

La chimie de liants « bas pH » lors de l'hydratation

Maud Codina

LMDC – INSA Génie Civil Toulouse – 135 Avenue de Rangueil 31077 Toulouse cedex

RESUME. Dans un site de stockage argileux (– 500 m de profondeur) où pourraient être entreposés certains déchets nucléaires, l'association de matériaux cimentaires classiques (type Portland) dont la solution interstitielle est très basique (pH de 13 à 13,5) et d'argile pourrait dégrader les propriétés de cette dernière. Une alternative consisterait à utiliser des liants dits « bas pH » (pH de la solution interstitielle ≤ 11) peu réactifs par rapport à leur environnement. Des pouzzolanes (constituants riches en silice tels que les cendres volantes et la fumée de silice) et du laitier sont ajoutés au ciment Portland pour diminuer le pH de la solution interstitielle du matériau à 11. Les liants étudiés présentent des concentrations alcalines dans la solution porale très faibles (4 à 8 mmol/L), ce qui diminue le pH d'au moins une unité comparé à un témoin de CEM I. De plus, leur teneur en portlandite après un an de cure étant très faible ou nulle, le pH de leur solution porale est contrôlé par l'équilibre de dissolution des C-S-H ; il est donc fonction du rapport CaO/SiO_2 de ces C-S-H. Ce résultat a permis de développer une méthode simple permettant la mesure du pH d'une solution porale d'un matériau cimentaire « bas pH ».

MOTS-CLÉS : liants bas pH, pouzzolanes, stockage profond

ABSTRACT. In deep geological structure (drilled in an indurated deep clayed formation) where could be stored some nuclear wastes, the association of commercial cement (like Portland cement) which interstitial solution is very basic ($13 \leq \text{pH} \leq 13.5$) and clay could alter properties of the latter. Investigations have thus been carried out to formulate a low-alkalinity cement referred as “low-pH” cement (pH of the porewater inferior to 11) which could show an improved compatibility with the repository environment. Emphasis has been placed on the design of blends of calcium silicate based cements with pozzolans (rich silica components) to decrease pH interstitial solution to 11. The alkali content of the cement porewater (≈ 4 to 8 mmol/L) of binary and ternary blends is strongly reduced which decreases the pH by more than one unity as compared with controlled samples. Moreover, their portlandite content being very weak or inexistent, pH of their interstitial solution is controlled by C-S-H dissolution equilibrium, and so it is related to the CaO/SiO_2 ratio of these C-S-H. This result made it possible to develop an easy method to establish porewater pH of “low-pH” cement.

KEYWORDS: low-alkalinity cements, pozzolans, underground waste repository

1. CONTEXTE

L'une des options, parmi celles étudiées pour gérer les déchets nucléaires de moyenne et haute activité à vie longue, est le stockage en formation géologique profonde. Un site sert actuellement de laboratoire d'étude pour l'Andra, à Bure dans la Meuse, dans une formation du Callovo-Oxfordien (environ -500 m).

Les concepts aujourd'hui envisagés reposent sur un système modulaire permettant la gestion distincte de divers types de colis disposés dans des alvéoles accessibles par des galeries de manutention. La fermeture des galeries s'effectuerait à l'aide de bouchons d'argile gonflante s'appuyant sur des ouvrages massifs de béton.

L'une des principales préoccupations, dans le contexte d'un scellement mixte béton / argile, est la dégradation chimique et physique de l'argile sous l'effet, entre autres, du pH élevé de la solution interstitielle contenue dans les pores d'un matériau cimentaire classique (type Portland). Des recherches ont donc été engagées pour mettre au point un liant présentant une meilleure compatibilité avec l'argile. Une alternative pourrait consister à utiliser des liants dits « bas pH » (pH de la solution interstitielle ≤ 11 afin de limiter les perturbations chimiques induites par un fluide alcalin dans des matériaux argileux.). L'évolution chimique du béton n'étant contrôlée que par celle de la pâte de ciment dans la mesure où les granulats ne sont pas réactifs, cet article est consacré à l'étude de la chimie des pâtes de liants bas pH.

