deux éprouvettes. Pour l'autre, l'échec lors de cet essai de compression est sûrement dû à la forme non régulière (incurvée sur les faces rectangulaires) de l'échantillon. La formation de calcite ne peut pas être confirmée.
- Pour les carbonates à 14 jours, les valeurs de résistance sont plus faibles (Annexe 8). Encore une fois, des variations de planéité et des fissures sont à noter. Les essais sur les éprouvettes carbonatées sont toutefois parasités par la géométrie des échantillons, on ne peut pas tirer de conclusion particulière sur l'évolution des résistances.
- Les échantillons des sulfates à 0,1 M (Annexe 6) montrent une tendance à l'augmentation de la résistance en compression au cours du temps avec toujours, le mortier plus résistant que la pâte que ce soit pour la flexion ou la compression. La formation d'ettringite est sûrement responsable de cette augmentation.
- Dans le cas des sulfates à 0,5 M (Figure 16) on peut noter une tendance à l'augmentation de la résistance en compression des échantillons, comme c'était le cas pour la flexion. Cela étant sûrement lié à la formation d'ettringite qui vient renforcer les éprouvettes. On peut surtout noter la nette différence de résistance entre pâtes et mortier, surtout pour les valeurs comparables à 15 jours.
- Concernant les éprouvettes dans l'eau distillée (Annexe 6), la remarque est la même que pour la flexion : nous avons une légère diminution de la résistance contrairement à ce qu'on aurait pu attendre. Toutefois les barres d'erreurs montrent que les valeurs sont très proches et seule une tendance peut-être dégagée.

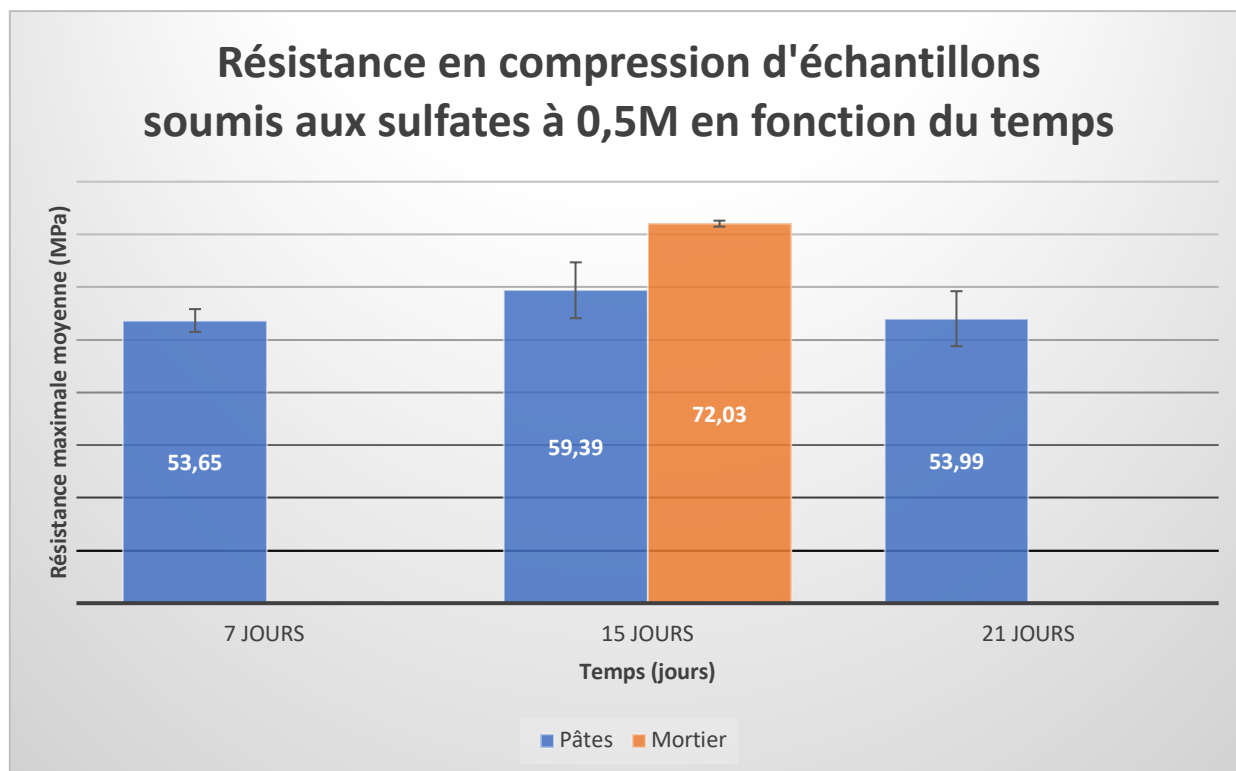


Figure 18 : Résistance en compression des échantillons soumis aux sulfates à 0,5M

Remarque : Les essais de compressions se sont généralement mieux passés. Nous avons pu nous rendre compte de l'augmentation de la résistance en compression au cours du temps des échantillons soumis aux sulfates due à l'ettringite. On peut même conclure qu'il n'y a pas d'effet de concentration pour ces derniers. Les essais mécaniques sur les échantillons carbonatés ne nous permettent pas de tirer de réelle conclusion. On retiendra aussi la meilleure résistance, que ce soit en flexion ou en compression, des mortiers par rapport aux pâtes.