2. COMMENT PARVENIR A UN PH DE 11 EN SOLUTION INTERSTITIELLE ?

La Figure 1 présente l'évolution du pH de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire en fonction du temps.

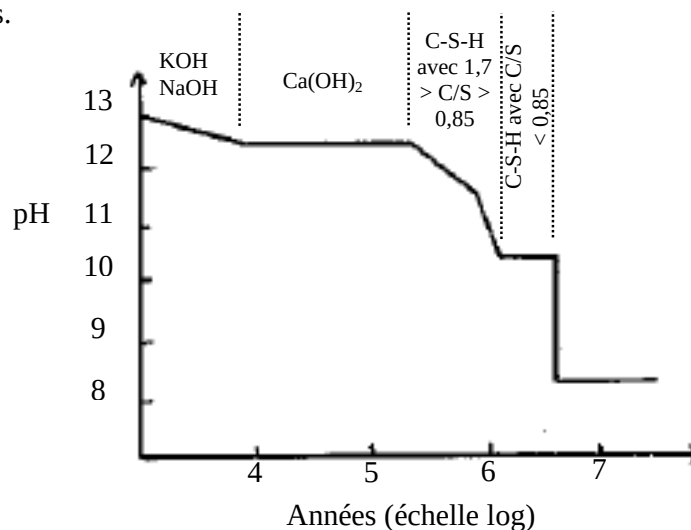


Figure 1 : Evolution du pH de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire en fonction du temps (Atkinson, 1985).

C'est la phase la plus soluble qui impose le pH jusqu'à sa dissolution totale. La dégradation du matériau peut être décrite par la séquence suivante : i) dissolution des hydroxydes alcalins : pH $\approx 13,5$, ii) dissolution de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) : pH $\approx 12,5$, iii) dissolution des silicates de calcium hydratés $(\text{CaO})_x-(\text{SiO}_2)_y-(\text{H}_2\text{O})_z$ ou C-S-H : pH décroissant de 12,5 à 9, iv) dissolution de la silice. Ainsi, pour obtenir un pH 11, il faut :

- ❶ limiter autant que possible la teneur en alcalins dans la solution interstitielle,
- ❷ consommer la portlandite et
- ❸ diminuer le rapport Ca/Si des C-S-H pour que leur pH d'équilibre soit de 11.

Ces conditions peuvent être atteintes en ajoutant au ciment (choisi pour ses faibles teneurs en alcalins) des pouzzolanes (constituants riches en silice). En effet, l'ajout de pouzzolanes à des ciments Portland classiques présente plusieurs avantages :

- la portlandite, formée lors de l'hydratation du ciment Portland, est convertie en C-S-H par une réaction pouzzolanique : $\text{Ca}(\text{OH})_2 + x \text{SiO}_2 \rightarrow y \text{C-S-H}$

- le rapport Ca/Si des C-S-H diminue, ce qui diminue leur pH d'équilibre et accroît leur capacité de sorption des cations (donc des alcalins).

3. RECHERCHE EXPLORATOIRE DE LIANTS BAS PH – HYDRATATIONS ACCELEREES

Une sélection de formulations conduisant à un pH de la solution en équilibre avec le matériau hydraté inférieur à 11 est effectuée à l'aide d'un protocole expérimental permettant l'hydratation totale du matériau cimentaire. Les mesures de pH sont réalisées sur des suspensions cimentaires de rapport massique eau / liant (eau = eau ultrapure, liant = ciment + ajouts) égal à 9 mL/g. Des billes d'alumine sont ajoutées au réacteur contenant la suspension dans le but d'éroder, sous l'effet de l'agitation, la couche d'hydrates se formant autour des grains anhydres. La surface de ces derniers est ainsi réexposée à l'eau, ce qui favorise l'hydratation en éliminant la couche d'hydrates isolant les réactifs de la solution. Le réacteur est ensuite fermé de façon hermétique. L'afwillite ($C_3S_2H_2$), dont la synthèse a été décrite par broyage avec des billes d'alumine de C_3S dans l'eau (Kantro *et al.*, 1959) n'est détectée dans aucun échantillon. La présence de cette phase aurait remis en cause la représentativité des résultats obtenus par hydratation accélérée.

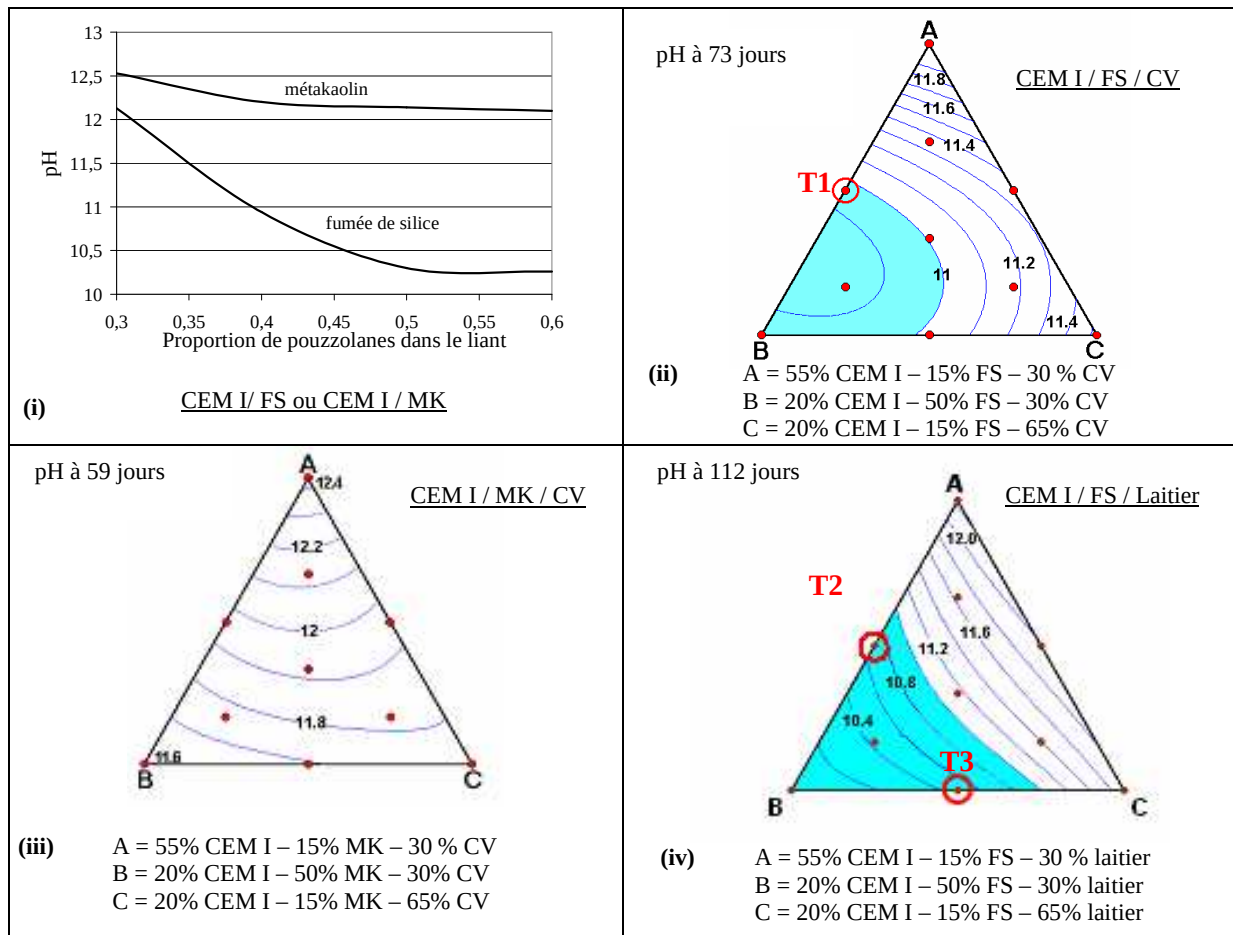


Tableau 1 : Evolution du pH en fonction de la quantité de pouzzolane et/ou laitier dans un mélange binaire (i) ou ternaire (ii, iii, iv).