Pour approfondir ces résultats d'essais mécaniques, il faudrait :

- faire plus d'échantillons,
- réaliser des essais à des échéances plus nombreuses, par exemple : à 7, 14, 21 et 28 jours pour tous,
- faire les essais avec des mortier bas-pH pour confirmer la tendance apparue avec les mortiers « classiques »,
- régler les problèmes de dessiccation et de planéité, qui tend à altérer la géométrie des échantillons très liquide. Pour cela il faut réaliser une cure humide (pulvériser la surface du béton avec de l'eau) des éprouvettes et non pas les placer dans des sacs.

Analyses DRX (diffractométrie à rayons X)

Nous avons eu la chance de pouvoir faire de la DRX afin d'essayer de repérer les éventuelles traces de formation de calcite dans le cas de l'attaque par carbonatation.

On peut en effet constater des pics intenses caractéristiques de la calcite aux angles correspondants (Figure 17). Le pic aux alentours de 30° est significatif de la présence de CaCO_3 . Les références utilisées sont les bases de données présentes dans l'ordinateur qui a exécuté le programme de diffraction. Les pics vers 37° , d'intensité moyenne ; 43° , de

forte intensité sont aussi caractéristiques de la calcite.

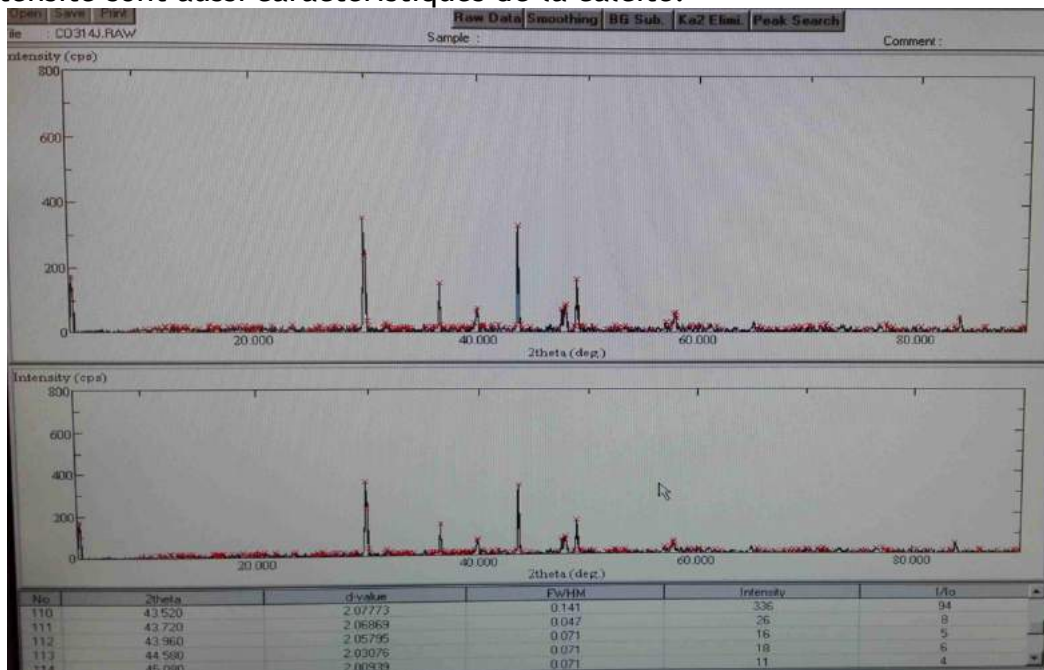


Figure 19 : Diffractogramme d'échantillons carbonatés à 14 jours

Des analyses DRX de sulfates (0,5M) à 7 et 21 jours ont été faites mais les résultats ne sont pas exploitables, aucun pic ne se dégage vraiment (Figure 18). On ne peut confirmer la présence d'ettringite.

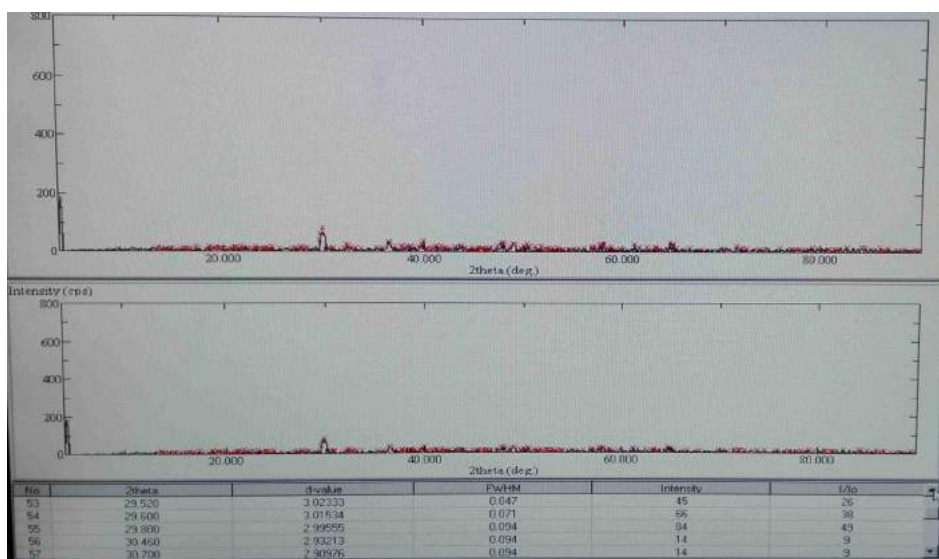


Figure 20 : Diffractogramme d'échantillons sulfatés à 21 jours

Remarque : la DRX a permis de montrer la présence de calcite pour les échantillons carbonatés. Lorsque nous avons préparé la poudre pour faire la DRX, nous avons constaté quelques petits cristaux brillants à l'intérieur des morceaux cassés d'éprouvettes.

Analyse IR (Infra-Rouge)

Nous avons pu également établir le spectre IR d'un échantillon carbonaté (Figure 19). Le spectre montre une bande de forte intensité vers 1450 cm^{-1} , caractéristique de la calcite

(Figure 20). Les pics vers 870 et 700 cm^{-1} (Figure 19) sont aussi présents dans le spectre de référence. La bande vers 3400 cm^{-1} , de forte intensité et large sur notre spectre, montre la présence O-H lié est due tout simplement à l'eau très basique (beaucoup de HO^-) contenue à l'intérieur des échantillons.

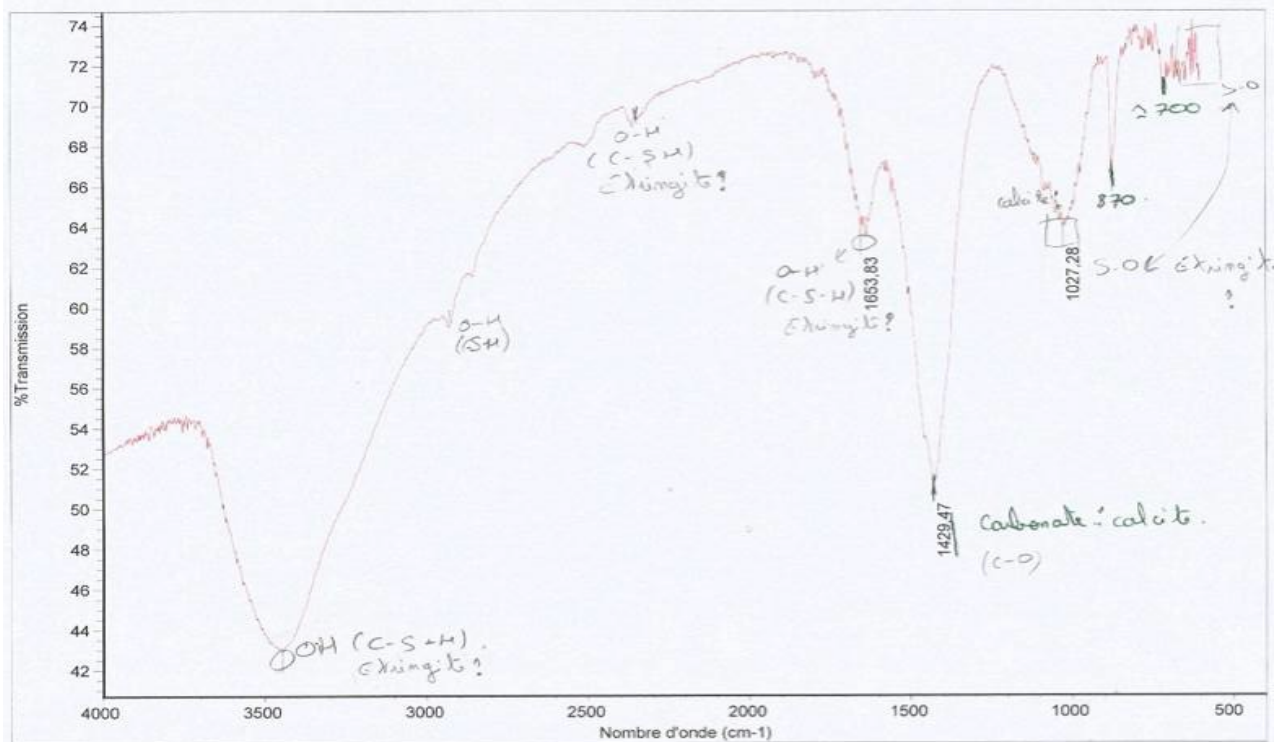


Figure 21 : Spectre infra-rouge d'un échantillon soumis aux carbonates pendant 14 jours

Calcium Carbonate (Calcite)