En effet, l'afwillite est la phase thermodynamiquement stable en présence de chaux et d'eau à température ambiante (Long *et al.*, 1959), mais elle ne présente aucune similitude avec les C-S-H formés dans les ciments en conditions normales d'hydratation. Différentes formules sont étudiées : des

mélanges binaires constitués d'une pouzzolane à cinétique rapide (fumée de silice (FS) ou métakaolin (MK)) et de CEM I, des mélanges ternaires constitués d'une pouzzolane à cinétique rapide (FS ou MK), d'une pouzzolane à cinétique lente (cendres volantes (CV)) et de CEM I et d'un mélange ternaire constitué de FS, de laitier et de CEM I. Le Tableau 1 regroupe les résultats obtenus lors de cette étude menée à l'aide de plans d'expériences (Cau-dit-Coumes *et al.*, 2006).

Ces recherches préalables permettent de sélectionner 5 liants :

- **Liant B (60% CEM I et 40% FS)** issu de l'étude du mélange binaire (i) où la substitution de 40% du CEM I par de la FS permet d'obtenir un pH inférieur à 11.
- **Liant T1 (37,5% CEM I, 32,5% FS et 30% CV)** qui est sélectionné sur la base de différents critères : pH de la solution en équilibre avec le matériau hydraté inférieur à 11 (figure (ii)), teneur limitée en FS afin de réduire le coût du matériau, les problèmes de mise en œuvre et le retrait endogène, présence de CV pour limiter la demande en eau, réduire la chaleur d'hydratation et améliorer les résistances à long terme, et teneur significative en CEM I pour obtenir des résistances mécaniques élevées.
- **Liant T2 (37,5% CEM I, 32,5% FS et 30% laitier)** issu de l'étude du mélange ternaire (iv) dans lequel le laitier remplace les cendres volantes du ternaire T1 dans le but de comparer l'influence de ces deux composés.
- **Liant T3 (20% CEM I, 32,5% FS et 47,5% laitier)**, extension de la formule T2, dans laquelle la teneur en CEM I est diminuée de 37,5% à 20% pour limiter l'échauffement et la production de portlandite et la teneur en laitier est augmentée pour conserver des résistances mécaniques correctes.

4. COMPOSITIONS DES MATIERES PREMIERES

Le Tableau 2 récapitule les compositions des produits utilisés lors de cette étude.

	CEM I ^a	CEM V ^b	FS ^c	CV ^d	Laitier ^e
CaO	67,41	46,42	0,40	5,52	42,3
SiO ₂	22,84	29,44	95,00	49,48	36,2
Al ₂ O ₃	2,7	11,36	0,60	29,17	11,1
Fe ₂ O ₃	1,84	3,20	< 0,05	6,23	0,97
MgO	0,81	3,02	0,30	2,08	7,6
MnO	non mesuré	0,11	non mesuré	0,08	0,15
Na ₂ O	0,14	0,21	<0,20	0,58	< 0,20
K ₂ O	0,23	1,06	0,29	1,22	0,34
SO ₃	2,23	2,81	< 0,20	0,64	non mesuré
S ²⁻	< 0,01	0,16	< 0,10	non mesuré	0,9
P ₂ O ₅	non mesuré	0,58	non mesuré	0,70	<0,70
TiO ₂	non mesuré	0,64	non mesuré	1,61	0,51
Perte au feu	1,72	1,48	3,10	2,20	< 0,10

Tableau 2 : Compositions (en % massique) des produits utilisés (^aciment Portland CEM I 52,5 PM ES CP2 (Lafarge, Le Teil), ^bCEM V/A 42,5 N CE PM ES CP1 NF (Calcia, Airvault), ^cfumée de silice densifiée ChrysoSilica, ^dcendres volantes (EDF), ^elaitier moulu (Calcia, Ranville)).