Infrared Spectrum

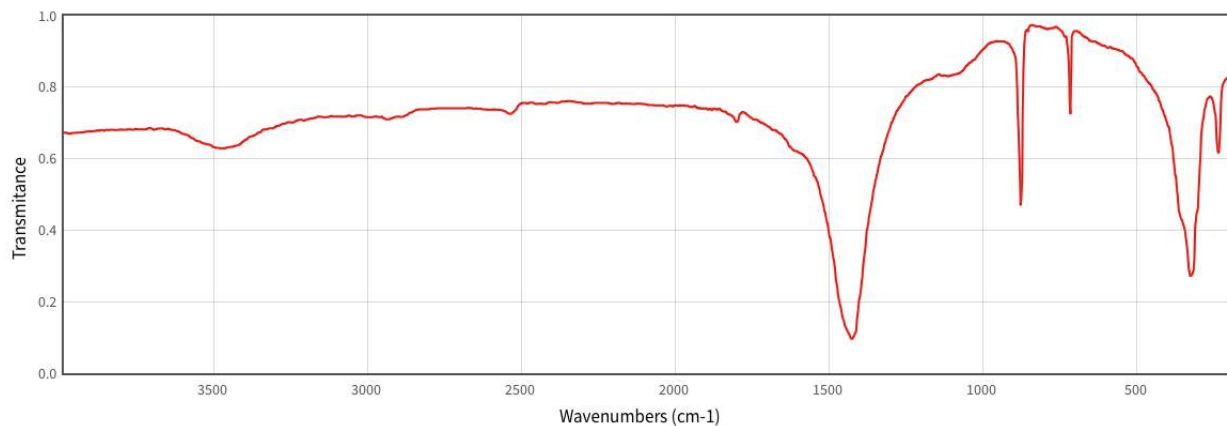


Figure 22 : Spectre infra-rouge du carbonate de calcium (NIST)

Conclusion

Le banc de dégradation réalisé lors de ce stage a permis de mettre en évidence quelques répercussions d'un environnement chimique agressif sur des échantillons bas-pH et classiques. Malgré quelques soucis qui nous empêchent de conclure sur certains résultats, des tendances se sont dégagées.

Dans un premier temps, même si les échantillons carbonatés n'ont donné presque aucun résultat concluant tant au niveau des essais mécaniques que du suivi des concentrations et du pH ; la formation de calcite ne fait quasiment aucun doute, suite aux analyses DRX et IR. Il faudrait toutefois réitérer les manipulations en veillant à effectuer un suivi des phases minérales mais surtout à s'assurer de la planéité parfaite des moules avant le démoulage, quitte à réaliser une cure humide afin d'avoir des essais mécaniques décents. Augmenter le nombre d'éprouvette et effectuer des essais à des échéances plus nombreuses semblent être aussi judicieux.

Dans un second temps, la formation d'ettringite ne peut pas être confirmée par les analyses DRX concernant les échantillons soumis aux sulfates. Cependant nous avons pu observer lors des essais mécaniques une résistance, en flexion et compression, qui tend à augmenter dans le temps pour les deux concentrations. Il serait donc intéressant de réaliser ces essais au-delà de 21 jours pour essayer de voir comment se comportent ces résistances sur long terme à fortes concentrations. La réalisation d'un suivi autre que conductimétrique (phases minérales par exemple) serait nécessaire pour confirmer ou infirmer nos précédentes hypothèses.

D'un point de vue personnel, ce stage m'a permis de découvrir le métier de chercheur, et plus particulièrement dans un domaine où je n'imaginais pas qu'il puisse y avoir autant de pistes à explorer. Je me suis rendu compte que dans le métier de chercheur, la garantie d'un résultat n'est jamais certaine. Il faut savoir faire face aux difficultés et trouver des solutions pour les contourner tout en ayant des contraintes physiques (matériel, temps, budget ...). Avoir un regard critique sur ses résultats est aussi très important pour réussir à les analyser correctement.

Le stage m'a conforté dans mon envie de poursuivre mes études dans le domaine de la chimie des matériaux. Ces derniers représentent un secteur d'avenir qui m'intéresse particulièrement et dans lequel il y a beaucoup de diversité.

Bibliographie

AFGC. Groupe de travail. (2004) Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages : maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction. Edition AFGC. 245 p.

Baroghel-Bouny, V. (1994) Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyses, interprétations. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Edition LCPC. pp. 72-74, 103.

CIMBéton, (2005) Les constituants des bétons et des mortiers. Collection Technique CIMBéton. Tome 1. pp. 32, 44. [En ligne] www.infociments.fr/telecharger/CT-G10.pdf

CIMBéton, (2008) Les ouvrages en béton: durabilité, dimensionnement, esthétique. Collection Technique CIMBéton Tome 3. pp. 15-20. [En ligne] www.infociments.fr/telecharger/CT-G12.pdf

COBLENTZ SOCIETY. (2009) website online <https://web-book.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6004659&Mask=80>

Codina, M. (2007). "Les bétons bas pH-Formulation, caractérisation et étude à long terme." thèse de doctorat, INSA de Toulouse. 9, 17, 21 p.

Drouet, E. (2010) Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques. Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure de Cachan. 11-13 p.

Gollop, R. S., and Taylor, H. F. W. (1996). "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. comparison of different slag blends." Cement and Concrete Research, 26(7), 1029-1044.

Khelifa, M. R. (2009). "Effet de l'attaque sulfatique externe sur la durabilité des bétons autoplacants." thèse de doctorat, Université d'Orléans et Université de Constantine.

Lemarignier, T. (1996) Fissuration des chaussées en béton armé continu au jeune âge. Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées. Spécialité Structure et matériaux. 345 p.

Lueng Pah Hang, T. (2015). "Les bétons bas pH: comportements initial et différé sous contraintes externes." thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier. 28 p.

Scherer, G. W. (2004). "Stress from crystallization of salt." Cement and Concrete Research, 34 p.

Souchu, P. (2009) Hydratation du ciment portland. 25 juin. Site du lerm [En ligne] <http://doc.lerm.fr/lhydratation-du-ciment-portland>.

Vinsot, A., Mettler, S., and Wechner, S. (2008). "In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition." Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 33, S75-S86.