5. ETUDE DES PATES DE LIANTS BAS PH

5.1. PH ET TENEUR EN ALCALINS DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE DES LIANTS BAS PH

Des extractions de solution interstitielle sont effectuées aux échéances de 2, 6 et 12 mois sur des pâtes préparées à partir de liants bas pH et des ciments de référence (CEM I et CEM V) en fixant le rapport E/L à 0,5 (Tableau 3).

Liant	CEM I	CEM V	B	T1	T2	T3
pH à 2 mois			12,4	12,4	12,3	12,1
pH à 6 mois	13,2	13,4	12,6	12,2	12,4	12,0
pH à 1 an	13,1	13,3	12,2	11,7	12,2	11,7

Tableau 3 : pH des solutions porales extraites par compression sur pâtes âgées de 2, 6 et 12 mois (cure en sac étanche à 20°C)

Les valeurs du pH de la solution porale de ces liants diminuent avec le temps et sont comprises entre 11,7 et 12,2 après un an d'hydratation. Ces pH sont certes supérieurs à 11 mais restent inférieurs d'une unité au pH d'une solution interstitielle d'un CEM I (13,1) ou d'un CEM V (13,3). Après un an de cure, les pH les plus bas sont obtenus pour le liant T3 qui contient le minimum de clinker (20%) et pour le liant T1. Dans ce dernier cas, l'association d'une pouzzolane à cinétique lente (les cendres volantes) et d'une pouzzolane à cinétique rapide (la fumée de silice) apparaît donc efficace pour l'obtention de faibles pH. Les solutions porales des liants B et T2 présentent les pH les plus élevés (12,2) après un an de cure. La fumée de silice dans le liant B est mal dispersée. En Effet, des observations au MEB révèlent la persistance d'amas de fumée de silice d'une centaine de micromètres, ce qui témoigne d'une mauvaise dispersion de la fumée de silice. Son action bénéfique sur le pH par consommation de la portlandite et diminution du rapport C/S reste limitée. En ce qui concerne le liant T2, l'association de fumée de silice au laitier, composé hydraulique latent, ne semble pas aussi performante pour faire baisser le pH que son association aux cendres volantes, composés pouzzolaniques. L'analyse cationique de ces solutions met en évidence leurs très faibles teneurs en alcalins : $[Na^+] = 3 \text{ à } 5 \text{ mmol/L}$ et $[K^+] = 1 \text{ à } 3 \text{ mmol/L}$. Ces concentrations sont de 20 à 200 plus faibles que celles d'un ciment Portland peu dosé en alcalins et engendrent une forte diminution de pH.

5.2. EVOLUTION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE DANS LES LIANTS BAS PH

L'évolution de la teneur en portlandite pendant un an est déterminée par analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique sur des échantillons conservés en sac étanche à température ambiante (Figure 2). Les analyses sont effectuées sur des poudres tamisées à 80 μm .

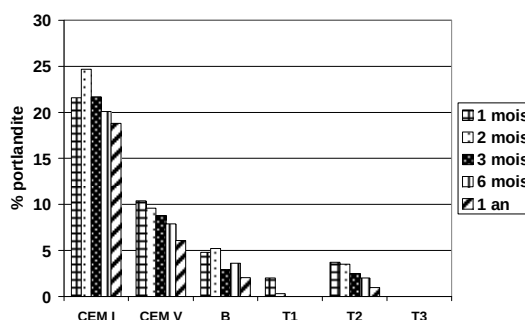


Figure 2 : Evolution de la teneur en portlandite dans les différents liants étudiés.