ANNEXES

Annexe 1 : Différents types de ciment (Norme EN 197-1)

Table 1 — The 27 products in the family of common cements

Main types	Notation of the 27 products (types of common cement)		Composition (percentage by mass ^a)											Minor additional constituents
			Main constituents											
			Clinker	Blast-furnace slag	Silica fume	Pozzolana		Fly ash		Burnt shale	Limestone			
K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Portland cement	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM II	Portland-slag cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Portland-silica fume cement	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Portland-pozzolana cement	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5	
	Portland-fly ash cement	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5	
	Portland-burnt shale cement	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5	
	Portland-limestone cement	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5	
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5	
	Portland-composite cement ^c	CEM II/A-M	80-94	6-20								—	0-5	
		CEM II/B-M	65-79	21-35								—	0-5	
CEM III	Blastfurnace cement	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM IV	Pozzolanic cement ^c	CEM IV/A	65-89	—	11-35					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	36-55					—	—	—	0-5	
CEM V	Composite cement ^c	CEM V/A	40-64	18-30	—	18-30			—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	31-50			—	—	—	—	0-5	

a The values in the table refer to the sum of the main and minor additional constituents.
b The proportion of silica fume is limited to 10 %.
c In Portland-composite cements CEM II/A-M and CEM II/B-M, in pozzolanic cements CEM IV/A and CEM IV/B and in composite cements CEM V/A and CEM V/B the main constituents other than clinker shall be declared by designation of the cement (for example see clause 8).

Annexe 2 : Calcul des masses d'eau et de liant total à peser (sans superplastifiant).

Données : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{LT}} = 3,16 \text{ g/cm}^3$; $E/L = 0,4$.

Le volume total d'une gâchée correspond au volume du moule utilisé lors de la manipulation, multiplié par 3 car les échantillons sont moulés trois par trois (Figure 8).

$$V_{\text{tot}} = 3 \cdot V_{\text{éprouvette}} = 3 \cdot (4 \cdot 4 \cdot 16) = 768 \text{ cm}^3.$$

On en déduit facilement que le volume total est égal au volume d'eau + le volume de liant total et comme le rapport $E/L = 0,4$ on a alors :

$$\begin{cases} V_{\text{tot}} = V_{\text{LT}} + V_{\text{E}} = \frac{m_{\text{LT}}}{\rho_{\text{LT}}} + \frac{m_{\text{E}}}{\rho_{\text{E}}} \\ \frac{m_{\text{E}}}{m_{\text{LT}}} = 0,4 \end{cases}$$

$$\rightarrow V_{\text{tot}} = \frac{m_{\text{LT}}}{\rho_{\text{LT}}} + \frac{0,4 \cdot m_{\text{LT}}}{\rho_{\text{E}}} = m_{\text{LT}} \frac{(1 + 0,4 \rho_{\text{LT}})}{\rho_{\text{LT}}}$$

$$\rightarrow m_{\text{LT}} = \frac{V_{\text{tot}} \cdot \rho_{\text{LT}}}{(1 + 0,4 \rho_{\text{LT}})} \text{ A.N : } m_{\text{LT}} = \frac{768 \cdot 3,16}{(1 + 0,4 \cdot 3,16)} = 1071,94 \text{ g.}$$

On en déduit : $m_{\text{E}} = 0,4 \cdot m_{\text{LT}} = 428,78 \text{ g.}$

Calcul de la masse d'eau à ajouter avec 1,2% en masse de liant total de superplastifiant :

Il faut savoir que l'ajout de superplastifiant diminue la quantité d'eau à ajouter car il a une teneur de 30,5% d'extrait sec et donc 69,5% d'eau, ce qui représente un apport d'eau.

Pour notre expérience nous avons considéré 1% de perte donc $V_{\text{tot}} = 3 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 16 \cdot 1,01 = 775,86 \text{ cm}^3$.

La masse de liant total avec 1% de perte vaut donc : $m_{\text{LT}} = 1081,9 \text{ g.}$

$$\rightarrow m_{\text{SP}} = 1081,9 \cdot 0,012 = 12,98 \text{ g.}$$

Donc le superplastifiant apporte : $0,695 \cdot 12,98 = 9,02 \text{ g d'eau.}$

Or $m_{\text{E}} = 0,4 \cdot m_{\text{LT}} = 432,76 \text{ g}$ et $m_{\text{E}} = m_{\text{Eajoutée}} + m_{\text{EauSP}}$

Donc la masse d'eau à ajouter vaut : $m_{\text{Eajoutée}} = 432,76 - 9,02 = 423,74 \text{ g.}$

Pour savoir quelle masse de ciment, fumée de silice et laitier il faut peser, nous avons utilisé les critères de l'ANDRA qui sont les suivants :

Ciment : $20\% \cdot m_{\text{LT}} = 216,4 \text{ g}$; Fumée de silice : $32,5\% \cdot m_{\text{LT}} = 351,6$; Laitier : $47,5\% \cdot m_{\text{LT}} = 513,9 \text{ g.}$

Annexe 3 : Tableau des différents critères énoncé par l'ANDRA pour les bétons bas-pH. (ANDRA 2012)