La pâte de CEM I contient naturellement la plus grande quantité de portlandite. La pâte de CEM V, qui ne comporte initialement que 55% de clinker, contient moins de portlandite que celle de CEM I. Cependant elle en contient plus que celle élaborée avec le liant binaire B dont la teneur initiale en clinker est pourtant plus élevée (60%). Ceci s'explique par le fait que le liant B possède une pouzzolane à forte réactivité, la fumée de silice. La pâte de T3, la plus pauvre en clinker (20%) ne contient pas de portlandite. La comparaison des pâtes T1 et T2 renseigne sur l'action des cendres volantes par rapport au laitier. Le ternaire comportant des cendres volantes, composés pouzzolaniques, est plus efficace pour consommer la portlandite que celui comportant du laitier, composé hydraulique latent. Ces résultats sont en accord avec ceux de Taylor (Taylor, 1985). Cet auteur montre en effet qu'à taux d'incorporation identiques, les liants avec laitier contiennent plus de portlandite que les liants avec cendres volantes. Pour tous les liants contenant des pouzzolanes (CEM V, B, T1, T2 et T3), la quantité de portlandite diminue au cours du temps.

5.3. COMPARAISON DES RAPPORTS C/S DES C-S-H DES LIANTS B, T1, T3 ET DU CIMENT CEM I

Trois pâtes préparées à partir des liants B, T1 et T3 ainsi qu'un témoin à base de ciment Portland (conservés en sac étanche à température ambiante) sont analysés par EDS à l'âge de 6 mois. Les pointés sont effectués sur les C-S-H. L'échantillon B est caractérisé par un rapport C/S plus faible ($1,7 \leq C/S \leq 2$) que la pâte de CEM I ($2 \leq C/S \leq 2,5$, ce qui correspond probablement aux C-S-H en mélange sub-micronique avec de la portlandite) (Figure 3). Les C-S-H dans la pâte de liant B sont donc enrichis en silice. Les analyses effectuées sur les liants ternaires T1 et T3 sont beaucoup plus dispersées. Ils présentent des rapports Si/Ca et Al/Ca plus élevés que dans les deux cas précédents, ce qui résulte de leur teneur accrue en silice et alumine.

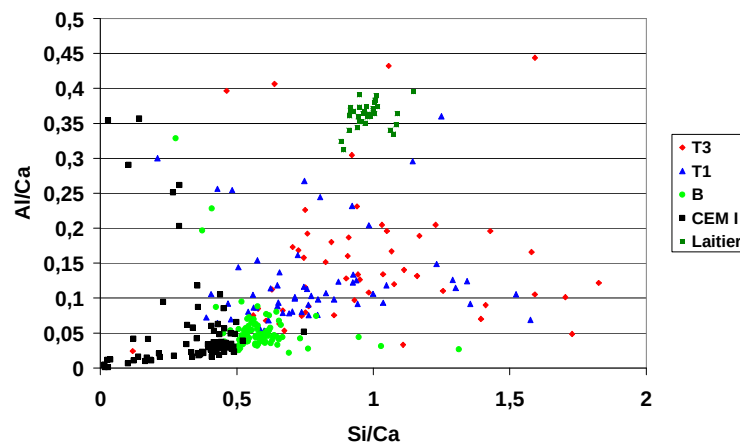


Figure 3 : Microanalyses des pâtes de ciment Portland et bas pH ainsi que du laitier.

5.4. LES SUSPENSIONS CIMENTAIRES

Des mesures de pH sont réalisées sur des suspensions cimentaires préparées en mélangeant des échantillons broyés de pâtes (âgées de 6 et 12 mois) avec de l'eau pure (volume d'eau / masse de solide = 9 mL/g). Les suspensions sont agitées pendant 24 h. Il apparaît que les pH mesurés pour les solutions interstitielles et pour les suspensions cimentaires sont très similaires pour les liants bas pH (Tableau 4).

pH	Solution interstitielle (6 mois)	Suspension cimentaire (6 mois)	Solution interstitielle (1 an)	Suspension cimentaire (1 an)
CEM I	13,2	12,6	13,1	12,6
CEM V	13,4	12,6	13,3	12,4
B	12,6	12,5	12,2	12,4
T1	12,2	12,2	11,7	11,7
T2	12,4	12,4	12,2	12,2
T3	12,0	12,0	11,7	11,8

Tableau 4 : Mesure du pH des solutions interstitielles extraites et des suspensions cimentaires.