Caractéristiques	Objectif	Critère
pH de la solution interstitielle	Réduire le pH de la solution interstitielle pour limiter l'attaque du béton sur l'argile	$\text{pH} \leq 11$
Chaleur d'hydratation du liant	Réduire la chaleur d'hydratation pour limiter les gradients thermiques qui pourraient se développer au jeune âge dans des ouvrages de grandes dimensions menant à Au développement de microfissures	Échauffement inférieur à 20 °C en conditions semi-adiabatiques de Langa-vant sur mortier équivalent
Ouvrabilité du matériau frais	Rechercher une ouvrabilité plastique de façon à faciliter la mise en place des bétons dans les galeries profondes	Affaissement au cône d'Abrams supérieur à 10 cm Maintien de la rhéologie pendant deux heures
Résistance à la compression	Développer une résistance à long terme élevée, facteur de pérennité des ouvrages réalisés	f_{cm} 70 MPa
Retrait	Limiter le retrait total pour améliorer la qualité de scellement de l'alvéole et la fissuration ?	Retrait total $\leq 500 \mu\text{m/m}$ sur quel matériau à quelle échéance ?
Approvisionnement des constituants	Sélectionner des constituants d'approvisionnement facile Régularité des constituants utilisés	Constituants en quantité suffisante pour tout le chantier Régularité des propriétés Localisation-

Annexe 4 : Le tableau suivant représente les différentes gâchées de pâtes effectuées le 12/04 :

Masses (g)	Gâchée 1	Gâchée 2	Gâchée 3	Gâchée 4	Gâchée 5	Gâchée 6
Ciment	216,4	216,4	216,5	216,4	216,4	216,4
Fumée de silice	351,6	351,6	351,6	351,6	351,6	351,6
Laitier	513,9	513,6	514	513,9	513,9	513,9
Super plastifiant	12,98	12,98	12,98	12,99	12,98	12,99
Eau ajoutée	423,7	423,8	423,6	423,6	423,6	423,6

Annexe 5 : Protocoles

Dosage pH-métrique :

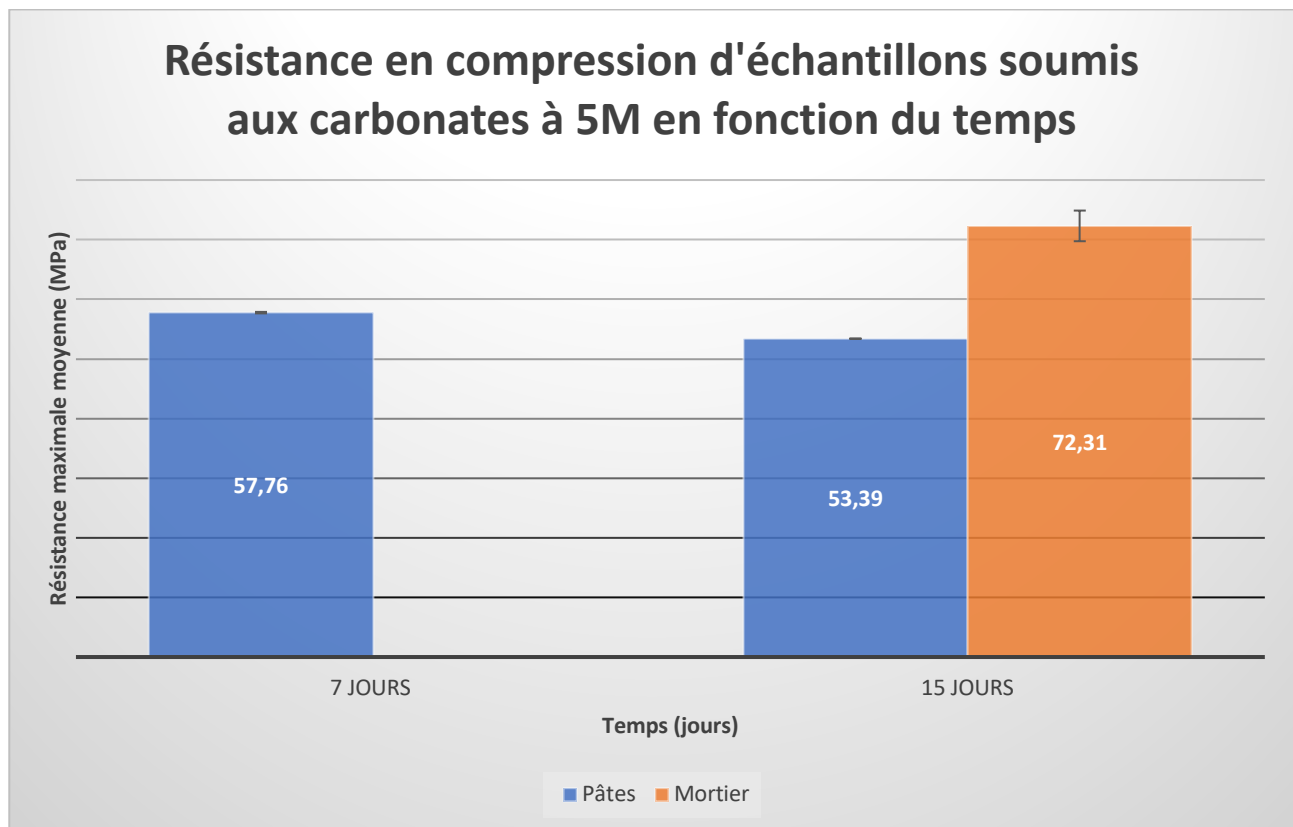
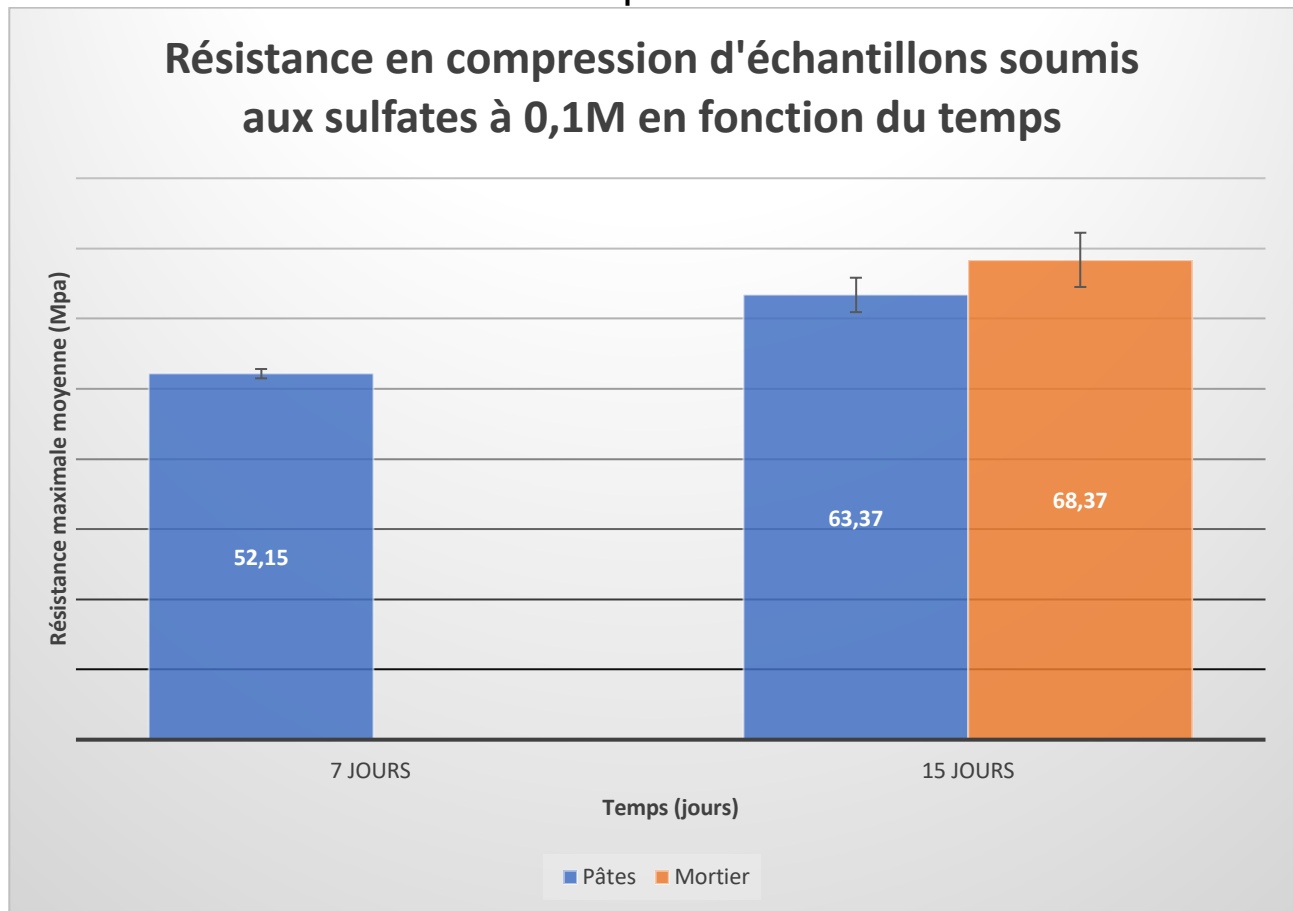
- Prélever et introduire 1mL de solution d'attaque, à l'aide d'une pipette graduée de 1mL, dans une fiole jaugée de 100mL.
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au trait et ensuite bien homogénéiser la solution.
- Introduire le contenu de la fiole dans un bécher de 150mL.
- Prélever et introduire 10mL de la solution fille dans un bécher de 100mL.
- Remplir la burette de 25mL de solution commerciale de HCl à 0,063 mol/L, préalablement diluée par 100.
- Étalonner le pH-mètre avec des solutions tampons à pH 7 et pH 10.
- Verser la solution d'acide chlorhydrique en notant l'évolution du pH et le volume à l'équivalence.

Données: $pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,37$; $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,32$.