En effet, les solutions interstitielles des liants bas pH présentent des teneurs très faibles en alcalins (cf. 5.1) et leur contribution au contrôle du pH reste par conséquent très faible, c'est l'équilibre de dissolution des C-S-H qui gouverne le pH comme le montre la Figure 4. Les concentrations en calcium des solutions porales des liants bas pH aux différentes échéances sont en effet en bon accord avec la courbe d'équilibre des C-S-H purs en solution. La dilution réalisée suite à la mise en suspension reste insuffisante pour désaturer la solution par rapport aux C-S-H et c'est toujours le même équilibre qui gouverne la chimie de la solution.

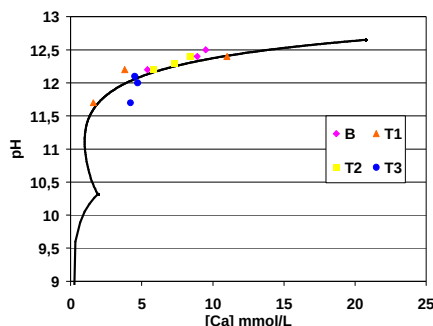


Figure 4 : Modélisation de la courbe d'équilibre des C-S-H purs à 20°C selon Nonat (à partir des données thermodynamiques de Barbarulo (Barbarulo, 2002)) et données relatives aux solutions interstitielles des pâtes de liants bas pH âgées de 2, 6 et 12 mois.

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'ajout de pouzzolanes diminue le pH de la solution interstitielle des liants bas pH. Ce sont les ternaires T1 (37,5% CEM I, 32,5% FS, 30% CV) et T3 (20% CEM I, 32,5% FS, 47,5% laitier) qui présentent les plus faibles pH (11,7). Cette diminution de pH est due i) à la faible teneur en alcalins (n'excédant pas 10 mmol/L) dans la solution porale, ii) à la diminution (B, T2) ou à la disparition (T1, T3) de la portlandite et iii) à des rapports C/S dans les C-S-H plus faibles que dans les ciments classiques.

La chimie de la solution interstitielle des liants bas pH est contrôlée par l'équilibre de dissolution des C-S-H. A partir de ce résultat, une méthode simplifiée par réalisation d'une suspension peut être proposée pour estimer le pH de la solution interstitielle de ces matériaux. Ce protocole présente

l'avantage d'une grande simplicité de mise en œuvre par rapport à l'extraction de solution interstitielle.

Des essais vont être engagés afin de préciser l'action de la fumée de silice et/ou des C-S-H sur la rétention des alcalins (formation d'un gel silico-alcalin ? Sorption à la surface des C-S-H par l'intermédiaire de groupes silanols ?).

7. BIBLIOGRAPHIE

- Atkinson A. (1985) "The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal", AERE R – 11777
- Barbarulo R. (2002), « Comportement des matériaux cimentaires: action des sulfates et de la température », Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, Université de Laval, Québec
- Cau-dit-Coumes C., Courtois S., Nectoux D., Leclercq S., Bourbon X. (2006), "Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories", *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p 2152-2163
- Kantro D.L., Brunauer S., Weise C.H. (1959), *Journal of Colloid Science*, vol. 14, p. 363
- Long J.V.P., Mc Connel J.D.C. (1959), *Mineral Magazine*, vol. 32, p.117
- Taylor H.F.W., Mohan K., Moir G.K. (1985) "Analytical study of pure and extended Portland cement pastes. II. Fly ash- and slag-cement pastes" *Journal American Ceramic Society*, p 685-690