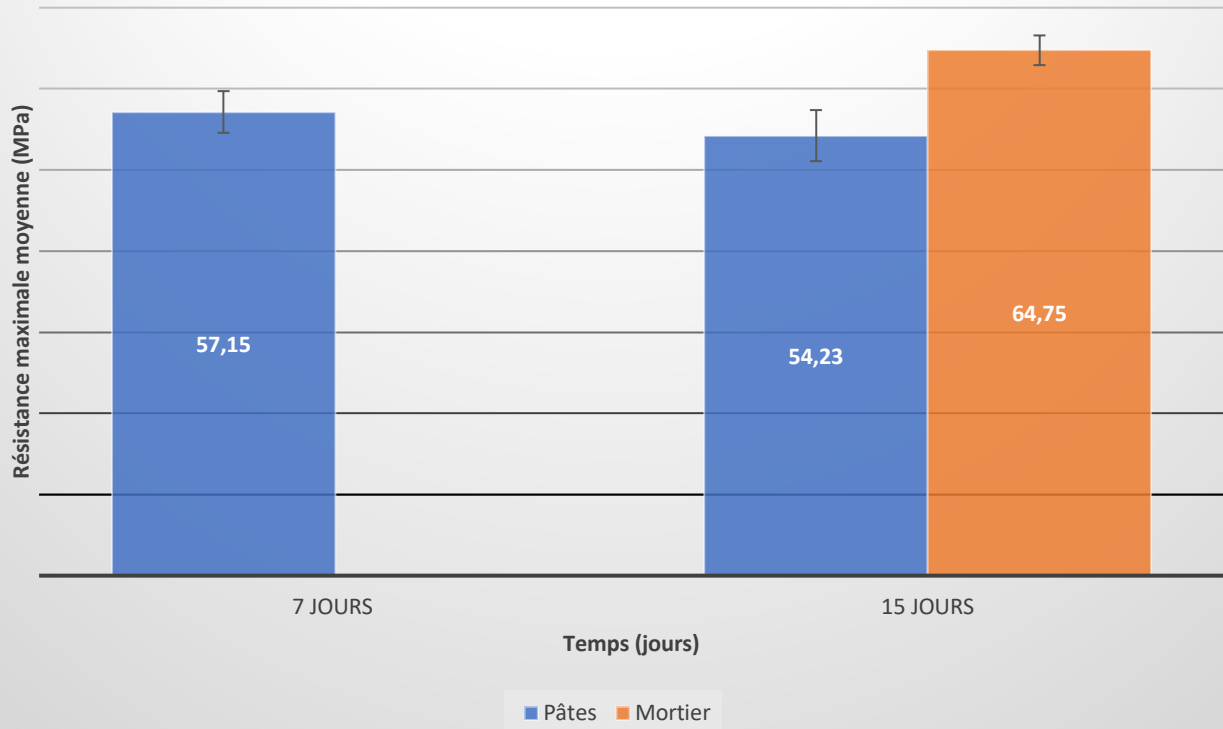
Dosage conductimétrique (pour SO_4^{2-} à 0,1M maximum) :

- Prélever et introduire 1mL de solution d'attaque, à l'aide d'une pipette graduée de 1mL,
- Diluer la solution par 500 avec des fioles de 50 et 100mL.
- Remplir la burette de 25mL de solution de $BaCl_2$ à 0,005 mol/L.
- Étalonner le conductimètre.
- Mettre en place l'agitateur magnétique et le barreau aimanté.
- Verser la solution de chlorure de baryum mL par mL en notant l'évolution de la conductivité et le volume à l'équivalence.

Annexe 6 : Résistances mécaniques



Résistance en compression d'échantillons plongés dans de l'eau distillée en fonction du temps



Résumé

La gestion des déchets radioactifs est un sujet qui concerne tous les pays utilisant des centrales nucléaires comme source d'énergie électrique.

Le projet de stockage Cigéo, dirigé par l'ANDRA, souhaite enfouir ces déchets à environ 500m de profondeur. Pour cela, l'installation prévoit d'utiliser des bétons dits « bas-pH » (additions de pouzzolanes) qui pourront résister aux agressions chimiques extérieures bien mieux que des bétons classiques.

Ce travail propose la réalisation d'un banc de dégradation d'échantillons de pâtes de ciment bas-pH et de mortiers de référence. L'objectif étant d'étudier leur durabilité dans le temps vis-à-vis de solutions concentrées en carbonates et sulfates. Pour cela, des suivis de concentrations, de pH, et des essais de caractérisation mécaniques, DRX et IR ont été réalisés pour déterminer les modifications des propriétés physico-chimiques des matériaux avec la dégradation.

Les résultats montrent une apparition de calcite pour les échantillons carbonatés, confirmée par la DRX et l'IR ainsi qu'une tendance à l'augmentation des résistances mécaniques dans le temps des éprouvettes sulfatées.

Mots-clés : déchets radioactifs, bétons, bas-pH, pouzzolanes, durabilité, banc de dégradation, carbonates, sulfates.

Abstract

Radioactive waste management is an issue which concerns every country using nuclear plants as a source of electric energy.

The Cigéo repository project, led by ANDRA, plans to dispose these wastes at approximately 500m deep. In this order, the installation foresees to use concrete called "low pH" (addition of pozzolans) which could resist to external chemical aggressions far better than classical concretes.

The goal is to study the durability of low pH cementitious materials towards concentrated solutions of carbonates and sulfates. First a degradation bench of low pH cement pastes samples and reference mortars have been designed. Secondly, evolution of concentration and pH has been monitored. Mechanicals, XRD and IR were performed to intent to characterized modifications of samples' physical and chemical property.

The results show an apparition of calcite for the carbonated samples, confirmed by the XRD and the IR as well as an increasing trend in the mechanicals resistance for the samples immersed in sulfate solutions.

Keywords: radioactive wastes, concretes, low pH, pozzolans, durability, degradation bench, carbonates, sulfates.